

ZnO-石墨烯-TPU/PLA复合材料的制备及吸波性能

吴海华 傅文鑫 刘少康 晁彬 鲍云天

Study on preparation and absorption properties of ZnO-graphene-TPU/PLA composites

WU Haihua, FU Wenxin, LIU Shaokang, CHAO Bin, BAO Yuntian

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230627.003>

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>

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>

新型碳基磁性复合吸波材料的研究进展

Research progress of new carbon based magnetic composite electromagnetic waveabsorbing materials

复合材料学报. 2020, 37(12): 3004–3016 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200825.002>

纳米ZnO-氧化石墨烯及ZnO-氧化石墨烯/水性聚氨酯复合涂层的抗菌性能

Antibacterial properties of nano ZnO-graphene oxide and ZnO-graphene oxide/waterborne polyurethane composite coating

复合材料学报. 2018, 35(7): 1930–1938 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171013.002>

石墨烯桥联的ZnO/Ag₃PO₄复合材料的制备及其对环丙沙星的降解性能

Preparation of graphene bridged ZnO/Ag₃PO₄ composite and its degradation performance for ciprofloxacin

复合材料学报. 2021, 38(7): 2254–2264 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200909.001>

环氧化天然橡胶改性石墨烯-炭黑/天然橡胶复合材料的制备及性能

Preparation and properties of epoxidized natural rubber modified graphene-carbon black/natural rubber composites

复合材料学报. 2020, 37(7): 1667–1674 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191125.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230627.003

ZnO-石墨烯-TPU/PLA 复合材料的制备及吸波性能



分享本文

吴海华^{1,2}, 傅文鑫^{1,2}, 刘少康^{1,2}, 晁彬^{1,2}, 鲍云天^{1,2}

(1. 三峡大学 机械与动力学院, 宜昌 443002; 2. 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)

摘要: 开发轻质、高效的吸波复合材料是解决电磁污染问题的重要途径之一。本文采用两步法制备 ZnO-石墨烯-热塑性聚氨酯弹性体橡胶 (TPU)/聚乳酸 (PLA) 吸波复合材料, 通过 XRD、拉曼光谱、SEM 和矢量网络分析仪分别对复合材料的物相结构、微观形貌和电磁特性进行表征, 并研究不同 ZnO/石墨烯吸波剂组合对复合材料吸波性能的影响, 揭示 ZnO 和石墨烯协同吸波机制。研究表明: 随着 ZnO 含量的增加, 吸波效果先增强后减弱。适量的 ZnO 分散在基体中, 使复合材料的缺陷程度增加, 这丰富了异质界面, 增强了界面极化和偶极极化, 进而改善了复合材料的吸波性能。当 ZnO 添加量仅为 2wt% 时吸波效果最佳, 在 5.6 mm 厚度下, 其最小反射损耗为 -49.2 dB, 有效吸收带宽为 2.0 GHz。优异的吸波效果源于良好的阻抗匹配和界面极化损耗、偶极极化损耗、电导损耗之间的协同作用。此外相比化学法制备的吸波材料, ZnO-石墨烯-TPU/PLA 复合材料的制备过程简单环保, 吸波剂组分可调, 轻质高效可规模化生产, 有望用于复杂吸波结构制造。

关键词: 复合材料; 石墨烯; ZnO; 吸波性能; 阻抗匹配

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)03-1316-11

Study on preparation and absorption properties of ZnO-graphene-TPU/PLA composites

WU Haihua^{1,2}, FU Wenxin^{1,2}, LIU Shaokang^{1,2}, CHAO Bin^{1,2}, BAO Yuntian^{1,2}

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

Abstract: Developing light-weight and high-efficiency absorbing composite materials is one of the important ways to solve the electromagnetic pollution. In this paper, ZnO-graphene (GR)/polylactic acid (PLA)/thermoplastic polyurethane (TPU) composite materials were prepared by a two-step method and the phase structure, micro-morphology and electromagnetic characteristics of the composite were characterized by XRD, Raman spectroscopy, SEM and vector network analyzer. The effects of different combinations of ZnO/GR on the microwave absorbing properties of the composites were studied, and the synergistic mechanism was revealed. The results show that with the increase of the content of ZnO, the microwave absorbing effect increases at first and then decreases. Proper amount of ZnO dispersed in the matrix increases the defects of the composites enriching the heterogeneous interface, enhancing the interface polarization and dipolarization, and improving the microwave absorbing properties of the composites. When the content of ZnO is 2wt%, at 5.6 mm thickness, the minimum reflection loss is -49.2 dB and the effective absorption bandwidth is 2.0 GHz meaning the best absorption efficiency. The excellent absorbing effect is attributed to the good impedance matching and the synergy among the interface polarization loss, the

收稿日期: 2023-04-27; 修回日期: 2023-05-24; 录用日期: 2023-06-11; 网络首发时间: 2023-06-28 15:25:23

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230627.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (51575313)

National Natural Science Foundation of China (51575313)

通信作者: 吴海华, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为 3D 打印吸波材料及其工程应用技术 E-mail: wuhaihua@ctgu.edu.cn

引用格式: 吴海华, 傅文鑫, 刘少康, 等. ZnO-石墨烯-TPU/PLA 复合材料的制备及吸波性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(3): 1316-1326.

WU Haihua, FU Wenxin, LIU Shaokang, et al. Study on preparation and absorption properties of ZnO-graphene-TPU/PLA composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(3): 1316-1326(in Chinese).

dipolarization loss and the conductivity loss. In addition, the preparation process of ZnO-GR/PLA/TPU composite is simple and environment-friendly, and the component of absorbing agent can be adjusted which is expected to be used in the manufacturing of complex absorption structures.

Keywords: composites; graphene; ZnO; electromagnetic wave absorbing properties; impedance matching

石墨烯 (GR), 因其低密度、高比表面积、强介电损耗和高电导率, 作为高性能电磁波衰减材料已成为研究热点^[1-3]。此外, 为了解决单一石墨烯材料的界面阻抗失配问题, 引入其他材料是增强其吸波性能必要的解决方案^[4-5]。例如, Qu 等^[6]开发了一种将中空 Fe₃O₄-Fe 纳米颗粒锚定在石墨烯片上的复合材料, 当复合材料在石蜡基质中的添加量为 18wt% 时, 在厚度为 2.0~5.0 mm 时最小反射损耗可达到 -30 dB; Wang 等^[7]采用喷雾干燥技术结合溶剂热法合成了 CoFe₂O₄@GR 复合材料, 在填充量为 45wt% 时, 其最小反射损耗为 -42.0 dB, 最大吸收带宽为 4.59 GHz; Yin 等^[8]采用一步水热法制备了 Ni_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄/GR 复合材料, 在填充量为 50wt% 时, 其最小反射损耗为 -30.92 dB, 最大吸收带宽为 1.19 GHz。上述方法虽改善了石墨烯的阻抗匹配, 提高了吸波性能, 但较高的填料比增加了复合材料的密度。

目前, 大多数研究将磁性材料与石墨烯结合起来, 以获得优异的微波吸收性能。然而, 多数磁性材料表现出相当低的磁导率, 在微波的频率范围内几乎没有变化, 这很难改善^[9]。相比之下, 介电掺杂体的引入同样可以丰富损耗机制, 优化复合材料的衰减能力, 并且密度普遍低于磁性掺杂体。通过复合材料结构设计、介电常数调控等手段、这类复合材料也能够一定程度上规避阻抗不匹配的问题^[10-11]。介电型石墨烯吸波复合材料有可能以较低的材料密度在较宽频带上实现高效吸收。因此, 研究介电型石墨烯吸波复合材料有着重要意义^[12]。

氧化锌 (ZnO) 作为宽禁带半导体在光学、光电子、催化和传感器中有着广泛的应用, 由于其存在介电损耗、质量轻和合成成本低, 它也是微波吸收的理想候选材料^[13-15]。例如, Feng 等^[9]采用原位晶化法, 制备了还原氧化石墨烯 (RGO)/ZnO 复合材料。在 4.5 mm 厚度下有最小反射损耗为 -77.5 dB, 有效吸收带宽为 6.9 GHz。熊自明等^[16]采用感应加热的方式成功获得四面体针状 ZnO, 并通过水热法制备了不同比例的 ZnO@RGO 复合材料。研究表明当 RGO : ZnO 质量比为 1 : 3 时的 ZnO@RGO, 在 3 mm 厚度下有最小反射损耗为 -44.5 dB, 有效吸收带宽可达 3.8 GHz。Wang 等^[17]

以碳球为模板制备了 ZnO 空心球, 后采用溶剂热法和退火处理合成了 ZnO/ZnCo₂O₄ 复合材料。当 ZnO 空心球加入 2 mg 时, 复合材料表现出最佳的吸收性能。匹配厚度为 1.99 mm 最小反射损耗为 -55.42 dB, 最大有效吸收带宽也可达到 7.44 GHz, 匹配厚度为 2.4 mm。遗憾的是, 以上 ZnO 复合材料大多采用化学方法制备, 存在工序复杂、材料无法成型等问题。

聚乳酸 (Polylactic acid, PLA) 是一种可降解高分子聚合物, 复介电常数在 2~18 GHz 范围内, 实部约为 3, 虚部约 0.1~0.2, 可以很好地满足与自由空间的阻抗匹配, 利于电磁波进入材料内部^[18]。并且将石墨烯和其他吸波材料与 PLA 熔融共混可制备用于熔融沉积成形 (FDM) 的高性能吸波复合材料^[19-20]。本文以 PLA 为基体, 以 ZnO 和石墨烯为填料, 热塑性聚氨酯弹性体橡胶 (Thermoplastic polyurethane, TPU) 作增韧剂^[21], 通过球磨和熔融挤出两步法制备可作为 FDM 线材的 ZnO-石墨烯-TPU/PLA 复合材料, 并研究 ZnO 含量对复合材料微观形貌、电磁参数和吸波性能的影响, 探索复合材料的电磁损耗机制。ZnO-石墨烯-TPU/PLA 复合材料制备过程简单环保, 且吸波剂填充量较低, 符合吸波材料轻质的原则, 同时可利用 FDM 技术打印结构复杂的吸波器件, 在电磁吸波材料的应用中有着良好的前景。

1 实验方法与表征

1.1 原材料

聚乳酸 (PLA), 购自美国 Nature Words 公司, 牌号 4032D, 平均粒径 62 μm, 熔点 114℃。热塑性聚氨酯弹性体橡胶 (TPU), 购自德国 Bayer 公司, 牌号 5377A, 平均粒径 114 μm, 熔点 50~90℃。石墨烯 (GR), 购自宜昌新成石墨有限公司, 形貌及结构见图 1(a), 比表面积 620.24 m²/g^[19]。氧化锌 (ZnO), 购自河北巨力金属有限公司, 形貌为短棒状, 见图 1(b)。

1.2 同轴环测试样品的 3D 打印制备

由于石墨烯含量低时, 复合线材吸波剂较少, 故吸波效果不佳。当石墨烯含量为 6wt% 及以上时复合线材成型困难, 于是选择石墨烯添加量为

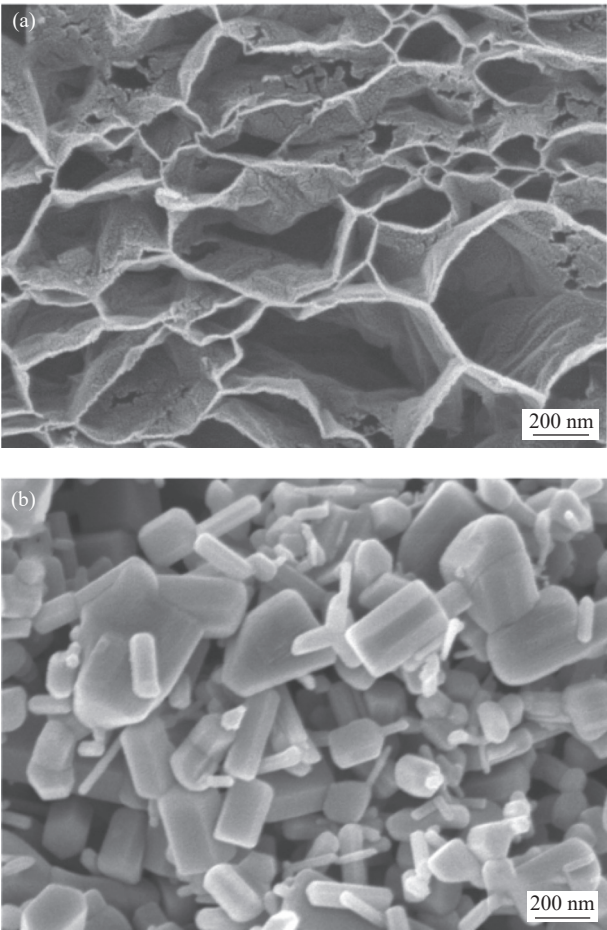


图1 石墨烯 (GR) (a) 和 ZnO (b) 的 SEM 图像
Fig. 1 SEM images of graphene (GR) (a) and ZnO (b)

5wt%。首先，将 PLA、TPU 和 ZnO 粉末置于 BPG-43BG 型电热恒温鼓风干燥箱 (广州比朗仪器有限公司) 中 60℃ 干燥 12 h，然后按表 1 的质量比称量各粉末后装入球磨罐中，其中 PLA : TPU 质量比为 9 : 1，并保证 ZnO₂ 磨球的质量与复合粉末的总质量相同，再用卧式行星球磨机 (南京南大仪器有限公司) 球磨混合得到不同 ZnO 含量的 ZnO-石墨烯-TPU/PLA 复合粉末，其中球磨转速为 350 r/min，球磨时间 4 h。

表 1 ZnO-GR-热塑性聚氨酯弹性体橡胶 (TPU)/聚乳酸 (PLA) 复合材料成分
Table 1 Ingredients of ZnO-GR-thermoplastic polyurethane (TPU)/polylactic acid (PLA) composites

Sample	Mass fraction/wt%			
	ZnO	GR	PLA	TPU
ZN0	0	5	85.5	9.5
ZN2	2	5	83.7	9.3
ZN4	4	5	81.9	9.1
ZN6	6	5	80.1	8.9
ZN8	8	5	78.3	8.7

采用 SHSJ-25 型单螺杆挤出机 (东莞市松湖机械股份有限公司) 把以上复合粉末熔融挤出成直径 (1.75±0.05) mm 的 3D 打印耗材，如图 2(a) 所示。其中挤出机的参数设置为螺杆一段、螺杆二段和喷嘴的温度分别为 150℃、155℃、160℃，冷却水温度为 40℃。

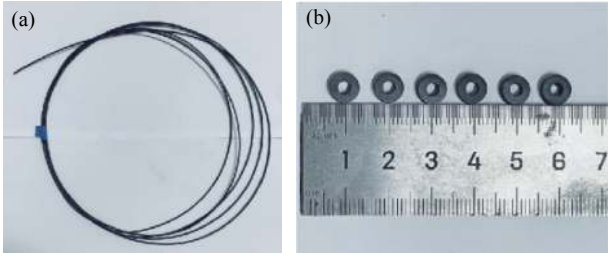


图 2 (a) ZnO-GR-TPU/PLA 复合线材; (b) 同轴环
Fig. 2 (a) ZnO-GR-TPU/PLA composite filaments; (b) Coaxial rings

最后，使用 prusa_mk3s 3D 打印机，将复合线材打印成外径 7.00 mm、内径 3.04 mm、高度 2.50 mm 的同轴环，如图 2(b) 所示，采用同轴法测试复合材料的电磁参数。FDM 主要参数设置为：打印温度 190℃、热床温度 70℃、打印层高 0.1 mm、填充密度 100%、打印速度 25 mm/s。

1.3 复合材料性能测试与表征

采用 JSM-7500F 型扫描电子显微镜 (日本电子公司) 对原材料粉末及复合粉末的微观形貌特征进行观察。采用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司，Cu 靶 K_α 辐射源，波长 λ=0.15418 nm) 分析复合材料物相组成和晶体结构。采用 Thermo Scientific DXR 型激光共聚焦拉曼光谱仪 (美国赛默飞世尔科技公司) 测试复合材料的石墨化程度。采用 R&SZNA 型矢量网络分析仪 (罗德与施瓦茨公司) 测试复合材料同轴环在 2~18 GHz 范围内的电磁参数，并利用传输线理论计算不同厚度下复合材料的反射损耗。

2 结果与讨论

2.1 ZnO-GR-TPU/PLA 复合材料的物相结构和微观形貌

图 3(a) 为 ZnO-GR-TPU/PLA 复合材料的 XRD 图谱。可知，在 2θ=19.56°和 22.60°分别对应 PLA 的衍射峰^[19]。在 25.98°附近可以观察到微弱的石墨烯衍射峰^[20]，而在 31.72°、34.46°、36.28°、47.56°、56.62°、62.88°、66.40°分别归属于 ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200) 晶面^[9]。从图中可明显地看出随着 ZnO 质量比的

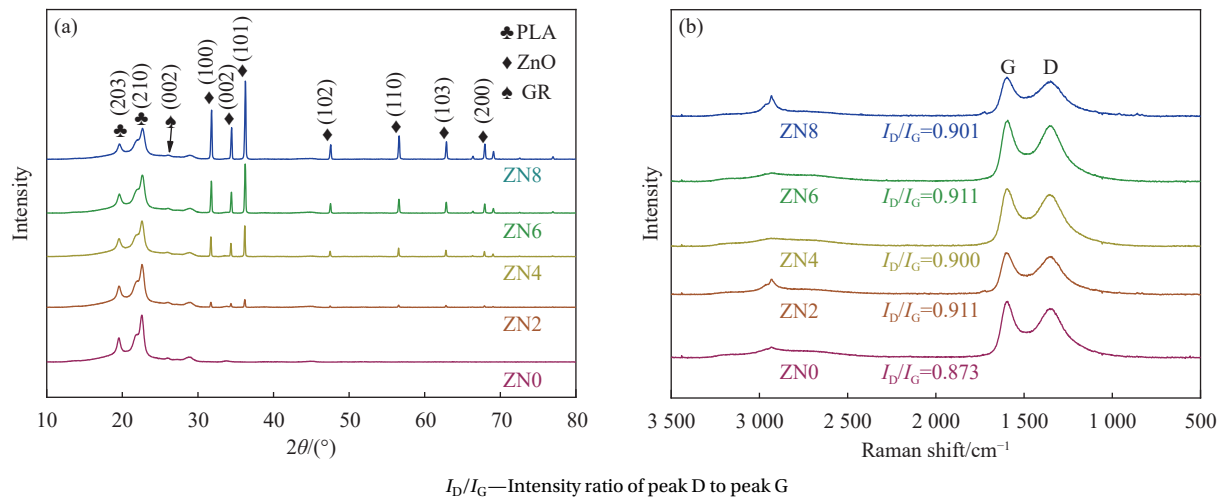


图3 ZnO-GR-TPU/PLA 复合材料 XRD 图谱 (a) 和拉曼光谱 (b)

Fig. 3 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of the ZnO-GR-TPU/PLA composites

增加,其特征峰逐渐增强。

图 3(b) 为 ZnO-GR-TPU/PLA 复合材料的拉曼光谱, 1 354 cm⁻¹ 处有明显的峰值, 称为 D 带, 归因于石墨烯的局部缺陷。而峰值在 1 592 cm⁻¹ 处的称为 G 带, 源于 sp² 碳原子的面内振动。D 带和 G 带的强度之比 (I_D/I_G) 是碳材料中无序程度和平均尺寸的度量^[9, 19]。样品 ZN0 的 $I_D/I_G=0.873$, 而 ZN2~ZN8 的 I_D/I_G 值分别为 0.911、0.900、0.911、0.901, 均高于 0.900, 这表明与未添加 ZnO 的值相比, 复合材料中的缺陷程度增加。这可能是由于 ZnO 纳米粉末和石墨烯之间的界面相互作用^[9],

ZnO 和石墨烯在混合过程中, 石墨烯结构中存在的镶嵌、空位、错位、杂质等结构缺陷在复合过程中被 ZnO 所填充、替代, 使原有缺陷变得更复杂。

图 4 是不同含量的 ZnO-GR-TPU/PLA 复合粉末的 SEM 图像, 如图 4(a) 所示, 在未添加 ZnO 时可以看到石墨烯片层结构, 石墨烯相互接触形成连续的导电网络, 会导致阻抗失配。图 4(b) 中 ZnO 存在于石墨烯之间的缝隙中, 两者互不相容, 这增加了异质界面, 增强了界面极化效应。而从图 4(c)~4(e) 中可以看到随着 ZnO 质量比的增加, 其分布密度越来越高, 但其颗粒分明无团聚现象。

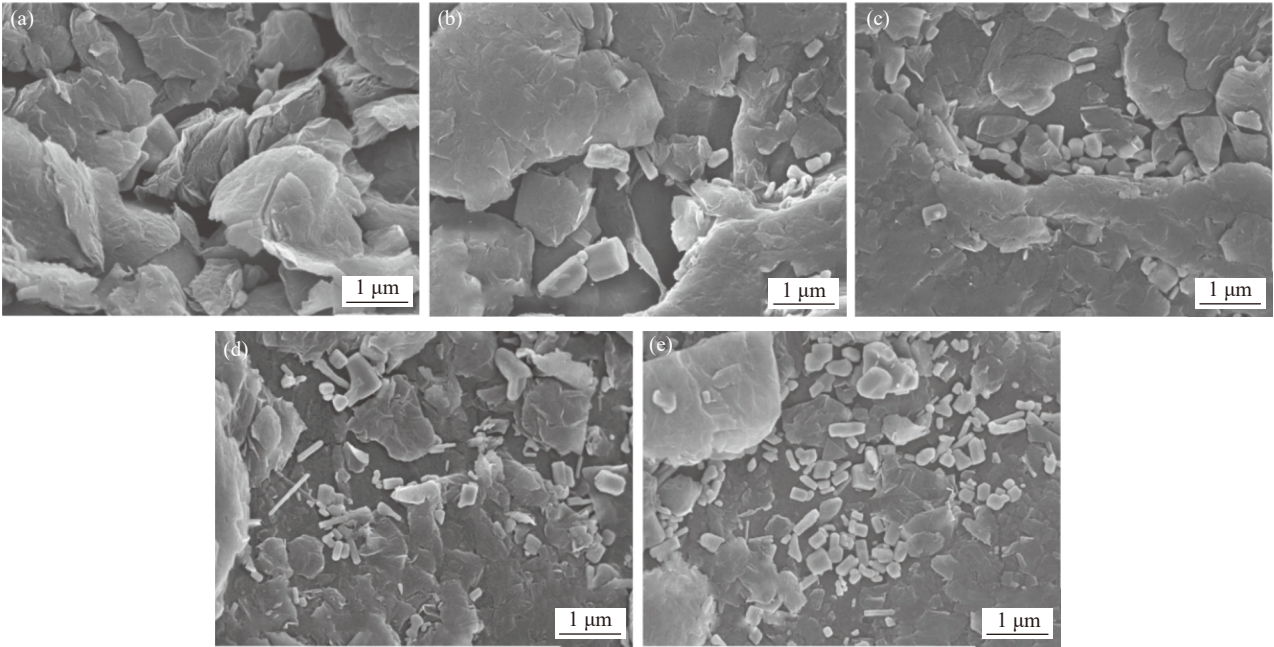


图4 ZnO-GR-TPU/PLA 复合粉末的 SEM 图像: (a) ZN0; (b) ZN2; (c) ZN4; (d) ZN6; (e) ZN8

Fig. 4 SEM images of ZnO-GR-TPU/PLA composite powder: (a) ZN0; (b) ZN2; (c) ZN4; (d) ZN6; (e) ZN8

2.2 ZnO-GR-TPU/PLA 复合材料的电磁参数与电磁损耗机制

考虑到所制备材料的非磁性特点，在 2~18 GHz 的范围内测量了不同组分复合材料的复介电常数 ($\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$)，如图 5 所示。通常，复介电常数实部 (ϵ') 代表材料对微波能量的存储能力，而虚部 (ϵ'') 表征微波能量的耗散能力^[22]。对于未添加 ZnO 的材料 (ZN0)，在 2~18 GHz 下， ϵ' 和 ϵ'' 的值分别在 4.50~5.54 和 0.42~0.75 的范围内。由于介电常数虚部非常低，耗散能力较低。从图 5(a) 中可以很明显地看到，样品 ZN2~ZN8 的复合材料介电常数实部最大值都高于 ZN0，在 6.42~7.26 的小范围内变动，整体上也均高于 ZN0。这是由于 ZnO 存在于有

较高电导率的石墨烯之间，异质界面形成了 GR-ZnO-GR 的局部电容器，增强了复合材料的储存电荷的能力^[23-26]。在复介电常数虚部中样品 ZN2~ZN8 的值也都高于 ZN0，且 ZN2 的虚部最高，说明 ZnO 的加入改善了石墨烯的电磁波耗散能力，其中 ZN2 的效果最好。一般来说复合材料在千兆赫频率范围内的介电常数在很大程度上取决于界面极化和固有的偶极极化，随着频率的增加，位移电流的产生明显滞后于积累电势，因此，可以看到所有样品的复介电常数实部和虚部有随着频率增加而降低的趋势^[27]。复合材料的介电损耗正切角 ($\tan\delta_e = \epsilon''/\epsilon'$) 随频率的变化趋势与复介电常数的虚部基本相同，表现出些许波动，这表明了极化行为的存在^[20]。

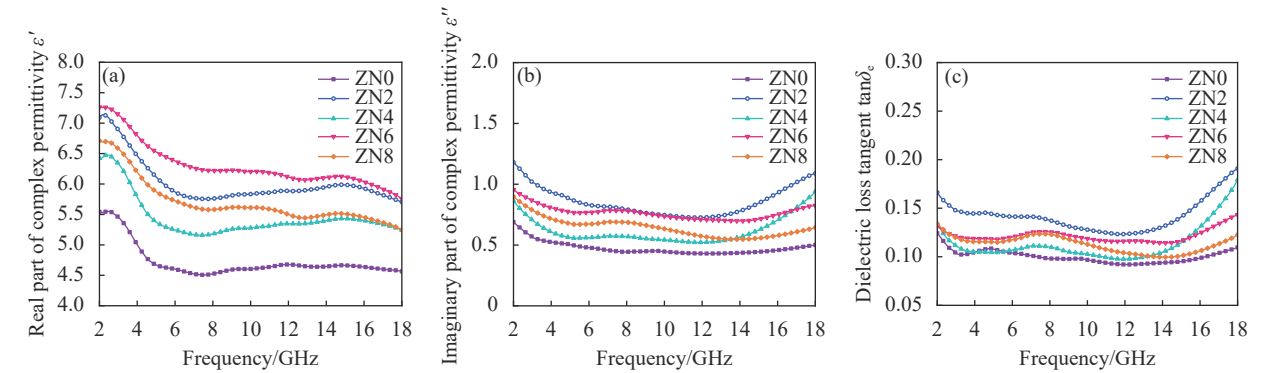


图5 ZnO-GR-TPU/PLA 复合材料的电磁参数: (a) 复介电常数实部 ϵ' ; (b) 复介电常数虚部 ϵ'' ; (c) 介电损耗角正切 $\tan\delta_e$

Fig. 5 Electromagnetic parameters of ZnO-GR-TPU/PLA composites: (a) Real part of complex permittivity ϵ' ; (b) Imaginary part of complex permittivity ϵ'' ; (c) Dielectric loss tangent $\tan\delta_e$

通常，介电损耗源于电导损耗、界面极化、缺陷诱导极化、偶极/分子极化、电子极化、离子极化和原子极化。一般通过材料的电导率、偶极子、界面和缺陷程度来决定电磁波吸收性能，以调节电导损耗、偶极极化、界面极化和缺陷诱导极化强度^[28]。而离子极化、原子极化和电子极化这 3 种机制不适用于通常研究的 2~18 GHz 范围，具体来说，它们发生的频率范围在 $10^3\sim10^6$ GHz，位于红外区域和紫外线区域之间，在该频率下对电磁波损耗的贡献可以忽略不计^[29-30]。因此，电导损耗、偶极极化、界面极化和缺陷诱导极化是千兆赫兹电磁波损耗的主要贡献源。界面极化效应已广泛应用于增强介电损耗能力，从而促进电磁波损耗，界面极化效应也称为 Maxwell-Wagner-Sillars 效应 (MWS)。偶极极化是指极性或非极性分子中的偶极子在改变电磁场下的运动。

偶极极化损耗与界面极化损耗是介电损耗的

重要组成部分，可以用 Cole-Cole 曲线图来分析极化损耗的作用^[27]。

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \tag{1}$$

式中： ϵ_s 为静态介电常数； ϵ_∞ 为高频介电常数。这个方程的半圆称为 Cole-Cole 半圆^[31]，每个 Cole-Cole 半圆都代表一个极化弛豫过程。如图 6 所示，添加 ZnO 后的复合材料可以观察到更多的 Cole 半圆。由图 3(b) 的拉曼光谱可知 ZN2~ZN8 对比 ZN0 的缺陷程度有所增加，并且 ZnO 中的氧空位作为极化中心并诱导偶极极化，随着 ZnO 的加入，偶极极化得以增强^[32]。另外，ZnO 和石墨烯构成的异质界面在交变电场中正电荷和负电荷在异质结构界面上积聚，导致电荷密度发生变化从而产生界面极化^[33]。

电导损耗在电磁波衰减过程也有重要作用，电导损耗来自于石墨烯所构成的导电网络，由图 6

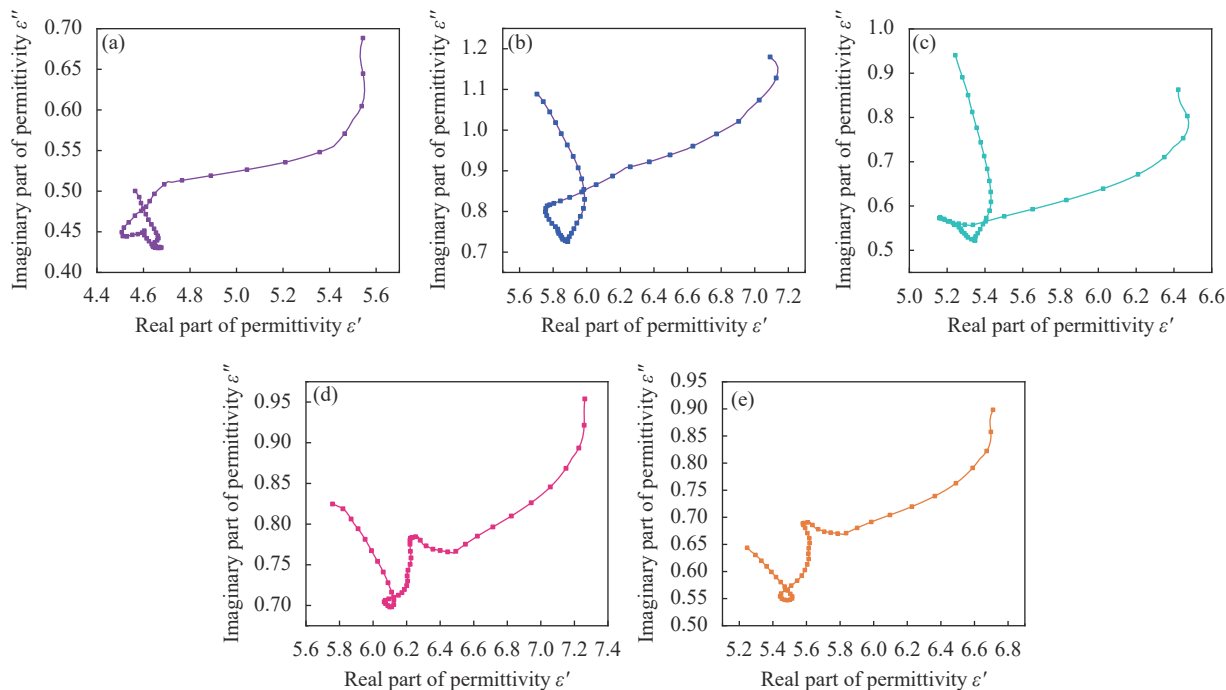


图6 ZnO-GR-TPU/PLA 复合材料的 Cole-Cole 曲线: (a) ZN0; (b) ZN2; (c) ZN4; (d) ZN6; (e) ZN8

Fig. 6 Cole-Cole curves of ZnO-GR-TPU/PLA composites: (a) ZN0; (b) ZN2; (c) ZN4; (d) ZN6; (e) ZN8

可知样品 ZN0~ZN8 的 Cole-Cole 曲线图末端都存在线性小尾巴 (有小尾巴说明有电导损耗), 可知复合材料的都有电导损耗^[34]。值得注意的是样品 ZN2 和 ZN4 的末端同时存在 Cole-Cole 半圆, 表明了极化损耗和电导损耗协同作用, 增强了复合材料的吸波性能, 且样品 ZN2 的 Cole-Cole 半圆和线性小尾巴重合度更高, 吸波效果可能强于 ZN4。

2.3 复合材料的阻抗匹配和微波吸收

一般来说, 一种优秀的吸波材料应该同时具有适度的阻抗匹配和良好的耗散能力, 而不仅仅是单方面的优越性能^[35]。衰减常数 α 是用来表征吸波材料的电磁能量衰减能力, 样品的衰减常数可以用下式计算^[36]:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{c} \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)(\mu'^2 + \mu''^2)}} \tag{2}$$

式中: μ' 为复磁导率实部; μ'' 为复磁导率虚部; f 为频率; c 为光速。图 7(a) 展示了复合材料衰减常数与频率的关系, 引入 ZnO 后复合材料的衰减能力普遍得到了改善, 其中 ZN2 的衰减能力最强。德尔塔函数法^[37] 通常用于表征阻抗匹配 (值越小, 阻抗匹配越好^[38])。其计算公式如下, 结果如图 7(b)~7(f) 所示, 总体而言, ZN0 具有最差的阻抗匹配 (更多虚线外的区域), ZN2 具有更好的阻

抗匹配 (更多虚线内的区域), 良好的阻抗匹配仅集中在频率较高的部分。

$$K = \frac{4\pi \sqrt{\mu'\epsilon'} \sin[(\delta_e + \delta_m)/2]}{c \cos\delta_e \cos\delta_m} \tag{3}$$

$$M = \frac{4\mu'\epsilon' \cos\delta_e \cos\delta_m}{(\mu' \cos\delta_e - \epsilon' \cos\delta_m)^2 + \tan^2[(\delta_m - \delta_e)/2](\mu' \cos\delta_e + \epsilon' \cos\delta_m)^2} \tag{4}$$

$$\Delta = |\sinh^2(Kfd) - M| \tag{5}$$

式中: δ_e 为介电损耗角; δ_m 为磁损耗角; d 为匹配厚度; Δ 为德尔塔函数。

根据经典的传输线理论, RL 值用来反映吸波材料的电磁波吸收性能, $RL < -10$ dB 的频段称为有效吸收带宽。在一定的厚度和频率下, RL 值可由相对复介电常数 ($\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$) 和复磁导率 ($\mu = \mu' - j\mu''$) 计算得出^[39-40]。

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi fd}{c} \right) \sqrt{\mu\epsilon} \right] \tag{6}$$

$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \tag{7}$$

式中: Z_{in} 表示吸波材料的输入阻抗; Z_0 为自由空间的阻抗; ϵ 和 μ 分别代表复介电常数和复磁导率; d 为吸收层厚度。图 8 展示的是各样品在不同厚度

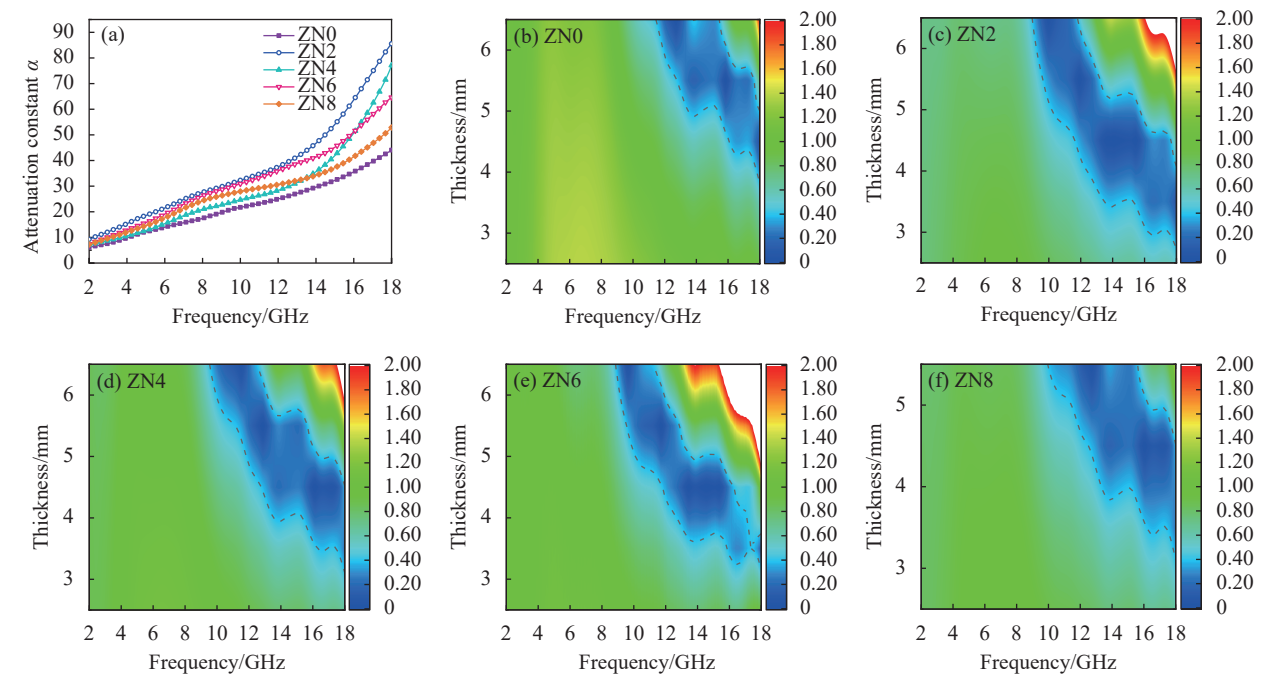
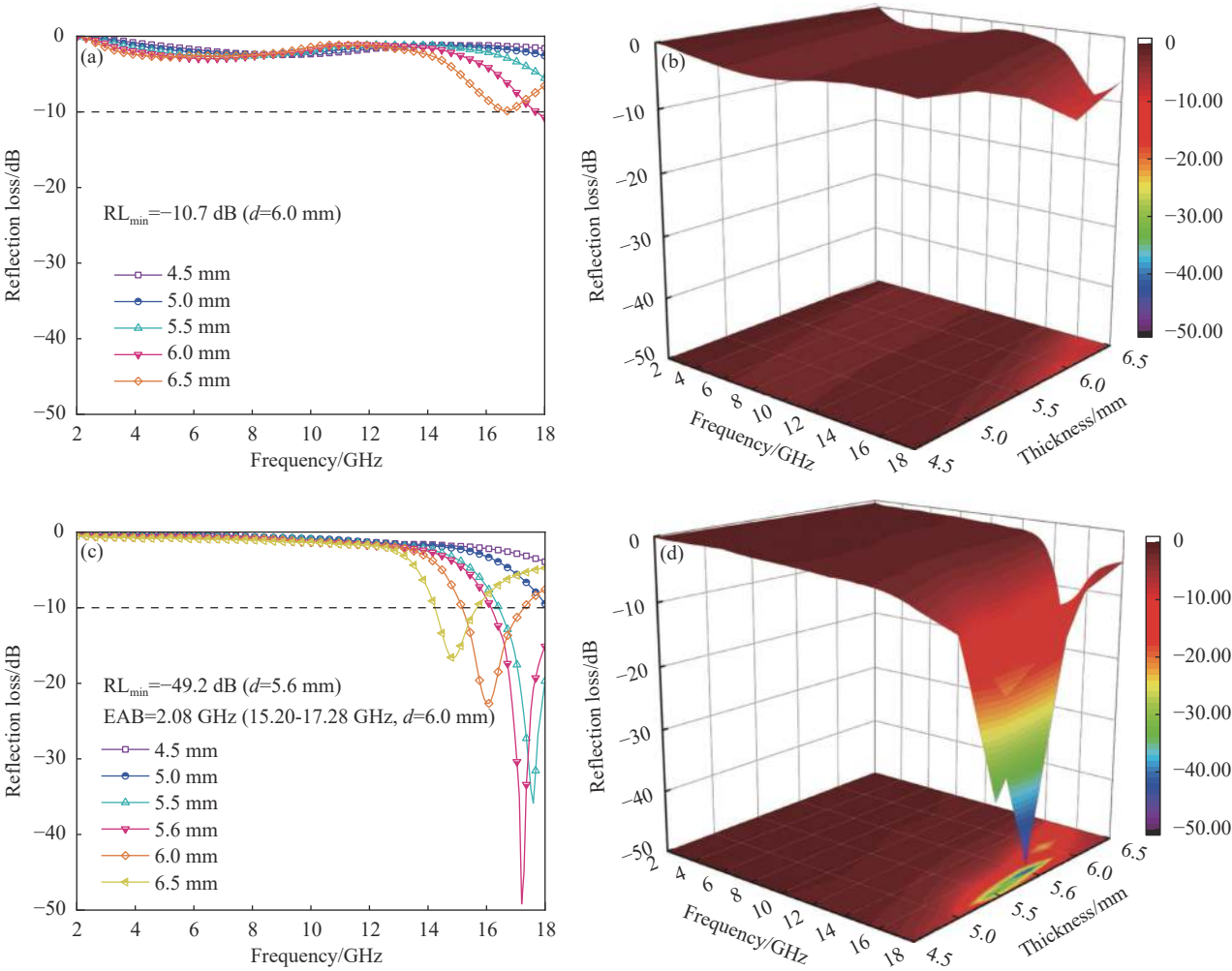


图 7 ZnO-GR-TPU/PLA 复合材料的衰减常数及阻抗匹配

Fig. 7 Attenuation constant and impedance matching of ZnO-GR-TPU/PLA composites



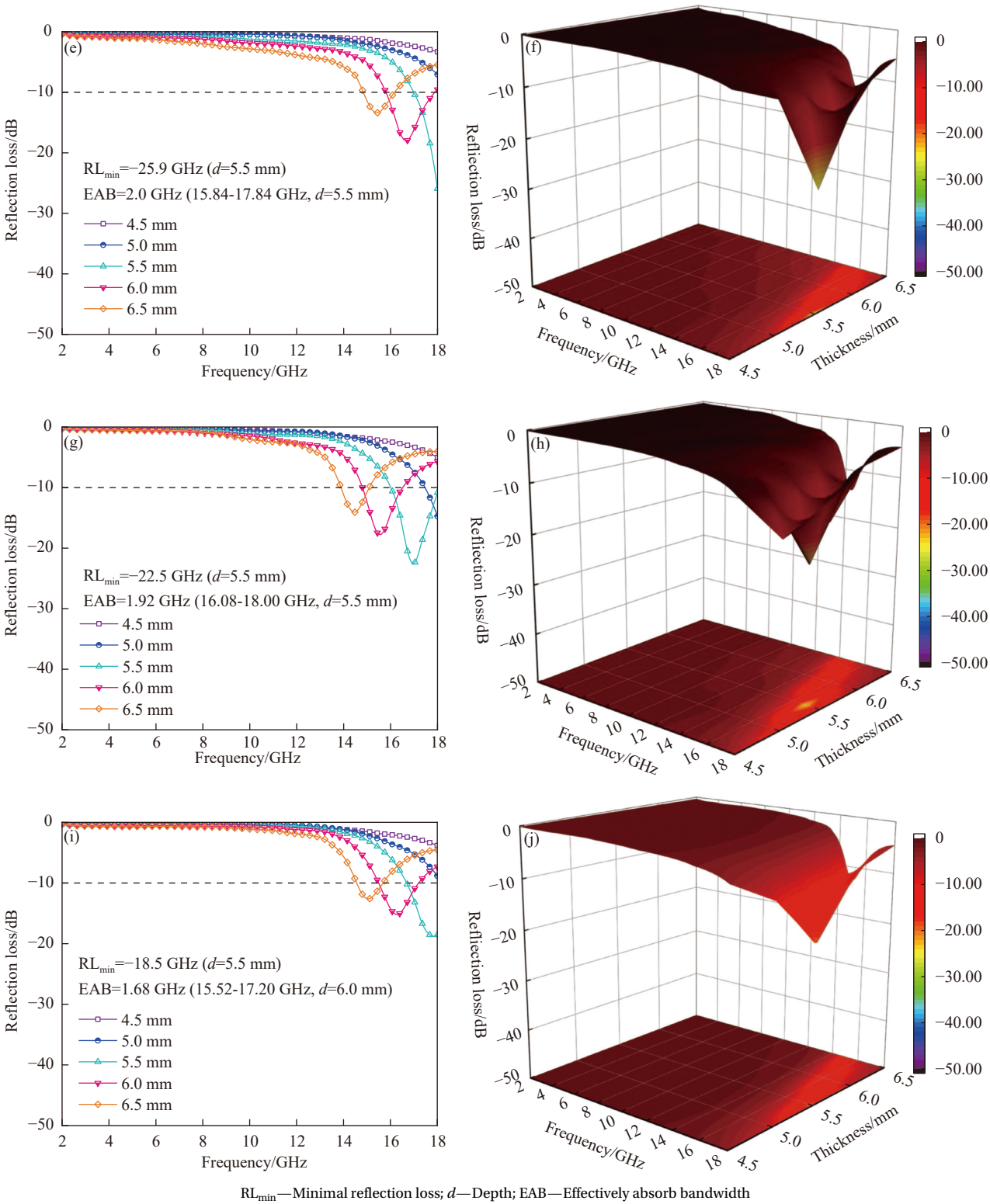


图 8 ZnO-GR-TPU/PLA 复合材料的反射损耗图与 3D 映射图: ((a), (b)) ZN0; ((c), (d)) ZN2; ((e), (f)) ZN4; ((g), (h)) ZN6; ((i), (j)) ZN8

Fig. 8 Reflection loss diagram and 3D mapping diagram of ZnO-GR-TPU/PLA composite materials: ((a), (b)) ZN0; ((c), (d)) ZN2; ((e), (f)) ZN4; ((g), (h)) ZN6; ((i), (j)) ZN8

下的反射损耗的吸波曲线和三维图像。由图 8(a) 可以看到, 未引入 ZnO 时, 复合材料的损耗能力较弱, 仅有 -10.7 dB, 加入 ZnO 后损耗能力显著

增强, 且吸波频段位于高频处, 这与衰减常数和阻抗匹配的结果一致。当 ZnO 含量为 2wt% 时, 厚度为 5.6 mm 的复合材料在 17.2 GHz 处有最小

反射损耗-49.2 dB, 在厚度为 6.0 mm 时有效吸收带宽为 2.08 GHz (15.20~17.28 GHz)。然而随着 ZnO 含量的增加, 复合材料的微波吸收效果并没有增强, ZN4~ZN8 的最小反射损耗从 -25.9 GHz 降至 -18.5 GHz, 有效吸收带宽从 2.00 GHz 回落到 1.68 GHz。

总的来说, 本文通过研究不同 ZnO 和石墨烯质量比的 ZnO-石墨烯-TPU/PLA 吸波复合材料获得了优异的吸波性能。其良好的吸波效果可以归结为以下两点: 第一, ZnO 的加入增加了异质界面, 增强

了界面极化, 进而提升吸波性能; 第二, ZnO 的加入改善了石墨烯的团聚现象, 进而优化了阻抗匹配, 使电磁波尽可能多地进入材料内部参与吸收。更进一步地比较 ZnO-石墨烯-TPU/PLA 复合材料与其他 ZnO/石墨烯复合材料, 如表 2 所示^[9, 15, 26, 33, 41-44]。对比发现, 本文所制备的 ZnO-石墨烯-TPU/PLA 复合材料的填料质量少, 吸波强度高。故本文所制备的 ZnO-石墨烯-TPU/PLA 复合材料对解决电磁污染问题具有一定优势。但遗憾的是 ZnO-石墨烯-TPU/PLA 复合材料的吸波频段较窄, 仍需进一步研究拓宽。

表 2 近期文献报道 ZnO/石墨烯复合材料的吸波性能

Table 2 Recent literature reports on the absorption properties of ZnO/graphene composites

Materials	Loading/wt%	Matrix	RL _{min} (Thickness)	Ref.
Starlike ZnO/RGO	75	Paraffin	-77.50 dB (4.5 mm)	[9]
ZnO@RGO	75	Paraffin	-44.50 dB (4.5 mm)	[15]
RGO@NiO/ZnO	70	PS	-42.50 dB (2.15 mm)	[41]
GR/ZnO hollow sphere	50	Paraffin	-45.05 dB (2.2 mm)	[42]
3D-ZFO/GNs	50	Paraffin	-34.56 dB (1.3 mm)	[43]
ZnO/ZnO nanocrystal@RGO foam	25	Paraffin	-38.00 dB (3.2 mm)	[26]
RGO/ZnO-mrs	15	Paraffin	-38.50 dB (2.0 mm)	[44]
MF/ZnO@Reduced graphene oxide	5	Paraffin	-63.20 dB (4.1 mm)	[33]
5wt%GR+2wt%ZnO	7	PLA	-49.20 dB (5.6 mm)	This work

Notes: RGO—Reduced graphene oxide; ZFO—ZnFe₂O₄; GNs—Graphene nanosheets; mrs—Microrods; MF—Carbonized melamine foam; PS—Polystyrene.

3 结论

(1) 利用球磨混合和熔融挤出两步法制备了不同 ZnO 含量的 ZnO-石墨烯-热塑性聚氨酯弹性体橡胶 (TPU)/聚乳酸 (PLA) 3D 打印复合线材。并通过熔融沉积成形打印出具有良好吸波性能的 ZnO-石墨烯-TPU/PLA 吸波复合材料。

(2) 通过控制 ZnO 质量比来调控石墨烯的阻抗匹配, 并实现在较低填料比的情况下达到强吸收的目的。当氧化锌含量仅为 2wt% 时, 在 5.6 mm 厚度下有最小反射损耗 -49.2 dB, 有效吸收带宽为 2.0 GHz。

(3) ZnO-石墨烯-TPU/PLA 复合材料的损耗机制主要有异质界面产生的界面极化、由石墨烯缺陷及官能团和 ZnO 氧空位导致的偶极极化及石墨烯导电网络造成的电导损耗。总的来说, 较好的阻抗匹配和多种损耗机制共同作用带来了复合材料对电磁波的强吸收。

参考文献:

[1] SONG M, WANG C, ZHU C, et al. An effective fabrication and highly tunable microwave absorption of nitrogen-

doped graphene[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 129: 109348.

[2] WANG S M, HUANG X G, ZHANG W L. Preparation of graphene/flaky carbonyl iron/polyurethane foam composites and research on their microwave absorption properties[J]. *Applied Physics A*, 2021, 127(10): 742.

[3] SHANG T, LU Q S, ZHAO J J, et al. Novel three-dimensional graphene-like networks loaded with Fe₃O₄ nanoparticles for efficient microwave absorption[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(6): 1444.

[4] LYU H L, YANG Z H, PAN H G, et al. Electromagnetic absorption materials: Current progress and new frontiers[J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 127: 100946.

[5] MENG F B, WANG H G, HUANG F, et al. Graphene-based microwave absorbing composites: A review and prospective[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 137: 260-277.

[6] QU B, ZHU C L, LI C Y, et al. Coupling hollow Fe₃O₄-Fe nanoparticles with graphene sheets for high-performance electromagnetic wave absorbing material[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(6): 3730-3735.

[7] WANG S S, ZHAO Y, XUE H L, et al. Preparation of flower-like CoFe₂O₄@graphene composites and their microwave absorbing properties[J]. *Materials Letters*, 2018, 223:

- 186-189.
- [8] YIN P F, DENG Y, ZHANG L M, et al. One-step hydrothermal synthesis and enhanced microwave absorption properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /graphene composites in low frequency band[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(17): 20896-20905.
- [9] FENG W, WANG Y M, CHEN J C, et al. Microwave absorbing property optimization of starlike ZnO/reduced graphene oxide doped by ZnO nanocrystal composites[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(22): 14596-14605.
- [10] WANG Q A, CHE J B, WU W F, et al. Contributing factors of dielectric properties for polymer matrix composites[J]. *Polymers*, 2023, 15(3): 590.
- [11] QUAN B, LIANG X H, XU G Y, et al. A permittivity regulating strategy to achieve high-performance electromagnetic wave absorbers with compatibility of impedance matching and energy conservation[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(3): 1259-1266.
- [12] 杜宗波, 时双强, 陈宇滨, 等. 介电型石墨烯吸波复合材料研究进展[J]. *材料工程*, 2022, 50(4): 74-84.
- DU Zongbo, SHI Shuangqiang, CHEN Yubin, et al. Research progress in dielectric graphene microwave absorbing composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2022, 50(4): 74-84(in Chinese).
- [13] VENKIDUSAMY V, NALLUSAMY S, NAMMALVAR G, et al. ZnO/graphene composite from solvent-exfoliated few-layer graphene nanosheets for photocatalytic dye degradation under sunlight irradiation[J]. *Micromachines*, 2023, 14(1): 189.
- [14] HSUEH T J, DING R Y. A room temperature ZnO-NPs/ MEMS ammonia gas sensor[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(19): 3287.
- [15] SUN X D, MA G Y, LYU X L, et al. Controllable fabrication of Fe_3O_4 /ZnO core-shell nanocomposites and their electromagnetic wave absorption performance in the 2-18 GHz frequency range[J]. *Materials*, 2018, 11(5): 780.
- [16] 熊自明, 吴凡, 张中威, 等. ZnO@RGO复合材料的制备及其吸波性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(3): 1152-1162.
- XIONG Ziming, WU Fan, ZHANG Zhongwei, et al. Preparation and wave absorption properties of ZnO@RGO composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(3): 1152-1162(in Chinese).
- [17] WANG J W, WANG B B, WANG Z, et al. Synthesis of 3D flower-like ZnO/ ZnCo_2O_4 composites with the heterogeneous interface for excellent electromagnetic wave absorption properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 586: 479-490.
- [18] 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).
- [19] 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).
- [20] 胡正浪, 吴海华, 杨增辉, 等. 石墨烯-铁镍合金-聚乳酸复合材料的制备及其吸波性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(7): 3303-3316.
- HU Zhenglang, WU Haihua, YANG Zenghui, et al. Preparation of graphene-iron-nickel alloy-polylactic acid composites and their microwave absorption properties[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(7): 3303-3316(in Chinese).
- [21] YU F, HUANG H X. Simultaneously toughening and reinforcing poly (lactic acid)/thermoplastic polyurethane blend via enhancing interfacial adhesion by hydrophobic silica nanoparticles[J]. *Polymer Testing*, 2015, 45: 107-113.
- [22] ELMAHAISHI M F, AZIS R S, ISMAIL I, et al. A review on electromagnetic microwave absorption properties: Their materials and performance[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 20: 2188-2220.
- [23] BULDU-AKTURK M, TOUFANI M, TUFANI A, et al. ZnO and reduced graphene oxide electrodes for all-in-one supercapacitor devices[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(8): 3269-3278.
- [24] DUTTA A, MISHRA S, SAHA S K, et al. Boosting the supercapacitive performance of ZnO by 3-dimensional conductive wrapping with graphene sheet[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2022, 32(1): 180-190.
- [25] GUO G L, HUANG L, CHANG Q H, et al. Sandwiched nanoarchitecture of reduced graphene oxide/ZnO nanorods/reduced graphene oxide on flexible PET substrate for supercapacitor[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(8): 083111.
- [26] LIU X, LU X L, GUAN H J, et al. Rational design of ZnO/ZnO nanocrystal-modified rGO foam composites with wide-frequency microwave absorption properties[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(23): 33584-33595.
- [27] DI X C, WANG Y, LU Z, et al. Heterostructure design of

- Ni/C/porous carbon nanosheet composite for enhancing the electromagnetic wave absorption[J]. *Carbon*, 2021, 179: 566-578.
- [28] QIN M, ZHANG L M, WU H J. Dielectric loss mechanism in electromagnetic wave absorbing materials[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(10): 2105553.
- [29] ZHOU C, GENG S, XU X W, et al. Lightweight hollow carbon nanospheres with tunable sizes towards enhancement in microwave absorption[J]. *Carbon*, 2016, 108: 234-241.
- [30] LI J, WANG L, ZHANG D, et al. Reduced graphene oxide modified mesoporous FeNi alloy/carbon microspheres for enhanced broadband electromagnetic wave absorbers[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1(9): 1786-1794.
- [31] YANG Y N, XIA L, ZHANG T, et al. Fe₃O₄@LAS/RGO composites with a multiple transmission-absorption mechanism and enhanced electromagnetic wave absorption performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 510-518.
- [32] LI F, ZHUANG L, ZHAN W W, et al. Desirable microwave absorption performance of ZnFe₂O₄@ZnO@rGO nanocomposites based on controllable permittivity and permeability[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(13): 21744-21751.
- [33] ZHANG Q C, DU Z J, GUO T, et al. Three-dimensional carbon foam modified with starlike-ZnO@ reduced graphene oxide for microwave absorption with low filler content[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 897: 163200.
- [34] TAO J Q, ZHOU J T, YAO Z J, et al. Multi-shell hollow porous carbon nanoparticles with excellent microwave absorption properties[J]. *Carbon*, 2021, 172: 542-555.
- [35] SHU X F, REN H D, JIANG Y, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption performance of silane coupling agent KH550@Fe₃O₄ hollow nanospheres/graphene composites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(8): 2913-2926.
- [36] ZHANG W D, ZHANG X, ZHU Q, et al. High-efficiency and wide-bandwidth microwave absorbers based on MoS₂-coated carbon fiber[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 586: 457-468.
- [37] MA Z, ZHANG Y, CAO C T, et al. Attractive microwave absorption and the impedance match effect in zinc oxide and carbonyl iron composite[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2011, 406(24): 4620-4624.
- [38] LIAN Y L, HAN B H, LIU D W, et al. Solvent-free synthesis of ultrafine tungsten carbide nanoparticles-decorated carbon nanosheets for microwave absorption[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(1): 153.
- [39] LU B, DONG X L, HUANG H, et al. Microwave absorption properties of the core/shell-type iron and nickel nanoparticles[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320(6): 1106-1111.
- [40] WEI B, ZHOU J T, YAO Z J, et al. Excellent microwave absorption property of nano-Ni coated hollow silicon carbide core-shell spheres[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508: 145261.
- [41] THI Q V, PARK S J, JEONG J, et al. A nanostructure of reduced graphene oxide and NiO/ZnO hollow spheres toward attenuation of electromagnetic waves[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 266: 124530.
- [42] HAN M K, YIN X W, KONG L, et al. Graphene-wrapped ZnO hollow spheres with enhanced electromagnetic wave absorption properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(39): 16403-16409.
- [43] ZHOU J T, WEI B, WANG M Q, et al. Three dimensional flower like ZnFe₂O₄ ferrite loaded graphene: Enhancing microwave absorption performance by constructing microcircuits[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 889: 161734.
- [44] LIU Y, DU X M, WU C Y, et al. Reduced graphene oxide decorated with ZnO microrods for efficient electromagnetic wave absorption performance[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(11): 8637-8648.