

# 石墨烯超材料吸波结构3D打印\*

田小永<sup>1,2</sup>, 尚振涛<sup>1,2</sup>, 尹丽仙<sup>1,2</sup>, 李涤尘<sup>1,2</sup>

(1. 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 西安 710049;

2. 陕西省快速制造工程技术研究中心, 西安 710049)

**[摘要]** 石墨烯增强树脂基复合材料密度低, 具有优良的电磁波吸收性能, 是极具应用前景的雷达隐身吸波材料, 传统的石墨烯吸波复合材料制备工艺复杂, 难以灵活制备复杂结构。超材料作为一种人工电磁介质, 以材料自身电磁特性为基础, 通过单元结构设计, 可实现高性能超材料微波吸收结构(MetaMaterial Absorber, MMA)的设计, 利用3D打印技术复杂结构零件快速成型的优势, 可实现树脂基MMA功能结构一体化制造。综述了石墨烯增强树脂基复合材料、3D打印超材料吸波性能的研究进展, 提出一种基于木堆结构的3D打印石墨烯增强聚乳酸复合材料梯度超材料吸波结构, 该结构在4.5~40GHz频段内, 具有35.5GHz的超宽频带微波吸收性能(反射损耗低于-10dB)。  
**关键词:** 石墨烯; 树脂基复合材料; 超材料; 3D打印; 微波吸收

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2019.05.014



田小永

博士, 教授, 中国机械工程学会高级会员, ISO增材制造标委会(TC 261)委员, *Progress in Additive Manufacturing* 编委。主持国家863课题1项、国家自然科学基金2项、省部级项目3项, 发表论文50余篇, SCI收录30余篇。

\* 基金项目: 国家自然科学基金(51575430, 51105300, 61671466); 创新人才推进计划-青年科技新星项目(2017KJXX-14); 陕西省快速制造工程技术研究中心项目(2017HBGC-06)。

雷达探测技术是军事领域中的“千里眼、顺风耳”, 是现代战争中探查目标方位的常用手段, 其大致工作过程是雷达向四周发射电磁波, 被探测的目标物接收并反射电磁波, 雷达接收反射的电磁波并对反射信号进行分析从而锁定目标装备的位置<sup>[1]</sup>。针对雷达探测技术, 研制具有较强电磁波吸收能力的雷达吸波隐身材料是提高军用武器装备战场生存能力的有效手段, 也是当代战争中使用最普遍、最有效的防御措施。吸波材料根据其工作原理的不同可以分为吸收损耗和干涉损耗两种类型。吸收损耗根据其吸波作用机理的不同又可以分为介电损耗型吸波材料和磁损耗型吸波材料, 前者依靠电介质的偶极子极化等机制消耗电磁波能量, 后者依靠磁滞损耗、畴壁共振、涡流损耗以及共振损耗等机制吸收电磁波<sup>[2]</sup>。干涉损耗是位于材料与空气界面上来源不同的反射电磁波相位相差半个周期, 发生了相消

干涉, 导致总的反射电磁波发生衰减。图1描述了材料对电磁波的作用原理, 被材料反射、吸收、穿过材料透射的电磁波能量, 其分别与入射电磁波总能量的比值可定义为反射率(Reflectance,  $R$ )、屏蔽材料的吸收率(Absorbance,  $A$ )、透射率(Transmittance,  $T$ ), 因此材料的吸收率可以表示为:

$$A=1-R-T \quad (1)$$

提高材料的吸波性能主要包括

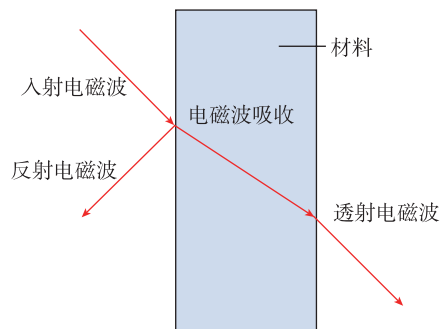


图1 材料对电磁波的作用原理  
Fig.1 Mechanism of materials on electromagnetic waves

增强材料对电磁波的吸收和减少反射电磁波两个方面。

增强材料对电磁波的吸收需要提高材料对电磁波能量的损耗,石墨烯作为碳族中最薄的材料,具有比强度高、导电性好、热稳定性高、化学稳定性好和载流子迁移速率高等优良特性<sup>[3]</sup>,可以制备性能优良的介电损耗型吸波材料。还原氧化石墨烯(RGO)独特的二维结构使其具有较大的比表面积,可促进电磁波的散射和多次反射,提高吸波性能。还原法制备的石墨烯片层中的缺陷和残余含氧官能团在外界电场作用下易产生极化弛豫和电偶极子弛豫,增加介电损耗。这些特点均有利于电磁波的吸收和损耗,因此石墨烯基吸波复合材料是极具潜力的微波吸收材料。

材料对电磁波有较大损耗,若电磁波在材料的表面被大量反射无法进入材料内部仍不能实现良好的吸波效果。石墨烯特有的能带结构使空穴和电子相互分离,产生了新的电子传导现象,不仅能使电子迅速转变到费米能级状态,还能提高其阻抗匹配特性。反射电磁波主要是由介质材料阻抗和空气阻抗不匹配引起的。因此性能良好的吸波材料应当具备以下两个条件:入射电磁波能够最大限度地进入到材料内部,减少在空气与吸波材料界面处的反射,即良好的阻抗匹配特性;电磁波进入材料内部后能够迅速被吸收衰减,即良好的衰减特性。除了提高材料自身的电磁波损耗性能,如何调控材料的阻抗实现不同媒质之间的阻抗匹配,是吸波材料设计的另一个难题。超材料的设计理念是通过材料单胞的结构设计满足与自由空间的阻抗匹配,从而降低反射率,使反射电磁波尽量少。根据等效介质理论,通过设计超材料单胞的几何结构调控其等效电磁参数<sup>[4]</sup>,进而调控其阻抗,实现超材料阻抗的梯度变化<sup>[5]</sup>。

3D打印技术作为一种具有高度灵活性的制造技术逐渐迈入主流市场<sup>[6]</sup>。3D打印技术具有材料利用率高、材料体系丰富、易成形复杂制件、成本低等优点,可实现三维复杂超材料结构的快速制造,为未来具有复杂电磁调控功能的隐形飞行器的设计制造探索了道路<sup>[7-8]</sup>。

本文对石墨烯吸波复合材料、树脂基超材料吸波结构3D打印的研究现状进行综述分析,提出一种3D打印石墨烯增强树脂基复合材料超材料宽频吸波结构,在石墨烯复合材料良好的电磁波介电损耗性能基础上,通过超材料结构、石墨烯含量的梯度变化,实现各层材料阻抗的梯度变化,实现了良好的阻抗匹配,完成宽频电磁波吸收结构的一体化成形制造。

## 石墨烯复合材料与3D打印超材料吸波性能现状

### 1 微波吸收理论

电介质对交变电磁场的响应可以用其复介电常数和复磁导率描述:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon' - j\varepsilon'' \\ \mu &= \mu' - j\mu''\end{aligned}\quad (2)$$

式中, $\varepsilon'$ 、 $\mu'$ 分别是介电常数和磁导率的实部,描述了材料储存电磁场能量的能力;损耗因子 $\varepsilon''$ 、 $\mu''$ 分别是介电常数和磁导率的虚部,衡量了材料对电磁波能量的损耗。式(3)的介电损耗角正切 $\tan\delta$ 表示材料对电磁波的介电损耗性能。

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\quad (3)$$

电磁波的波阻抗是电场和磁场的横向分量的比率,对于在均匀介质中传播的横向电磁波,波阻抗等于介质的固有阻抗(intrinsic impedance),用符号 $Z_i$ 表示,如式(4)<sup>[9]</sup>。

$$Z_i = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} = \sqrt{\frac{\mu_0\mu_r}{\varepsilon_0\varepsilon_r}}\quad (4)$$

式中, $\mu$ 、 $\mu_0$ 、 $\mu_r$ 分别是材料的磁导率、真空磁导率、材料的相对磁导率, $\varepsilon$ 、

$\varepsilon_0$ 、 $\varepsilon_r$ 分别是材料的介电常数、真空介电常数、材料的相对介电常数。

根据传输线理论,使用背面带有导电金属平板的单层微波吸收材料的反射损耗(Reflection Loss, RL)来评估材料样品的微波吸收性能。RL值是基于特定频率和材料厚度下的相对复磁导率和相对复介电常数依据式(5)计算得到<sup>[10]</sup>。

$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (5)$$

其中, $Z_0 = \sqrt{\mu_0/\varepsilon_0}$ 是空气的固有阻抗, $Z_{in}$ 是介质材料的输入阻抗(input impedance);厚度为 $d$ 的无限大平板材料对平面电磁波的输入阻抗 $Z_{in}$ 表示为:

$$Z_{in} = Z_i \tanh(\gamma d) \quad (6)$$

电磁波的传播常数 $\gamma$ 通常用复数表示,

$$\begin{aligned}\gamma &= j \cdot 2\pi f \sqrt{\varepsilon\mu} = \\ & j \cdot 2\pi f \frac{\sqrt{\varepsilon_r\mu_r}}{c} = \alpha + \beta j\end{aligned}\quad (7)$$

虚部 $\beta$ 是相位常数,实部 $\alpha$ 是损耗常数。损耗常数越大说明材料的电磁波损耗能力越强。 $f$ 是电磁波的频率, $j$ 是虚数单位, $c$ 是光在真空中的传播速度。

### 2 石墨烯树脂基复合材料吸波性能

石墨烯复合材料属于介电损耗型吸波材料,其损耗机理是极化弛豫,极化弛豫的基本原理是当交变电磁场的频率较高时,电介质中极化场强的变化滞后于外加电场的场强变化频率,这种电场方向的不同步会使电磁场能量转化为热能等其他形式的能量,产生吸波的效果。电介质的极化包括电子极化、离子极化和电偶极子极化等,电偶极子极化的弛豫时间较长,因此电磁波损耗能力较强的主要是电偶极子极化。

Song等<sup>[11]</sup>采用直接冷冻干燥和水热法制备了原位生长ZnO纳米线( $ZnO_{nws}$ )修饰的三维分级还原氧化石墨烯柔性泡沫高性能电磁

波吸收材料,降低了RGO的团聚和复合材料的密度,提高了阻抗匹配、介电损耗和内部散射。制备得到的 $ZnO_{nws}/RGO$ 泡沫/聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合材料(图2(a))RL低于-10dB的有效吸收频段覆盖整个X波段(8~12GHz),如图2(b)所示,此时 $ZnO_{nws}/RGO$ 的含量是0.8mg/L,厚度为4.8mm。

Kong等<sup>[12]</sup>利用催化生长工艺,将碳纳米管(CNTs)在600℃环境中通过原位聚合反应在还原氧化石墨烯片层中形成。RGO平面上生长的CNTs通过C—C共价键连接,具有较低的界面接触电阻,介电损耗性能良好的CNTs和RGO组分很好地分散在PDMS基体中,构建出三元分层结构的电磁波吸收材料,如图3(a)、3(b)所示。如图3

(c)所示,当CNTs/RGO的质量分数为5%,材料厚2.75mm时RL低于-10dB的X波段内有效吸收带宽达到3.5GHz。

超薄轻质石墨烯在高温下表现出高效的微波吸收性能和热稳定的介电常数<sup>[13]</sup>,Cao等用改进的Hummers法制备出氧化石墨烯再用溶液还原此氧化石墨烯得到超薄RGO,与硅干凝胶粉末混合后通过冷压成型工艺制备了RGO/硅干凝

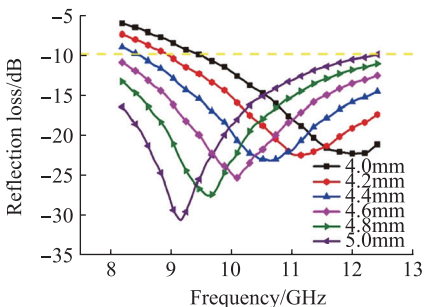
胶复合材料。最低RL达到-42dB,实现整个X波段内RL低于-10dB(图4)。Cao等<sup>[13]</sup>还研究了反射损耗、介电常数与环境温度的关系(323~473K),初步证实了电偶极子极化和电导率的协同作用是超薄石墨烯复合材料优异吸波吸能的原因。

Bai等<sup>[14]</sup>提出了一种利用简单水相混合法制备的RGO/聚环氧乙烷(PEO)复合材料,测试频段2~18GHz,RL低于-10dB的最宽频段是12.4~18GHz。Singh等<sup>[15]</sup>研究了RGO在丁腈橡胶基体中作为填料的吸波材料性能。Wang等<sup>[16]</sup>通过简单溶液分散工艺制备了RGO/聚乙烯醇(PVA)薄膜,在RGO和PVA分子层间借助氢键分子水平的分散作用实现了4.5GHz带宽的窄频段、强吸收的吸波材料制备。而且已经有包含环氧树脂<sup>[17]</sup>、聚甲基丙烯酸甲酯<sup>[18]</sup>、聚偏二氟乙烯<sup>[19]</sup>在内的诸多聚合物作为石墨烯的分散基质组成的复合材料被证明具有优异的吸波性能<sup>[20]</sup>。从表1可以看到不同石墨烯复合材料的厚度以及有效吸收带宽等性能。

上述研究的反射损耗RL由式(5)依据传输线理论用特定频率和材料厚度下的复介电常数和复磁导率通过理论计算得到,因此RL计算公式的理想条件和吸波材料的实际使用环境存在差异,需要自由空间的



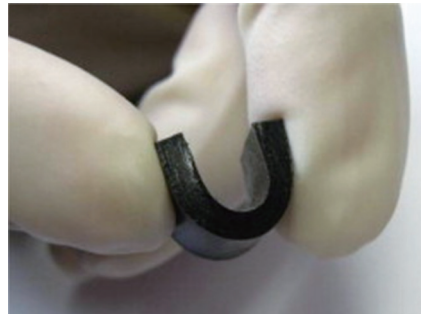
(a)  $ZnO_{nws}/RGO/PDMS$  泡沫复合材料



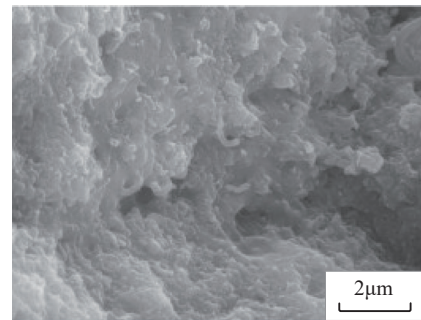
(b)  $ZnO_{nws}/RGO$  含量为0.8mg/L时不同厚度复合材料的反射损耗

图2  $ZnO_{nws}/RGO/PDMS$ 复合材料及吸波性能

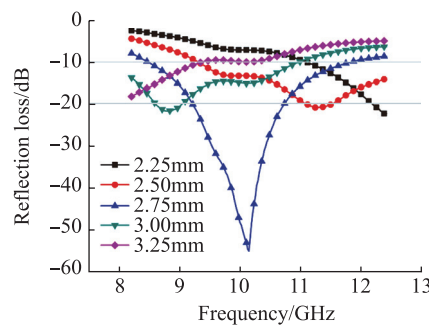
Fig.2  $ZnO_{nws}/RGO/PDMS$  foams composites and absorbing property



(a)高柔性CNTs/RGO/PDMS复合材料照片



(b) CNTs/RGO/PDMS复合材料的SEM照片



(c) CNTs/RGO/PDMS复合材料的反射损耗

图3 CNTs/RGO/PDMS复合材料

Fig.3 Photographs of CNTs/RGO/PDMS composites

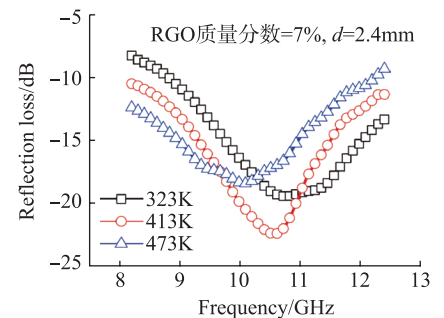


图4 不同温度下复合材料在各频率的反射损耗RL值

Fig.4 RL of composite at different temperatures with a thickness of 2.4mm versus frequency

表1 近期文献中石墨烯树脂基复合材料吸波性能

Table 1 Absorbing properties of graphene resin matrix composites in recent literature

微波吸收体	基体材料	微波吸收体质量分数 /%	RL <sub>min</sub> /dB	厚度 /mm	带宽 /GHz (RL<-10dB)	参考文献
石墨烯	硅橡胶	1	-37.8	2.5	4.8	[21]
石墨烯	硅干凝胶	7	-42	2.4	4	[13]
石墨烯 / 聚苯胺	石蜡	10	-36.9	3.5	5.3	[22]
石墨烯 / 聚苯胺	石蜡	25	-38.8	3.0	2.3	[23]
氧化锌 / 石墨烯	聚二甲基硅氧烷	0.8g/mL	-27.8	4.8	4	[11]
碳纳米管 / 石墨烯	聚二甲基硅氧烷	5	-55	2.75	3.5	[12]
碳纳米管 / 石墨烯	石蜡	5	-44.6	3.0	3.3	[24]
氧化锌 / 石墨烯	石蜡	50	-45.1	2.2	3.3	[25]
石墨烯 / 氧化锌 / 四氧化三铁	石蜡	15	-35.0	5.0	5.4	[26]

吸波性能测试进一步验证。

依据前文的综述,石墨烯基吸波复合材料的制备,通常利用化学手段在RGO片层中原位生长复合材料的其他组分、在大分子链上通过化学键接枝其他支链或功能性基团,以此使石墨烯良好地分布在聚合物基体中。分散工艺采用原位聚合、表面改性、添加分散剂等手段。该类工艺存在一些不足:制备流程复杂;难以成形较精细的复杂结构;RL低于-10dB的有效吸收频带较窄。这些特点一定程度上限制了研究成果的应用,不容易充分发挥复合材料的电磁波吸收性能。

石墨烯基复合材料为高性能吸波材料的制造提供了材料研究基础,在航空航天、电子通讯等领域有着巨大的应用需求。石墨烯作为以介电损耗为主要吸波机理的微波吸收体,随着石墨烯含量的提高,材料电磁波损耗能力增强的同时,与空气的波阻抗差异会增加,材料的反射率随之增大,电磁波难以进入到材料内部进而被损耗。因此需要提高石墨烯基复合吸波材料和空气的阻抗匹配,降低电磁波在复合材料表面的反射率。

### 3 超材料吸波结构3D打印

传统的吸波材料例如铁氧体复

合材料、楔形棱锥结构材料等存在密度大、空间利用率低、稳定性差等缺点,应用受到较大限制。超材料是一类具有天然材料所不具备的超常物理性质的人工复合结构或复合材料,通过材料设计可以表现出负折射率、负磁导率、负介电常数、逆多普勒效应等超常物理特性<sup>[27]</sup>。超材料具有良好的可设计性,可以将其应用于诸如隐身技术、电磁干扰(EMI)、电磁兼容(EMC)、超级透镜、射频集成电路应用等领域。

以材料电磁特性为基础,基于结构的超材料吸波结构显示出吸收率高、成本低、灵活性强等优势。超材料吸波结构首先由Landy等<sup>[28]</sup>提出,利用印刷电路板工艺制造的金属谐振超材料在微波段实现了电磁波的高效吸收。瑞典皇家理工学院的Ding等<sup>[29]</sup>通过组合多层不同超材料单胞阵列结构,实现了较宽的电磁波吸收频带。

金属谐振环周期性阵列结构、频率选择表面等超材料吸波性能研究已较为成熟,该类结构多为刚性平面,无法适应复杂结构的外形需求。此类超材料结构可以通过调控自身阻抗实现一定程度的阻抗匹配降低反射率,但是电谐振器或磁谐振器的

吸波机理仅能够实现窄频带的电磁波强吸收。

电磁谐振超材料吸波结构在某具体频率能够达到接近100%的吸收率<sup>[28]</sup>,为了提高电磁波吸收带宽,一些研究人员使用多层结构叠加的方法以提高材料的吸波性能<sup>[30-33]</sup>,但是这些研究导致吸波材料厚度、整体密度较大,限制了超材料吸波结构的应用。Jiang等<sup>[34]</sup>通过3D打印和丝网印刷技术,制备出一种由PLA蜂窝结构和碳糊电阻薄膜组成的三维超材料吸波结构(图5),厚度15.1mm,整体平均密度0.255g/cm<sup>3</sup>。经过远场反射率测试,该超材料吸波结构RL值低于-10dB的频段为3.53~24GHz,实现了较宽频带的有效电磁波吸收。

Yin等<sup>[35]</sup>设计了一种基于梯度折射率超材料的多层雷达吸波结构,如图6所示。最外层是利用光固化(SL)3D打印工艺打印出由木堆结构单胞组成的梯度折射率的阻抗匹配层,能够使电磁波传播路径发生弯折从而控制电磁波的传播方向。中间层是铁磁橡胶吸波层,最底层是铝合金金属平板全反射层。根据电磁黑洞介电常数分布方程设计木堆结构超材料梯度折射层,使电磁波尽可

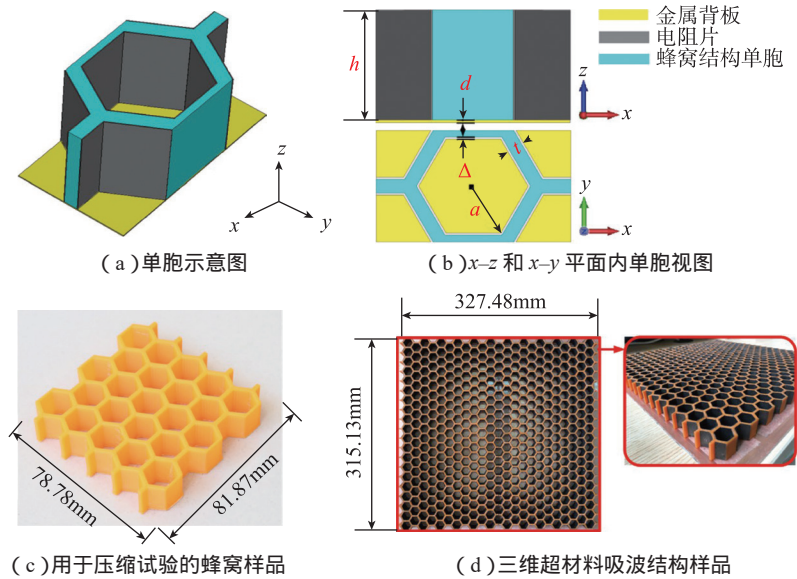


图5 三维超材料吸波结构设计

Fig.5 Structure design of the three-dimensional MMA

能多地弯折入射到铁磁橡胶中,中间层使用吸波橡胶作为损耗介质吸收电磁波能量,最终实现隐身功能。经过

远场反射率测试,该结构在12~18GHz频段实现了RL低于-10dB,具有一定的宽频吸收性能。但是该结构所采

用的光敏树脂易老化、脆性高、强度低,且复合结构厚度较大(约60mm),结构的综合性能仍待进一步改善。

以上研究将3D打印工艺作为辅助手段,3D打印物件主要用作吸波材料的载体,并未实现具有吸波损耗性能材料的3D打印制备。熊益军等<sup>[36]</sup>设计了一种三层宽频吸波超材料,其表层和中间层为尺寸不同的长方体周期阵列结构,底层为实心平板吸波结构。以羰基铁粉和尼龙粉末的混合物为原料,二者的体积分数分别为70%和30%,采用选择性激光烧结(Selective Laser Sintering, SLS)3D打印工艺制备吸波超材料结构,如图7所示。经过计算,该吸波超材料在电磁波垂直入射条件下,实现了4~18GHz全频段内,RL低于-10dB的宽频吸收。该研究初步证明了利用3D打印工艺制备精细结

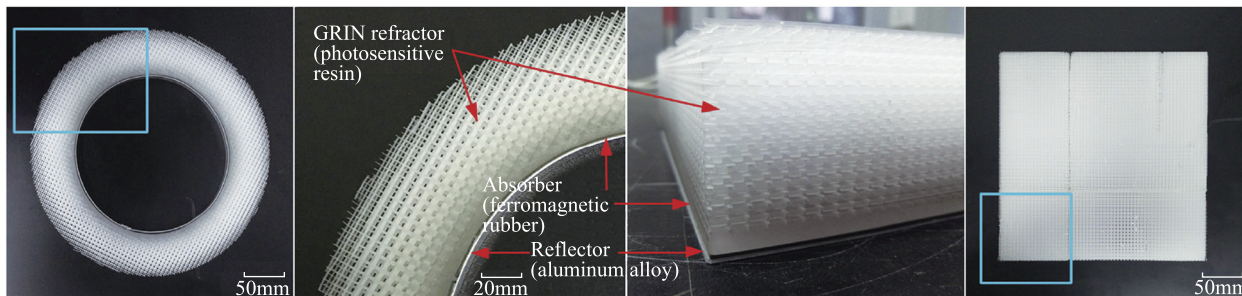


图6 梯度折射率雷达吸波结构

Fig.6 Gradient index radar absorbing structure

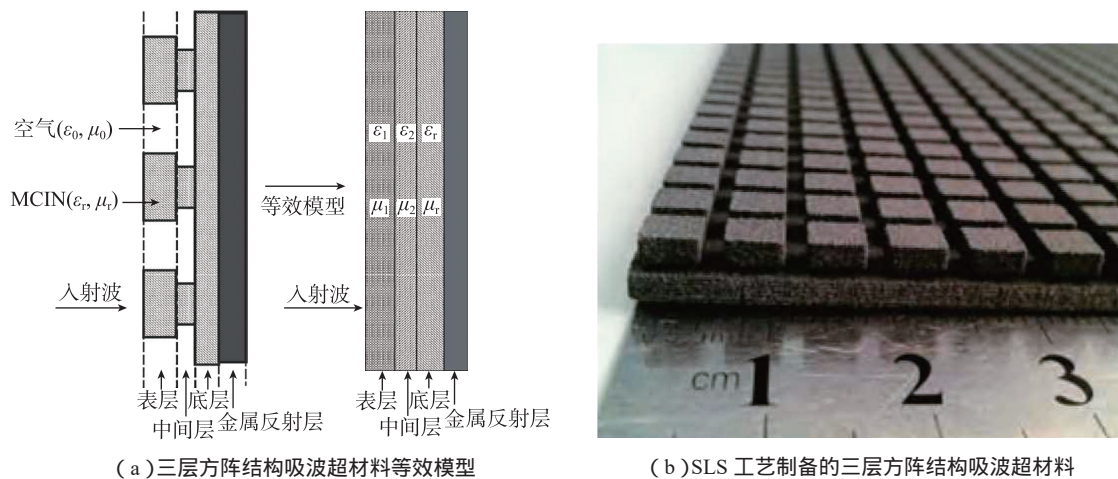


图7 三层方阵结构吸波超材料

Fig.7 Three layers square structure absorbing metamaterial

构吸波超材料的可行性,复合材料羰基铁含量较高,尼龙含量少,导致整体密度大,样品表面粗糙,材料孔隙率较高,仍需进一步深入研究。

超材料将吸波材料的设计由研究电磁波吸收体的电磁特性进一步拓展到通过结构设计实现材料电磁性能的调控。复合材料超材料吸波结构为宽频、广角电磁波吸收材料的一体化制造提供了可能。

### 石墨烯梯度超材料 3D 打印与吸波性能

前述 3D 打印超材料吸波结构改善了复杂结构的成形性,其结构厚度大、密度较高、有效吸收频带较窄等特点限制了它的应用。本课题组提出一种石墨烯复合材料梯度超材料结构,在石墨烯基复合材料良好介电损耗性能的基础上通过复合材料的梯度设计实现与空气的良好阻抗匹配,实现宽频带超材料吸波结构的制造。

#### 1 石墨烯复合材料制备

本研究使用还原氧化石墨烯(D50=10 $\mu$ m,青岛天源达石墨有限公司)作为微波吸收体,聚乳酸(Ingeo™ 4032D,美国 NatureWorks 有限责任公司)作为热塑性树脂基

体。首先将 RGO 与 PLA 粉末在鼓风干燥机中除去水分,然后在行星式球磨机(KQM-X/B,咸阳金宏通用机械有限公司)中混合。将球磨后的 RGO/PLA 混合粉末投入 3D 打印耗材挤出实验机(SHSJ-25 型实验挤出机,东莞市松湖塑料机械股份有限公司)。复合粉末在螺杆中受热熔融,受到螺杆的摩擦、剪切作用下进一步混合。熔融混合物从模口挤出,经水槽冷却后形成复合丝材(图 8)。制备了 RGO 质量分数为 1%、2%、3%、4%、5% 的 RGO/PLA 复合材料 3D 打印丝材以及纯 PLA 丝材,丝材直径为(1.75 $\pm$ 0.05)mm,复合材料的密度为 1.17g/cm<sup>3</sup>。



图8 RGO/PLA复合材料3D打印丝材  
Fig.8 RGO/PLA composite filament for 3D printing

采用传输线矩形波导测试法,使用矢量网络分析仪(8720ES S-PARAMETER NETWORK ANALYZER,惠普公司)测量不同 RGO 质量分数复合材料的介电常数。X 波段、KU 波段(12~18GHz)测试标准样件的尺寸分别为 22.86mm $\times$ 10.16mm $\times$ 5mm、15.8mm $\times$ 7.9mm $\times$ 4mm。测试结果如图 9 所示,随着 RGO 含量的增加,复合材料的介电常数实部增大,即与空气的阻抗匹配性能减弱;介电常数虚部增大,表明复合材料的介电损耗能力提高。

#### 2 梯度超材料结构3D打印与吸波性能

为了实现吸波材料良好的阻抗匹配,降低复合材料的反射率,设计固有阻抗梯度变化的多层 RGO/PLA 复合材料。结合熔融沉积成形(FDM)3D 打印工艺的特点,选择木堆结构作为超材料单胞。木堆结构的单胞尺寸如图 10 所示,单胞长宽高为  $a \times a \times a/2$ ,  $\rho=1.6$ mm;柱宽为  $w$ ;柱高  $a/4$ 。

对于自由空间环境的木堆单胞结构,其等效介电常数  $\epsilon_{\text{eff}}$  为<sup>[37]</sup>:

$$\epsilon_{\text{eff}} = p\epsilon_m + (1-p)\epsilon_{\text{air}} \quad (8)$$

式中,  $p$  是介质材料的占空比,即填充率;  $\epsilon_m$  是介质材料的介电常数;  $\epsilon_{\text{air}}$

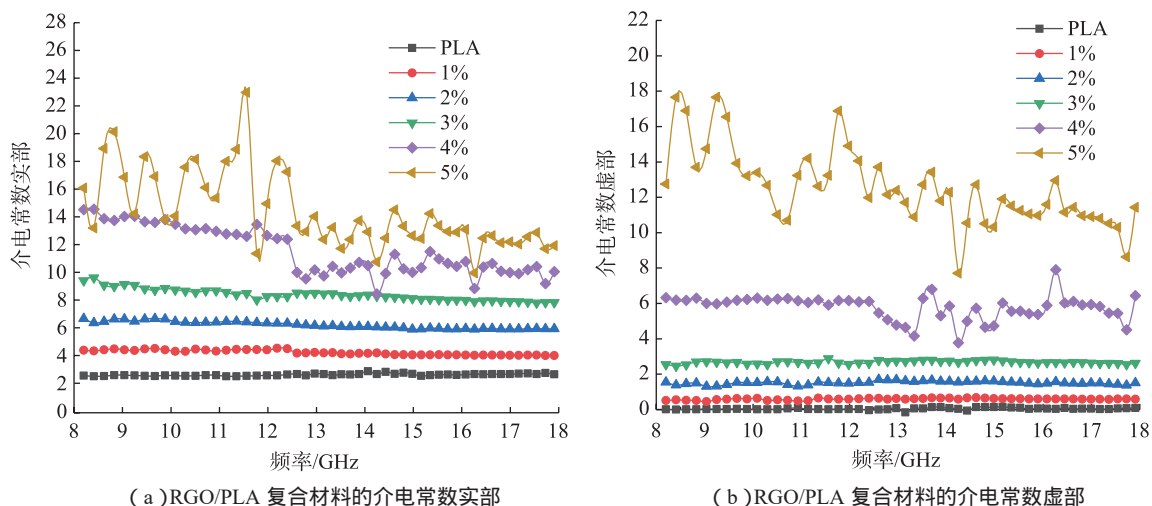


图9 不同RGO含量的RGO/PLA复合材料的介电常数  
Fig.9 Dielectric constant of RGO/PLA composites with different RGO contents

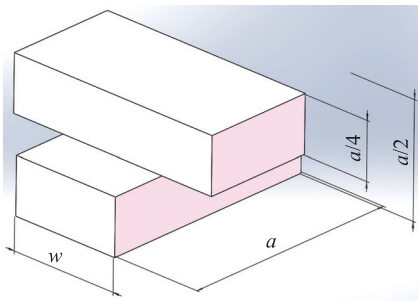


图10 木堆结构单元尺寸示意图  
Fig.10 Diagram of woodpile unit cell

是空气的介电常数,  $\epsilon_{air}=1$ 。木堆结构的材料填充率  $p=w/a$ 。为了实现材料的不同波阻抗, 本文利用6种不同RGO含量的复合材料构造了18种不同的超材料单元, 见表2。

已知RGO不同含量RGO/PLA复合材料的介电常数, 依据式(3)~(7), 计算得到各超材料单元的固有阻抗  $Z_i$  和损耗常数  $\alpha$ 。按照固有阻抗由下(靠近金属反射板)至上(靠近空气)梯度增高的趋势逐层排布超材料单元, 得到RGO/PLA多层梯度超材料结构。若几种超材料单元的固有阻抗值接近, 选用损耗常数较大的单元构造多层结构。若几种超材料单元的损耗常数仍接近, 选用柱宽  $w$  较小的单元, 以降低结构的密度。

利用FDM打印工艺制备由不同单元结构组成的单层超材料, 其结构如图11所示。图11(a)所示的木堆结构柱宽  $w$  为0.8mm, 超材料整体平均密度为  $0.585g/cm^3$ 。

根据上述阻抗梯度设计原则, 打印了两种梯度超材料结构实现了超宽频段吸波, 即超材料A与超材料B。超材料A沿着电磁波入射方向, 每层单元结构的序号依次为“4-7-10-11-16-17-18”。该结构共7层, 总厚度为5.6mm, 平均密度为  $0.83g/cm^3$ 。超材料B沿着电磁波入

射方向, 每层单元结构的序号依次为“2-4-7-10-11-16-17-18”。该结构共8层, 总厚度为6.4mm, 平均密度为  $0.85g/cm^3$ 。

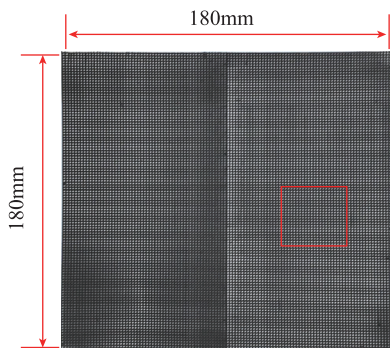
在微波暗室中采用自由空间远场反射率测试法测量超材料吸波结构的反射损耗RL(材料样板后有导电铝合金平板), 测试频段为2~40GHz, 覆盖了微波的S、C、X、Ku、K、Ka等微波波段。两种结构的反射损耗RL如图12, 两种复合材料超材料结构A、B低于-10dB的有效吸收带宽均为35.5GHz(4.5~40GHz), 最低反射损耗分别可达-31.5dB、-25dB。与超材料B相比, 超材料A的平均密度小、厚度小、最低反射损耗值低, 因此超材料A是更好的吸波功能结构。

表2 不同RGO含量和柱宽的超材料单元  
Table 2 Single-layer metamaterial units with different RGO content and rod width

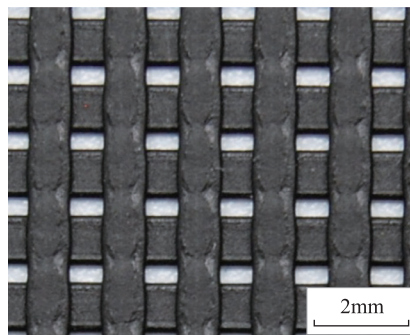
超材料序号	RGO 质量分数 / %	柱宽 w/mm
1	0	0.8
2	0	1.2
3	0	1.6
4	1	0.8
5	1	1.2
6	1	1.6
7	2	0.8
8	2	1.2
9	2	1.6
10	3	0.8
11	3	1.2
12	3	1.6
13	4	0.8
14	4	1.2
15	4	1.6
16	5	0.8
17	5	1.2
18	5	1.6

### 结论

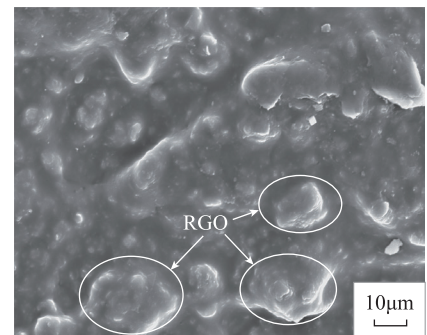
本文综述了石墨烯增强树脂基复合材料、3D打印树脂基超材料吸波性能的研究现状和应用前景。石墨烯树脂基复合材料具有一定的电磁波吸收能力, 研究表明石墨烯复合材料在某些频带可以实现较强的微波吸收性能, 单一的介电损耗无法实现宽频段的高效微波吸收。超材料通过材料电磁性能的可控设计, 能够调控电磁波在材料中的传播、损耗情况, 利用超材料的特性可以调整复合材料的阻抗, 改善复合材料高电磁损



(a) 单层远场测试超材料平板



(b) 单层超材料平板局部放大图



(c) 3D打印超材料表面SEM照片

图11 3D打印单层RGO/PLA 7号超材料单元的照片(柱宽  $w=0.8mm$ )

Fig.11 Single layered RGO/PLA No.7 metamaterial unit cell manufactured by FDM (rod width  $w=0.8mm$ )

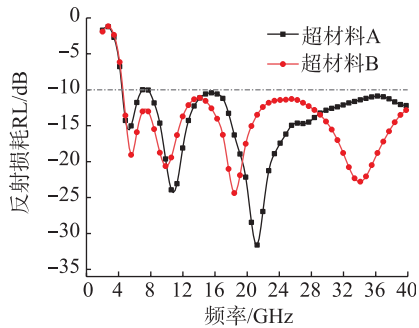


图12 两种超材料吸波结构的反射损耗  
Fig.12 Reflection loss of two kinds of metamaterial structures for wave absorbing

耗、阻抗匹配性能较差的不足,但金属超材料的固有特性难以实现全向、宽频带的高效吸收。石墨烯超材料吸波结构综合了石墨烯基复合材料、超材料吸波结构的优点,可实现电磁功能可调控、宽频吸波材料的制备。

提出了一种基于石墨烯增强树脂基复合材料3D打印工艺的超材料吸波结构。通过石墨烯含量和超材料结构的设计实现良好的阻抗匹配与电磁波损耗,制备的复合材料超材料吸波结构具有超宽频吸收特性。本研究中尚存在RGO/PLA复合材料力学强度不高、基体材料PLA的耐高温性能差等不足,需要通过后续研究进行解决。

3D打印工艺在复杂结构快速制造方面具有突出优势,本文所提出的结构有望应用于飞行器的雷达天线罩、微波无线通信天线、特殊电磁功能机身外壳等功能结构的设计制造,为进一步提高我国航空航天、军事国防装备性能提供新方案和新思路。

### 参考文献

[1] 王豪,彭铮.基于石墨烯的吸波材料应用研究[J].教练机,2017(3):46-50.  
WANG Hao, PENG Zheng. Application research of wave-absorbing material based on graphene[J]. Trainer, 2017(3): 46-50.

[2] 刘攀博.石墨烯-导电聚合物-磁性纳米粒子复合材料的制备及微波吸收性能的研究[D].西安:西北工业大学,2015.  
LIU Panbo. Preparation and microwave

absorption properties of graphene-conducting polymers-magnetic nanoparticles composites [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2015.

[3] ZHANG Y, WANG X, CAO M. Confinedly implanted NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-rGO: cluster tailoring and highly tunable electromagnetic properties for selective-frequency microwave absorption[J]. Nano Research, 2018, 11(3): 1426-1436.

[4] YIN M, TIAN X Y, WU L L, et al. All-dielectric three-dimensional broadband Eaton lens with large refractive index range[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104: 094101.

[5] TIAN X Y, WU L L, YIN M, et al. Design and rapid fabrication of broadband wide-angle flattened Luneburg lens[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2016, 52(21): 175-181.

[6] STANSBURY J W, IDACAVAGE M J. 3D printing with polymers: challenges among expanding options and opportunities[J]. Dental Materials, 2016, 32(1): 54-64.

[7] 田小永,侯章浩,张俊康,等.高性能树脂基复合材料轻质结构3D打印与性能研究[J].航空制造技术,2017,60(10):34-39.

TIAN Xiaoyong, HOU Zhanghao, ZHANG Junkang, et al. Study on 3D printing process and performance of resin matrix composite lightweight structure[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2017, 60(10): 34-39.

[8] TIAN X Y, YIN M, LI D C. 3D printing: a useful tool for the fabrication of artificial electromagnetic (EM) medium[J]. Rapid Prototyping Journal, 2016, 22(2): 251-257.

[9] MILES P A, WESTPHAL W B, HIPPEL A V. Dielectric spectroscopy of ferromagnetic semiconductors[J]. Review of Modern Physics, 1957, 29(3): 279-307.

[10] LI X, FENG J, DU Y, et al. One-pot synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/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: 5535-5546.

[11] SONG C, YIN X, HAN M, et al. Three-dimensional reduced graphene oxide foam modified with ZnO nanowires for enhanced microwave absorption properties[J].

Carbon, 2017, 116: 50-58.

[12] KONG L, YIN X, YUAN X, et al. Electromagnetic wave absorption properties of graphene modified with carbon nanotube/poly(dimethyl siloxane) composites[J]. Carbon, 2014, 73: 185-193.

[13] CAO W Q, WANG X X, YUAN J, et al. Temperature dependent microwave absorption of ultrathin graphene composites[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 38: 10017-10022.

[14] BAI X, ZHAI Y, 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.

[15] SINGH V K, SHUKLA A, PATRA M K, et al. Microwave absorbing properties of a thermally reduced graphene oxide/nitrile butadiene rubber composite[J]. Carbon, 2012, 50(6): 2202-2208.

[16] WANG T, LI Y, GENG S, et al. Preparation of flexible reduced graphene oxide/poly(vinyl alcohol) film with superior microwave absorption properties[J]. RSC Advances, 2015, 5: 88958-88964.

[17] AL-GHAMDI A A, AL-GHAMDI A A, AL-TURKI Y, et al. Electromagnetic shielding properties of graphene/acrylonitrile butadiene rubber nanocomposites for portable and flexible electronic devices[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 88: 212-219.

[18] REN F, ZHU G, WANG Y, et al. Microwave absorbing properties of graphene nanosheets/epoxy-cyanate ester resins composites[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21: 585.

[19] JOSEPH N, VARGHESE J, SEBASTIAN M T. Graphite reinforced polyvinylidene fluoride composites an efficient and sustainable solution for electromagnetic pollution[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 123: 271-278.

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

[21] CHEN C Y, PU N W, LIU Y M, et al. Remarkable microwave absorption

performance of graphene at a very low loading ratio[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 114: 395–403.

[22] CHEN X, MENG F, ZHOU Z, et al. One-step synthesis of graphene/polyaniline hybrids by in situ intercalation polymerization and their electromagnetic properties[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(14): 8140–8148.

[23] WANG L, HUANG Y, HUANG H. N-doped graphene@polyaniline nanorod arrays hierarchical structures: synthesis and enhanced electromagnetic absorption properties[J]. *Materials Letters*, 2014, 124: 89–92.

[24] WANG L, HUANG Y, LI C, et al. A facile one-pot method to synthesize a three-dimensional graphene@carbon nanotube composite as a high-efficiency microwave absorber[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(3): 2228–2234.

[25] HAN M, YIN X, KONG L, et al. Graphene-wrapped ZnO hollow spheres with enhanced electromagnetic wave absorption properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 39: 16403–16409.

[26] SUN D, ZOU Q, WANG Y, et al. Controllable synthesis of porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO sphere decorated graphene for extraordinary electromagnetic wave absorption[J]. *Nanoscale*,

2014, 6(12): 6557–6562.

[27] 张明习. 超材料概论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014.

ZHANG Mingxi. Introduction to metamaterials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2014.

[28] LANDY N I, SAJU YIGBE S, MOCK J J, et al. Perfect metamaterial absorber[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(20): 207402.

[29] DING F, CUI Y, GE X, et al. Ultra-broadband microwave metamaterial absorber[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(10): 103506.

[30] GU C, QU S, PEI Z, et al. A wide-band, polarization-insensitive and wide-angle terahertz metamaterial absorber[J]. *Progress in Electromagnetics Research Letters*, 2010, 17(11): 171–179.

[31] ZHANG Y, DUAN J, ZHANG B, et al. A flexible metamaterial absorber with four bands and two resonators[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 705: 262–268.

[32] LIU X, LAN C, BI K, et al. Dual band metamaterial perfect absorber based on Mie resonances[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(6): 062902.

[33] ZHU J, MA Z, SUN W, et al. Ultra-broadband terahertz metamaterial

absorber[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(2): 4773–4779.

[34] JIANG W, YAN L, MA H, et al. Electromagnetic wave absorption and compressive behavior of a three-dimensional metamaterial absorber based on 3D printed honeycomb[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 4817.

[35] YIN L, DOYHAMBOURE-FOUQUET J, TIAN X Y, et al. Design and characterization of radar absorbing structure based on gradient-refractive-index metamaterials[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 132: 178–187.

[36] 熊益军, 王岩, 王强, 等. 一种基于3D打印技术的结构型宽频吸波超材料[J]. *物理学报*, 2018, 67(8): 106–113.

XIONG Yijun, WANG Yan, WANG Qiang, et al. Structural broadband absorbing metamaterial based on three-dimensional printing technology[J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(8): 106–113.

[37] SARENI B, KRÄHENBÜHL L, BEROUAL A, et al. Effective dielectric constant of periodic composite materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 80(3): 1688–1696.

通讯作者: 田小永, E-mail: leoxyt@mail.xjtu.edu.cn.

## 3D Printing of Graphene Metamaterial Absorbing Structure

TIAN Xiaoyong<sup>1,2</sup>, SHANG Zhentao<sup>1,2</sup>, YIN Lixian<sup>1,2</sup>, LI Dichen<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory for Manufacturing System Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Shaanxi Rapid Manufacturing Engineering Technology Research Center, Xi'an 710049, China)

**[ABSTRACT]** Graphene reinforced resin matrix composites have low density and excellent electromagnetic wave absorption properties, and are highly promising radar stealth absorbing materials. However, traditional graphene absorbing composite materials have complicated processes, making it difficult to prepare and manufacture complex structures. As an artificial electromagnetic medium, metamaterial is designed based on the electromagnetic properties of the material, and can realize the design of high-performance metamaterial absorber (MMA) through the design of unit cell structure, and can achieve the integrated manufacture of resin matrix MMA functional structure, taking advantages of rapid prototyping for complex structural parts using 3D printing technology. The research progress of the absorbing properties of graphene reinforced resin matrix composites and 3D printing metamaterials is emphasized. A 3D printed graphene reinforced polylactic acid composite gradient metamaterial absorbing structure based on wood pile structure is proposed. In the 4.5–40GHz band, this structure has an ultra broadband microwave absorption performance of 35.5GHz (reflection loss below –10dB).

**Keywords:** Graphene; Resin matrix composites; Metamaterial; 3D printing; Microwave absorption

(责编 海山)