

纺锤状 ZnO/还原氧化石墨烯异质结构 及其微波吸收性能

贺军哲¹, 孙新¹, 疏金成², 杨轩¹, 曹茂盛²

(1.北京环境特性研究所, 北京 100854; 2.北京理工大学, 北京 100081)

摘要: 目的 调节石墨烯的电磁匹配, 以实现最优的微波吸收性能。方法 通过改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯 GO, 以六水合硝酸锌、双六甲撑三胺、氧化石墨烯为原料, 采用水热法在 140 °C 获得了具有异质结构的包裹 r-GO 的纺锤状 ZnO 棒 (S-ZnO/r-GO)。通过 X 射线衍射分析仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 以及透射电子显微镜 (TEM) 测试, 分别对 S-ZnO/r-GO 的组成成分、形貌特征以及微观结构进行了表征, 同时采用同轴法, 通过矢量网络分析仪测试分析了不同填充浓度下 S-ZnO/r-GO 复合材料在 2~18 GHz 范围内的电磁特性, 并通过计算得到了材料的微波反射率损耗。结果 尺寸均匀且相互交织的纺锤状 ZnO 棒被大量褶皱的还原氧化石墨烯所包覆, 构建了一种相互连接的三维交织结构。纺锤状 ZnO 的引入以及三维结构的建立, 明显改善了 S-ZnO/r-GO 异质结构在 2~18 GHz 频率范围内的电磁特性和微波响应。在厚度为 2.0 mm, 频率为 14.8 GHz 处, 最大反射率损耗值达到 -40 dB, 有效吸收带宽几乎覆盖整个 Ku 波段。结论 纺锤状 ZnO/r-GO 复合材料表现出优异的微波吸收性能和较宽的有效吸收频段, 具有一定的应用前景。

关键词: 纺锤状 ZnO 棒; 还原氧化石墨烯; 异质结构; 电磁特性; 微波吸收

中图分类号: TM25 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)02-0088-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.02.011

Microwave Absorption Performance of Spindle-Shaped ZnO/Reduced Graphene Oxide Heterostructure

HE Jun-zhe¹, SUN Xin¹, SHU Jin-cheng², YANG Xuan¹, CAO Mao-sheng²

(1.Beijing Institute of Environmental Characteristics, Beijing 100854, China; 2.Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

ABSTRACT: This work aims to adjust the electromagnetic matching of graphene to achieve the best microwave absorption performance. Graphene oxide was prepared by improved Hummers method. The spindle-shaped ZnO rods wrapped by reduced graphene oxide (S-ZnO/r-GO) with heterostructure were synthesized by the hydrothermal method at 140 °C with Zinc nitrate hexahydrate, bis-hexamethylene triamine and graphene oxide as raw materials. The composition, morphology and micro-

收稿日期: 2019-10-13; 修订日期: 2019-12-20

Received: 2019-10-13; Revised: 2019-12-20

基金项目: 国家自然科学基金 (11774027, 11574261, 11604237, 51132002, 51072024, 51372282)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (11774027, 11574261, 11604237, 51132002, 51072024, 51372282)

作者简介: 贺军哲 (1991—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为二维先进功能材料和器件。

Biography: HE Jun-zhe (1991—), Male, Master, Engineer, Research focus: 2D advanced functional materials and devices.

通讯作者: 曹茂盛 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为电磁功能材料和器件。邮箱: caomaosheng@bit.edu.cn

Corresponding author: CAO Mao-sheng (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: electromagnetic functional materials and devices. E-mail: caomaosheng@bit.edu.cn

引文格式: 贺军哲, 孙新, 疏金成, 等. 纺锤状 ZnO/还原氧化石墨烯异质结构及其微波吸收性能[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 88-94.

HE Jun-zhe, SUN Xin, SHU Jin-cheng, et al. Microwave absorption performance of spindle-shaped ZnO/reduced graphene oxide heterostructure [J]. Surface technology, 2020, 49(2): 88-94.

structure of S-ZnO/r-GO were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The electromagnetic properties of S-ZnO/r-GO composite with different mass ratios were tested by vector network analyzer in the frequency range of 2~18 GHz through coaxial method, and the microwave reflection loss of the composite was calculated. The interlaced spindle-shaped ZnO rods with uniform shapes were wrapped with plenty crumpled r-GO sheets, thus constructing an interconnected 3D structure. Both the introduction of spindle-shaped ZnO and the construction of 3D structure significantly improved the electromagnetic characteristics and microwave response of S-ZnO/r-GO heterostructure in the frequency range of 2~18 GHz. A maximum reflection loss value of -40 dB was achieved at a thickness of 2.0 mm and a frequency of 14.8 GHz. The effective absorption bandwidth almost covered the whole Ku band. The composites of S-ZnO/r-GO exhibit prominent microwave absorption performance and wide effective absorption bandwidth and have certain application prospects.

KEY WORDS: spindle-shaped ZnO rod; reduced graphene oxide; heterostructure; electromagnetic characteristics; microwave absorption performance

近年来,随着电子设备和数字系统的快速发展,电磁干扰问题已经逐渐演变成为一种严重的污染问题。电磁波辐射通过热效应和累积效应,能够导致基因突变,破坏生物的免疫和代谢系统,严重威胁着人类的健康。除此之外,电磁干扰屏蔽与微波吸收也是军事尖端技术的重要研究内容。因此,急需找到一种能够有效衰减电磁波的功能性材料^[1-5]。石墨烯是一种低密度、微结构独特和电子性能非凡的单原子层厚度的材料,由于其在微波衰减领域具有巨大的应用潜力,已经吸引了国内外越来越多研究者的关注。然而由于石墨烯片层间较强的范德华力,当它单独作为微波吸收材料时,片层间往往容易团聚而不能表现出其潜在的性能。此外,纯的石墨烯电导比较高,存在着较差的阻抗匹配性,在微波吸收领域有一定的局限性。最有效的办法就是在还原氧化石墨烯(r-GO)中引入新的成分,形成异质结构,来作为微波吸收材料。结合 r-GO 的介电性能和异质成分的电磁特性被认为是一种进一步提高电磁衰减性能的有效方法^[6-10]。

氧化锌(ZnO)具有优异可控的介电性,其在光学、光电子、电化学、微波吸收等领域具有很大的发展潜力^[11-15]。此外,改变氧化锌的晶粒尺寸、形貌和微观结构已经被证明可有效调控其微波吸收性能^[16-19]。鉴于 ZnO 和 r-GO 独特的性能,本研究通过水热法构建一种还原石墨烯包裹纺锤状氧化锌棒的三维交织结构(S-ZnO/r-GO),与以往的工作相比,这种独特的结构表现出更好的微波吸收性能。

1 实验

1.1 氧化石墨烯的制备

100 mL 烧杯中加入 11.5 mL 浓硫酸,然后将其放入冰水浴中,待温度降至 0 °C 左右。在磁力搅拌下加入 0.5 g 鳞片石墨和 0.5 g 硝酸钠,搅拌均匀。以极缓慢的速度加入高锰酸钾,防止反应溶液温度变化过大,反应温度不超过 20 °C。随后在冰水浴中继续反

应 2~4 h,以便低温反应进行彻底。此时反应溶液较为黏稠,呈深绿色。移去冰水浴,将烧杯放入集热式恒温磁力搅拌器中,35 °C 下搅拌 1 h 后,缓慢加入 230 mL 去离子水,控制反应温度为 98 °C,并保温 15 min,得到深棕色溶液。将反应溶液倒入 480 mL 去离子水中,逐滴加入 15 mL 双氧水,溶液变为金黄色。将反应溶液搅拌 2 h,之后静置 12 h,倒掉上清液,将沉淀倒入透析膜中,透析 168 h,至外部溶液 pH 值接近中性。收集透析后的 20 mg GO 胶体,分散在 30 mL 去离子水中,用玻璃棒搅拌至不能观察到成块的胶体,得到悬浮液。将悬浮液在磁力搅拌器上搅拌过夜,然后在超声波清洗器中超声 4 h,将所得溶液在 3000 r/min 的离心机上离心半小时,取上层溶液,得到单层(少层)氧化石墨烯溶液。

1.2 纺锤状 ZnO/r-GO 的制备

分别将 0.187 g 双六甲撑三胺和 0.28 g 六水合硝酸锌分散在 60 mL 和 80 mL 的去离子水中,在磁力搅拌器上搅拌至完全溶解,将两种分散液混合,继续搅拌。然后,将步骤 1.1 的 GO 分散液和 20 mL 无水乙醇加入到上述混合液中,继续搅拌。将所得的混合液转移至聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,140 °C 下反应 2 h。待反应结束,得到黑色的沉淀,离心清洗,用去离子水和无水乙醇分别各清洗数次,在 130 °C 烘箱中干燥 24 h,得到 S-ZnO/r-GO 异质结构。

1.3 结构和性能表征

异质结构的物相表征采用 X'Pert PRO X 射线衍射仪(XRD),测试时使用 Cu 靶的 $K\alpha$ 辐射。通过扫描电子显微镜(SEM, HITACHI S-4800)和透射电子显微镜(TEM, JEOL-2100)研究异质结构的形貌和微观结构。采用同轴法测试材料的电磁参数。由于纯的材料粉体很难成形并进行测量,以透波性、柔韧性、可塑性好的石蜡为基体,制备质量分数分别为 45%、55%、65%的 S-ZnO/r-GO/石蜡复合材料。称取

0.045、0.055、0.065 g 的 S-ZnO/r-GO 粉体和 0.055、0.045、0.035 g 的石蜡, 分别混合装入 3 个 100 mL 的烧杯中, 加入 20 mL 的乙醚, 超声分散, 使异质材料粉体和石蜡均匀混合。待乙醚蒸发完毕后, 冷却至室温, 将样品装入模具中, 压成外径 7.03 mm、内径 3.0 mm 的圆环体, 厚度一般在 2 mm 左右。利用矢量网络分析仪 (ANRITSU 37269D) 在 2~18 GHz 的频率范围内测试样品的电磁参数。

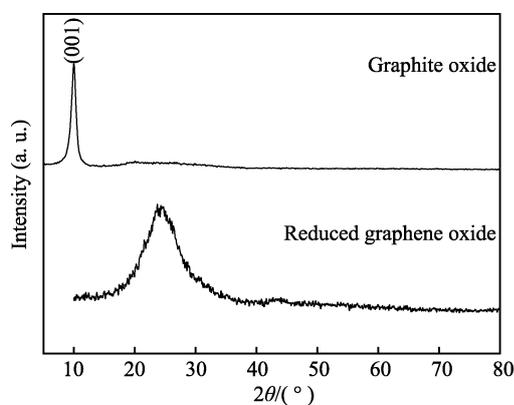
2 结果及分析

2.1 物相及微观形貌

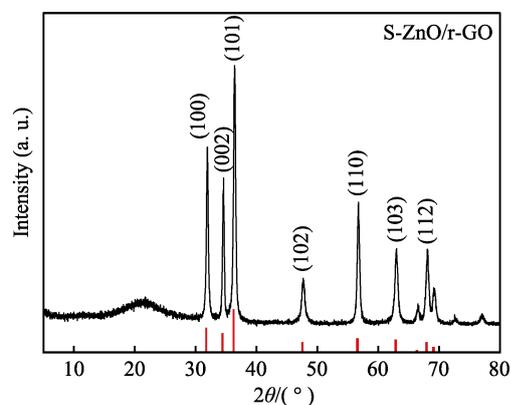
图 1 分别为 GO、r-GO 以及纺锤状 ZnO/r-GO 的 XRD 谱图。从图 1a 中可以看到, 氧化石墨烯的衍射峰出现在 $2\theta=10^\circ$, 且没有明显的石墨峰出现, 表明由于羟基、环氧基以及羧基含氧官能团的引入, 增大了石墨片层的层间距。水热还原之后, 由于石墨烯层无序性的增加, r-GO 的特征衍射峰出现在 $2\theta=23.7^\circ$ ^[20]。由图 1b 可以观察到, 纺锤状 ZnO/r-GO 的特征衍射峰 $2\theta=31.8^\circ$ 、 34.4° 、 36.3° 、 47.5° 、 56.6° 、 62.9° 、 68° 分别对应着 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)晶面, 均符合标准 PDF 卡片 (JCPDS No.36-1451), 是典型的六角纤锌矿晶体

结构。此外, 在 $2\theta=21.7^\circ$ 所示的石墨(002)的衍射峰, 表明大部分含氧官能团已经从氧化石墨烯的表面被移除^[21,22]。与此同时, 在纺锤状 ZnO/r-GO 的衍射峰中没有观察到 GO 的特征衍射峰, 更进一步表明 GO 在水热过程中已经被完全还原为 r-GO。然而, 在纺锤状 ZnO/r-GO 的 XRD 图谱中没有观察到明显的 r-GO 的特征衍射峰, 这是因为, 与纺锤状 ZnO 相比, 其衍射强度较低。

为了更进一步说明异质结构中 r-GO 的存在, 分别对 GO、r-GO 和纺锤状 ZnO/r-GO 进行拉曼光谱分析, 如图 2 所示。从图 2a 可以观察到, GO 有两个明显的特征衍射峰, 即由石墨片层内的无序及缺陷引起的 $\sim 1345\text{ cm}^{-1}$ 处的 D 峰和由 sp^2 碳原子的面内振动引起的 $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ 处的 G 峰。从图 2b r-GO 的拉曼光谱中可以观察到, r-GO 的典型拉曼峰与 GO 具有相似的峰形与位置。纺锤状 ZnO/r-GO 呈现出与 r-GO 相同位置和趋势的 D 峰和 G 峰, 说明纺锤状 ZnO/r-GO 中的 GO 已被还原为 r-GO。此外, 由于在石墨类材料中, D 峰强度与 G 峰强度的比值代表着 sp^2 域无序程度和平均尺寸。r-GO 的 I_D/I_G 值为 ~ 1.07 , 大于 GO 的 I_D/I_G 值 (~ 0.93), 说明经过水热还原后的 r-GO 表现出更多的缺陷和无序性, 增大了其在交变电场下的损耗, 有利于材料的微波吸收性能。与此



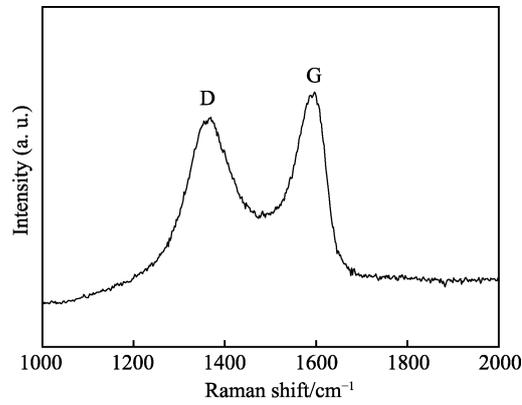
a GO和r-GO



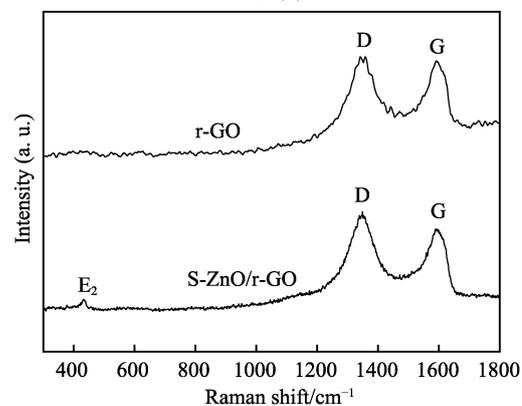
b 纺锤状ZnO/r-GO

图 1 X射线衍射图

Fig.1 XRD pattern: a) GO and r-GO; b) spindle-shaped ZnO/r-GO sample



a GO



b r-GO与纺锤状ZnO/r-GO

图 2 拉曼光谱

Fig.2 Raman spectra: a) GO; b) r-GO and spindle-shaped ZnO/r-GO sample

同时, 纺锤状 ZnO/r-GO 的 I_D/I_G 值 (~ 1.2) 大于 r-GO 的 I_D/I_G 值 (~ 1.07), 这是由于纺锤状 ZnO 与 r-GO 间的界面作用, 更进一步提升了复合材料的微波吸收性能。在纺锤状 ZnO/r-GO 的拉曼光谱中还能观察到典型的 ZnO 的 E_2 拉曼模式 ($\sim 436 \text{ cm}^{-1}$)^[23]。由上述 XRD 数据和 Raman 光谱, 可以判定 ZnO 和 r-GO 的存在。

图 3 为纺锤状 ZnO/r-GO 的 SEM 图、TEM 图以及 HRTEM 图。从图 3a 中可以看到, 相互搭接的纺锤状 ZnO 棒被大量褶皱的 r-GO 所包裹, 构建了一种三维交织结构。而从图 3b 中可以更清楚地看到, 纺

锤状 ZnO 棒尺寸均匀, 且相互交错搭接, 被石墨所包裹。与此同时, 在图 3b 中还可以看到透明状的 r-GO, 并且带有褶皱。为了更进一步地给出异质结构, 尤其是两相界面处的微观细节, 对复合材料进行了高分辨率透射电镜表征, 如图 3c 所示。HRTEM 显示了晶格间距为 0.24 nm 的六方纤锌矿结构 ZnO 的 (101) 晶面, 与图 1b 中的 XRD 相一致。此外, 从图 3c 中可以清楚地观察到 ZnO 与 r-GO 两相的分界面 (白色虚线)。异质结构中丰富的界面在交变电场的作用下会发生界面极化, 对介电损耗产生贡献, 有利于提高复合材料的微波吸收性能^[24,25]。

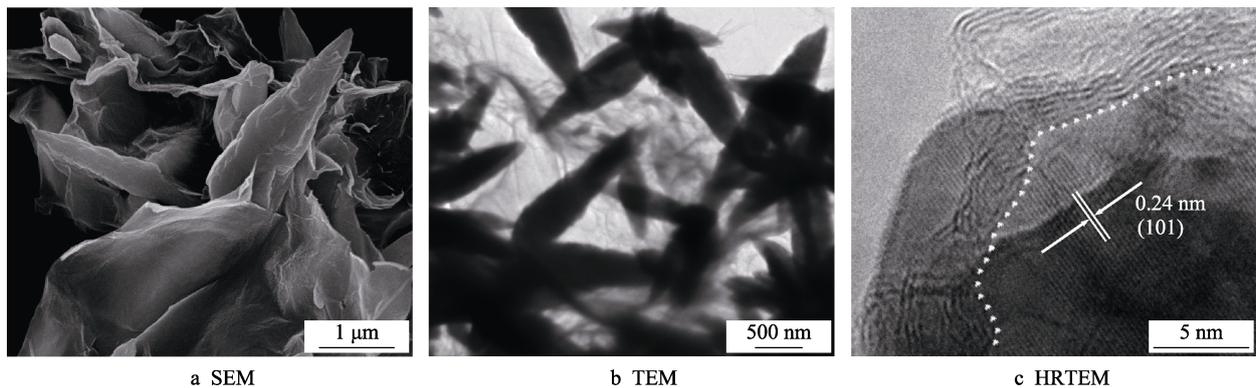


图 3 纺锤状 ZnO/r-GO 的微观表征

Fig.3 Microstructure characterization of spindle-shaped ZnO/r-GO

图 4 为纺锤状 ZnO/r-GO 的热重分析曲线。从图 4 中可以看到, 在 350 °C 之前, 纺锤状 ZnO/r-GO 的热重曲线呈现出平缓下降的趋势, 这个阶段主要是 r-GO 表面残余官能团的分解。曲线在 350 °C 左右表现出急剧下降的趋势, 在这个阶段, 复合材料中的 r-GO 逐渐分解。而在 500 °C 之后, 异质结构复合材料的热重曲线趋于平稳, 表明异质结构中的 r-GO 已被完全分解^[26]。由于异质结构复合材料中的 r-GO 能够在空气中完全分解, 剩下的残余物只有 ZnO, 因此根据热重曲线及残余物剩余量, 可以确定异质结构复合材料中 ZnO 与 r-GO 的质量比为 4 : 1。

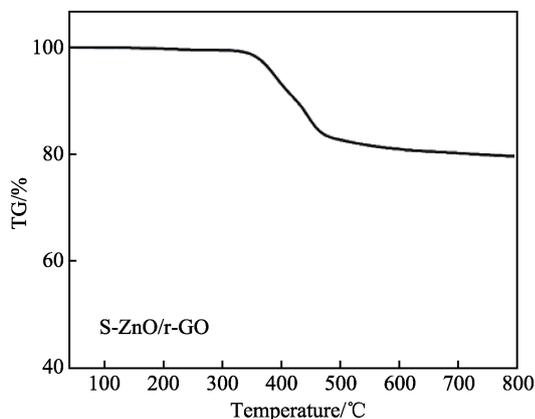


图 4 纺锤状 ZnO/r-GO 的热重分析曲线

Fig.4 TG curves of spindle-shaped ZnO/r-GO sample

2.2 电磁特性

复介电常数和复磁导率是表征材料微波电磁特性最直观的参数。由于 ZnO 和 r-GO 均为非磁性材料, 可将复合材料的复磁导率实部和虚部分别设为 1 和 0。图 5 为不同填充浓度纺锤状 ZnO/r-GO 复合材料在 2~18 GHz 频率范围内的复介电常数实部和虚部。一般来说, 材料的介电常数实部 (ϵ') 反映吸波材料在电磁场作用下产生的极化强度, 而介电常数虚部 (ϵ'') 则是反映在外加电场作用下, 电偶极矩产生重排引起的损耗。如图 5 所示, 异质结构复合材料的复介电常数实部随着填充浓度增加而依次增大, 由 5.2 增大至 11.9, 这是因为随着填充浓度的增加, 极化强度增强。而随着填充浓度的增加, 异质结构的介电虚部也依次增大, 从 1.4 增大至 6.9。可以看出, 纺锤状 ZnO/r-GO 异质结构复合材料的复介电常数遵从有效介质理论。此外, 在 2~18 GHz 频率范围内, 异质结构复合材料的复介电常数实部和虚部均随频率增加而减小。从图 5b 可以看出, 在较高填充浓度下 (55% 和 65%), 异质结构的介电虚部随着频率的增大, 会出现较明显的弛豫峰。

根据德拜理论, 介电常数的虚部反映电磁能的损耗能力。而介电损耗是由偶极损耗和电导损耗组成的。介电常数的实部和虚部分别由公式(1)和(2)表示:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

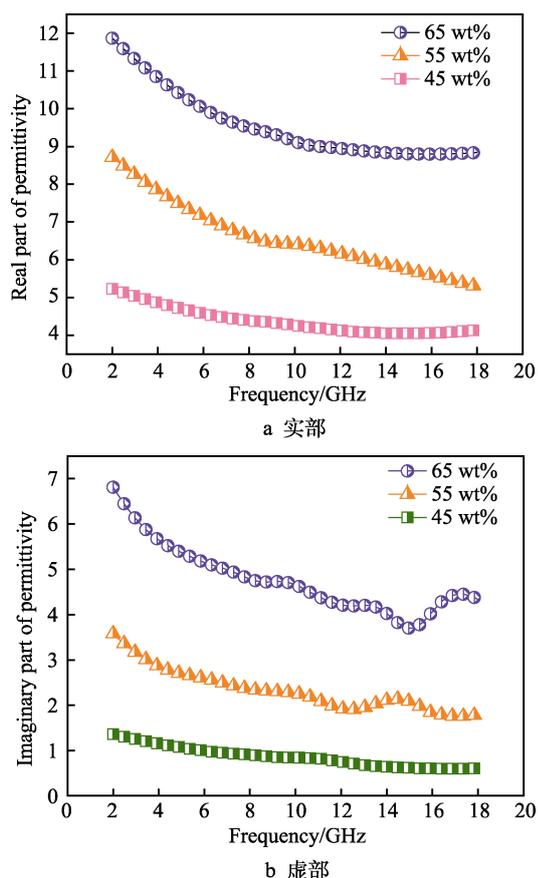


图5 不同填充浓度纺锤状 ZnO/r-GO 的介电常数
Fig.5 The permittivity of spindle-shaped ZnO/r-GO with different mass ratios: a) real part, b) imaginary part

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (2)$$

其中, ε_s 为静态介电常数, ε_∞ 为极限高频下的相对介电常数, ω 为角频率, σ 为电导, τ 为极化松弛时间, 极化松弛时间与频率 f 和温度 T 有关。

图 5b 所示纺锤状 ZnO/r-GO 异质结构复合材料的介电虚部 ε'' 在 2~18 GHz 范围内出现介电弛豫峰。这些介电弛豫峰主要来源于偶极子极化、界面极化和它们的协同作用以及电导损耗。由于材料通过水热法制备, 因此在 r-GO 纳米薄片的表面必然会存在一些残余官能团和大量缺陷, 在交变电磁场的作用下, 这些官能团和缺陷会发生空间电荷极化, 对介电损耗产生一定的贡献。除此之外, 纺锤状 ZnO 晶粒中难免会出现一定的晶格缺陷, 而这也对介电损耗产生贡献。界面极化同样对介电损耗产生贡献, 纺锤状 ZnO/r-GO 异质结构的界面极化不仅来源于纺锤状 ZnO 棒相互交叉搭接所出现的接触界面, 还来源于 r-GO 纳米片包裹纺锤状 ZnO 形成的异质相之间丰富的界面。由公式(2)可知, 电导 σ 也是影响 ε'' 的重要因素。在以碳材料 r-GO 为基础的复合材料中, 电导主要来源于 r-GO 纳米片聚集、搭接形成的网络电导, 因此电导损耗也会对介电损耗产生影响。在较低填充浓度下(45%), 复合材料中纺锤状 ZnO/r-GO 的含

量较少, 不足以构建三维导电网络, 而随着填充浓度的增大, 导电网络逐渐形成, 因此较之低填充浓度下会出现新的介电弛豫峰。

2.3 微波吸收性能

材料的微波吸收性能是通过材料在交变电磁场下的反射率损失来表征的。根据传输线理论, 通过材料的电磁参数(复介电常数和复磁导率)计算, 得到材料的反射率损失(RL), 其可以表示为:

$$RL = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (3)$$

其中, Z_0 为自由空间波阻抗, 由公式(4)表示。 ε_0 和 μ_0 分别表示自由空间的复合介电常数和复合磁导率。 Z_{in} 表示纺锤状 ZnO/r-GO 异质结构复合材料吸波层与自由空间界面的输入阻抗, 可由公式(5)表示。在公式(5)中, c 为电磁波在自由空间的传播速度, 即光速; f 代表微波频率; d 是吸波涂层的厚度; ε_r 和 μ_r 分别表示复合介质的复合介电常数和复合磁导率。

$$Z_0 = \sqrt{\mu_0 / \varepsilon_0} \quad (4)$$

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_r}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}} \tanh \left[j \frac{2\pi}{c} \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} f d \right] \quad (5)$$

图 6a、6b 和 6c 给出了不同填充浓度纺锤状 ZnO/r-GO 异质结构复合材料在 1.5~4.0 mm 厚度区间内的反射率损失随频率的变化。从图中可以看出, 在 45% 填充质量分数下, 复合材料的反射率损失随着厚度的增加, 吸收峰值均逐渐向低频移动, 且在厚度为 4.0 mm 处达到最大反射率损失(RL), 约为 -18 dB。而随着填充浓度的逐渐增大, 异质结构复合材料的最大吸收峰表现出相似的随厚度的增加而向低频移动的趋势。从图 6b 和 6c 中可以看到, 当复合材料的填充质量分数分别为 55% 和 65% 时, 纺锤状 ZnO/r-GO 异质结构均在厚度为 2.0 mm 处达到最大反射率损耗, 分别为 -24、-40 dB。可以看到, 微波吸收材料想要获得最优的微波吸收性能, 除了材料的本征电磁特性之外, 厚度和填充浓度是两个重要的因素。而在图 6c 中, 纺锤状 ZnO/r-GO 异质结构复合材料在填充质量分数为 65% 时, 最大反射率损耗随着厚度的增大, 表现出先减小后增大的趋势, 可以用 1/4 波长谐振吸收模型来解释。即单层吸波材料的谐振吸收行为, 当材料的微波响应接近于谐振吸收时, 电磁波的入射波与在材料中的反射波会在材料表面形成驻波, 产生最佳的微波能量衰减, 满足 1/4 波长谐振吸收模型^[27,28]。纺锤状 ZnO/r-GO 异质结构复合材料在厚度为 2.0 mm、频率为 14.8 GHz 处达到 -40 dB 的最大反射率损耗值, 有效吸收带宽几乎覆盖整个 Ku 波段。除此之外, 在相同的厚度 ($d=2.0$ mm) 下, 纺锤状 ZnO/r-GO 异质结构复合材料最大反射率损失随着填充浓度的增加而逐渐向低频移动, 如图 6d 所示, 这是因为, 随着填充浓度的增加, 相同厚度下复合材料

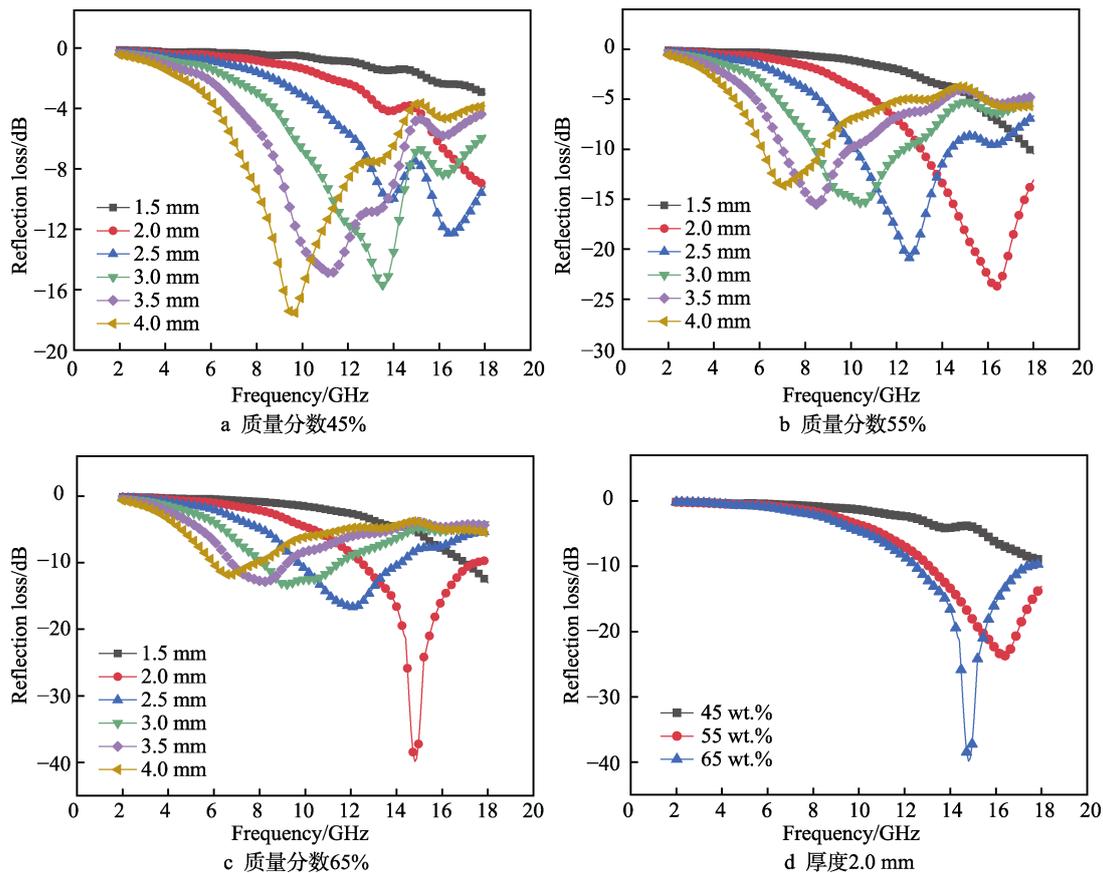


图 6 不同填充浓度纺锤状 ZnO/r-GO 在不同厚度下的反射率损耗
 Fig.6 Reflection loss of spindle-shaped ZnO/r-GO with different mass ratios and thickness:
 a) 45 wt%; b) 55 wt%; c) 65 wt%; d) 2 mm

内有效吸波成分密度增大，相当于有效厚度增大，因此最大反射率损失逐渐向低频移动。

纺锤状 ZnO/r-GO 异质结构复合材料增强的微波吸收性能主要来源于介电损耗和电导损耗。异质结构复合材料的介电损耗不仅来源于氧化还原处理的 r-GO 纳米片、包裹于 r-GO 内的纺锤状 ZnO 的偶极极化以及纺锤状 ZnO 棒相互交叉搭接所出现的接触界面，还来源于 r-GO 纳米片包裹纺锤状 ZnO 形成的异质相之间丰富的界面。除此之外，随着填充浓度的增加，促进了较大比表面积和长径比的 r-GO 纳米薄片导电网络的形成，从而提高了异质结构复合材料的导电性能，增大了电导损耗。

3 结论

1) 通过简单的一步水热法直接合成纺锤状 ZnO/r-GO 异质结构，并构建了一种相互连接的三维交织结构。

2) 纺锤状 ZnO/r-GO 异质结构复合材料在厚度为 2.0 mm、频率为 14.8 GHz 时表现出优异的吸波性能，最大反射损耗值为 -40 dB，并且实现了宽频吸收，有效吸收带宽几乎覆盖整个 Ku 波段。

3) 纺锤状 ZnO/r-GO 异质结构在绿色电磁波吸

收材料方面具有巨大的研究价值与应用潜力，同时，本研究可以为设计新型的石墨基微波吸收材料提供思路。

参考文献：

- [1] CAO M S, WANG X X, CAO W Q, et al. Thermally driven transport and relaxation switching self-powered electromagnetic energy conversion[J]. Small, 2018, 14(29): 1800987.
- [2] CAO M S, WANG X X, ZHANG M, et al. Electromagnetic response and energy conversion for functions and devices in low-dimensional materials[J]. Advanced functional materials, 2019, 29(25): 1807398.
- [3] LI Y, LIU X F, NIE X Y, et al. Multifunctional organic-inorganic hybrid aerogel for self-cleaning, heat-insulating, and highly efficient microwave absorbing material[J]. Advanced functional materials, 2019, 29: 1807624.
- [4] LI X L, YIN X W, SONG C Q, et al. Self-assembly core-shell graphene-bridged hollow MXenes spheres 3D foam with ultrahigh specific EM absorption performance[J]. Advanced functional materials, 2018, 28: 1803938.
- [5] ZHANG X J, ZHU J Q, YIN P G, et al. Tunable high-performance microwave absorption of Co_{1-x}S hollow

- spheres constructed by nanosheets within ultralow filler loading[J]. *Advanced functional materials*, 2018, 49(28): 1800761.
- [6] DING X, HUANG Y, LI S P, et al. 3D architecture reduced graphene oxide-MoS₂ composite: preparation and excellent electromagnetic wave absorption performance[J]. *Composites: part A*, 2016, 90: 424-432.
- [7] 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: 765-777.
- [8] WANG X X, MA T, SHU J C, et al. Confinedly tailoring Fe₃O₄ clusters-NG to tune electromagnetic parameters and microwave absorption with broadened bandwidth[J]. *Chemical engineering journal*, 2018, 332: 321-330.
- [9] HOU Z L, LIU X D, SONG W L, et al. Graphene oxide foams: the simplest carbon-air prototypes for unique variable dielectrics[J]. *Journal of materials chemistry C*, 2017, 5: 3397-3407.
- [10] LIU P Y, WANG L M, CAO B, et al. Designing high-performance electromagnetic wave absorption materials based on polymeric graphene-based dielectric composites: from fabrication technology to periodic pattern design[J]. *Journal of materials chemistry C*, 2017, 5: 6745-6754.
- [11] LIU J, CAO W Q, JIN H B, et al. Enhanced permittivity and multi-region microwave absorption of nanoneedle-like ZnO in the X-band at elevated temperature[J]. *Journal of materials chemistry C*, 2015, 3: 4670-4677.
- [12] 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: 16403-16409.
- [13] SUN D P, ZOU Q, WANG Y P, et al. Controllable synthesis of porous Fe₃O₄@ZnO sphere decorated graphene for extraordinary electromagnetic wave absorption[J]. *Nanoscale*, 2014, 6: 6557-6562.
- [14] DONG S Y, LI Y K, SUN J Y, et al. Facile synthesis of novel ZnO/RGO hybrid nanocomposites with enhanced catalytic performance for visible-light-driven photodegradation of metronidazole[J]. *Materials chemistry and physics*, 2014, 145: 357-365.
- [15] FENG W, WANG Y M, CHEN J C, et al. Reduced graphene oxide decorated with in-situ growing ZnO nanocrystals: facile synthesis and enhanced microwave absorption properties[J]. *Carbon*, 2016, 108: 52-60.
- [16] SONG C Q, YIN X W, HAN M K, et al. Three-dimensional reduced graphene oxide foam modified with ZnO nanowires for enhanced microwave absorption properties[J]. *Carbon*, 2017, 116: 50-58.
- [17] LIU X, WANG L S, MA Y T, et al. Facile synthesis and microwave absorption properties of yolk-shell ZnO-Ni-C/RGO composite materials[J]. *Chemical engineering journal*, 2018, 333: 92-100.
- [18] LUO H L, XIONG G Y, CHEN X Q, et al. ZnO nanostructures grown on carbon fibers: morphology control and microwave absorption properties[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2014, 593: 7-15.
- [19] LU M M, CAO W Q, SHI H L, et al. Multi-wall carbon nanotubes decorated with ZnO nanocrystals: mild solution-process synthesis and highly efficient microwave absorption properties at elevated temperature[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2014, 2: 10540-10547.
- [20] WEN B, CAO M S, LU M M, et al. Reduced graphene oxides: light-weight and high-efficiency electromagnetic interference shielding at elevated temperatures[J]. *Advanced materials*, 2014, 26(21): 3484-3489.
- [21] WU F, XIA Y L, WANG Y, et al. Two-step reduction of self-assembled three-dimensional (3D) reduced graphene oxide (RGO)/zinc oxide (ZnO) nanocomposites for electromagnetic absorption[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2014, 2: 20307-20315.
- [22] XU Y X, SHENG K X, LI C, et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process[J]. *ACS nano*, 2010, 4(7): 4324-4330.
- [23] BAHUGUNA A, KUMAR S, KRISHNAN V. Nanohybrid of ZnO-RGO as heterogeneous green catalyst for the synthesis of medicinally significant indole alkaloids and their derivatives[J]. *Chemistry select*, 2018, 3: 314-320.
- [24] SHE W, BI H, WEN Z W, et al. Tunable microwave absorption frequency by aspect ratio of hollow polydopamine@ α -MnO₂ microspindles studied by electron holography[J]. *ACS applied materials and interfaces*, 2016, 8: 9782-9789.
- [25] XIE A M, SUN M X, ZHANG K, et al. In situ growth of MoS₂ nanosheets on reduced graphene oxide (RGO) surfaces: interfacial enhancement of absorbing performance against electromagnetic pollution[J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2016, 18: 24931-24936.
- [26] 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: 14596-14605.
- [27] HE J Z, WANG X X, ZHANG Y L, et al. Small magnetic nanoparticles decorating reduced graphene oxides to tune the electromagnetic attenuation capacity[J]. *Journal of materials chemistry C*, 2016, 4(29): 7130-7140.
- [28] WEN F S, ZHANG F, XIANG J Y, et al. Microwave absorption properties of multiwalled carbon nanotube/FeNi nano powders as lightweight microwave absorbers[J]. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2013, 343: 281-285.