

# $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>复合材料 制备及吸波性能研究

邵德洋, 王晓磊

沈阳工业大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳

收稿日期: 2023年3月30日; 录用日期: 2023年5月23日; 发布日期: 2023年5月31日

## 摘要

不断增加的电磁波干扰辐射和污染正严重威胁着人类健康。鉴于这种情况, 已经合成的各种吸波材料, 虽然获得了良好的电磁波吸收性能, 但集中研究在高频区, 可调节性能差并且存在匹配厚度高、有效带宽窄等缺点, 阻碍了实际应用, 合理的微观结构设计和成分选择是实现高性能吸波材料的有效途径。本文采用LiF和HCl刻蚀母相Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>制备了Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>, 采用溶剂法通过控制醇水比得到不同 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>比例的 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>复合材料。C-3样品表现出最佳的微波吸收性能, 在2 mm的薄厚度情况下, 拥有-33.86 dB的最小反射损耗, 并且对应了4.2 GHz的有效吸收带宽, 相对于 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>复合材料,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>复合材料在低频率获得了1.8 GHz带宽的有效吸收, 最小反射损耗为-33.6 dB, 对应厚度为5 mm。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>磁性粒子的引入不仅额外增加了异质界面, 而且为复合材料提供了新的损耗方式, 强化微波衰减能力, 有效优化了Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>的吸波能力。

## 关键词

Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 复合吸波材料

# Preparation and Microwave Absorbing Properties of $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> Composites

Deyang Shao, Xiaolei Wang

School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang Liaoning

Received: Mar. 30<sup>th</sup>, 2023; accepted: May 23<sup>rd</sup>, 2023; published: May 31<sup>st</sup>, 2023

## Abstract

The increasing electromagnetic interference radiation is threat to human health. In light of this, several synthetic microwave absorbent materials have been developed, although they have obtained good electromagnetic wave absorption properties, however, focusing on the high-frequency region with low adjustable performance and high matching thickness and narrow effective bandwidth, hinders the practical application, reasonable microstructure design and composition selection are effective ways to realize high-performance microwave absorbing materials. In this thesis, etching the  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  with LiF and HCl prepared the  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  materials, the solvent method was used to obtain  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composites with different  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  ratios by controlling the alcohol-water ratio, study shows: the C-3 sample with 1:4 controlled alcohol-water ratio demonstrated the best performance for microwave absorption. The effective absorption bandwidth is up to 4.2 GHz, and the minimum reflection loss is  $-33.86$  dB with a thickness of 2 mm. Compared to  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composites,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composites at a thickness of 5 mm, composites achieve efficient absorption of 1.8 GHz bandwidth at low frequency, with a minimum reflection loss of  $-33.6$  dB. The addition of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles not only creates the contact, but also provides a new loss mode for the composite material, increasing the microwave attenuation force effectively optimizes the absorption capacity of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ .

## Keywords

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Electromagnetic Wave Absorbing Composite

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来,随着科技的发展技术发展迅速,电子设备应用广泛,为日常生活提供了极大的便利。同时,也大规模加剧了电磁辐射污染,已成为严重的环境污染问题,严重威胁人体健康,妨碍精密电子设备的运行和使用寿命。对公共卫生、电子电信设备的正常运行造成直接影响。因此需要一种能将电磁波能量转化为热能或其他形式能量的材料,在日常生活中保护人们避免电磁波对健康的危害。在军事领域,为提高作战效能而保护武器免受电磁干扰[1] [2] [3] [4]。截止目前,消除电磁污染危害最可行的途径之一是开发高性能电磁波吸收和电磁干扰屏蔽材料[5]。二维材料是最具竞争力和最有前途的吸收剂, MXene 是典型的代表[6]。

MXene 是一种由过渡金属的碳化物和氮化物组成的二维结构材料,由 Yury Gogotsi 等人于 2011 年首次报道[7]。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  是 MXene 中研究最多的成员之一。它是通过从三维层状相中选择性地蚀刻 Al 元素得到的。它有  $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$  的一般公式,其中 M 只代表早期过渡金属(如 Mo、Nb 和 Ti)、 $n = 1, 2$  或 3, X 是  $-\text{O}$ 、 $-\text{OH}$  或  $-\text{F}$  [8]。然而单一的 MXenes 由于阻抗不匹配等不能满足较高的反射损耗,将 MXenes 与其他相结合能够解决这一现象。Zhang 等人[9]采用溶剂热法,在  $200^\circ\text{C}$  温度下提供还原环境,保护  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 不被氧化,得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米复合材料。含 25 wt% 四氧化三铁的样品表现出优异的电磁波吸收能力,在 15.7 GHz 时出现了  $-57.2$  dB 的最小反射损耗,1.4 GHz 的有效吸收带宽(厚度 4.2 mm)。He 等人[10]采用水热法制备了磁性 FeCo 修饰的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Mxene}$  复合材料。复合材料显示出 8.8 GHz 较宽的有

效带宽(RL < -10 dB), 而厚度只有 1.6 mm。Guo 等人[11]采用静电自组装在 MXene 纳米片均匀锚定 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒成功制备 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MXene 复合材料。含 3% wt 的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MXene 复合材料的石蜡基复合材料的最小反射损耗低至-41.83 dB, 表现出比 MXene 纳米片(RL<sub>min</sub> = -5.03 dB)更强的电磁波吸收性能。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验方案

将 1 g LiF 粉末加入到 40 mL 9 M HCl 试剂中, 搅拌均匀。将 1 g Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 粉体缓慢加入到上述刻蚀剂中。将混合液置于 50°C 水浴恒温搅拌 24 小时, 离心回收, 在 40°C 下干燥 24 h, 得到 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>。

量取无水乙醇和蒸馏水加入烧杯中, 向烧杯中加入 0.54 g 的 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 超声使其充分溶解, 加入 NaBH<sub>4</sub> 磁力搅拌。待其反应结束(Fe<sup>3+</sup>:Fe<sup>2+</sup> = 1:1), 加入 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 继续搅拌使其分散均匀, 移入反应釜, 加入 NaAC, 搅拌均匀放入鼓风干燥箱 200°C 反应 10 小时。待其反应结束, 自然冷却至室产物反复用去离子水、无水乙醇离心洗涤, 真空抽滤回收样品, 置于 40°C 真空干燥箱中干燥 8 h, 得到 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合材料。实验所需的化学试剂如表 1 所示。

**Table 1.** Chemical reagents in experiment

**表 1.** 实验中所用化学试剂

化学试剂	化学式	规格	生产厂家
盐酸	HCl	37.5%	天津市富宇精细化工有限公司
氟化锂	LiF	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
硼氢化钠	NaBH <sub>4</sub>	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
无水乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	分析纯(AR)	天津市富宇精细化工有限公司
六水三氯化铁	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	分析纯(AR)	国药集团化学试剂有限公司
钛碳化铝	Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	纯度 > 99.99%	北京福斯曼科技有限公司
无水乙酸钠	CH <sub>3</sub> COONa	分析纯(AR)	天津市大茂化学试剂厂

为了寻找 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合材料最佳吸波性能, 采用控制变量法, 在其他工艺相同的情况下, 只改变醇水比, 以此来调节的 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的比例, 合成四种复合材料。具体工艺参数如下表 2 所示。

**Table 2.** Process parameters of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> composite materials

**表 2.** α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合材料工艺参数

样品名称	醇水比	Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> T <sub>x</sub> (g)
C-1	0:1	0.6
C-2	1:8	0.6
C-3	1:4	0.6
C-4	1:1	0.6

### 2.2. 实验仪器

实验所需的仪器设备如表 3 所示。

**Table 3.** Main equipment used in experiment  
**表 3.** 主要实验仪器和设备

主要仪器名称	规格与型号	生产厂家
数显恒温水浴锅	HH-2	江苏省金坛市荣华仪器有限公司
电热鼓风干燥箱	101-1	北京中兴伟业仪器有限公司
电子天平	FA2204B	上海精密科学仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海精宏实验设备有限公司
超声波清洗机	KQ-100	昆山市超声仪器有限公司
离心机	TG16-WS	上海卢湘仪离心机仪器有限公司
磁力搅拌器	SZCL-2	郑州杜甫仪器厂
聚四氟乙烯反应釜	100 mL	山东济南恒化有限公司

### 2.3. 表征设备

#### 2.3.1. 扫描电子显微镜测试(SEM)分析

本实验采用型号 ZEISS GeminiSEM 300 扫描电子显微镜(SEM), 操作电压 15 kV, 放大倍率 100~500,000。制样时需用导电胶固定粉体并放在样品台上, 不导电样品需做喷金处理。

#### 2.3.2. X 射线(XRD)衍射分析

本实验采用型号 Miniflex 600 X 射线衍射仪。设备参数为: 铜靶为阳极靶, 工作电压 40 kV、电流 15 mA、扫描速度 10°/min、扫描角度 3°~90°。

#### 2.3.3. 电磁吸波性能测试分析

本实验使用仪器为 Agile Technologies 生产的型号为 E5071C 的网络矢量分析仪, 对制备的样品在 2~18 GHz 频率范围内进行测试。选用无介电性能, 无磁性的固体石蜡作为填充剂, 被测样品为外径 7.0 mm、内径 3.04 mm、厚度为 2 mm 的同轴圆环状试样, 分析材料的吸波性能。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 物相分析

不同醇水比制备的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合材料的 XRD 测试结果如图 1 所示。从图 1(a)可知, C-1、C-2、C-3、C-4 样品中 35.4°和 62.5°处的衍射峰分别对应 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的(440)和(311)晶面(JCPDS.75-0033) [12], 而 C-1、C-2、C-3 样品中 33.2°的衍射峰则对应  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的(104)晶面(JCPDS.33-0664) [13], 6.48°和 60.81°对应 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 的(002)和(110)晶面[14], 表明成功制备  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合材料。从图 1(b)中我们可以明显的看到随着醇水比的增加, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的(440)和(311)衍射峰峰强的增加和  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的(104)峰峰强减弱, 达到了通过醇水比的改变以改变  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 比例。

### 3.2. 微观形貌

通过 SEM 可以来表征不同醇水比制备的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合材料的微观形貌, 图 2(a)~(d) 对应于在四种不同醇水比下制备的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合材料的扫描电镜图像。从图中可以清楚看到 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 的层状结构在所有的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合材料中都没有遭到破坏。如图 2(a)、

图 2(d)所示, C-1 与 C-4 样品生成的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒为球形, 且半径较大, 并且发生了严重的团聚, 这会使样品比表面积减少, 这可能导致样品的电磁波吸收性能下降。由图 2(b), C-2 样品并没有生成较大形状的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒, 但是团聚现象仍然较为严重, 并且  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒尺寸不规则, 而图 2(c)中的 C-3 样品中  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒分布较为均匀, 并且一部分  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒复合在 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 的层间, 这提高了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 与  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的异质界面, 有效增大了界面极化[15]。C-3 样品的元素分布图如图 2(e)~(h)所示, 表明其含有 Ti、C、O、Fe 元素, 表明  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> 复合材料成功制备。

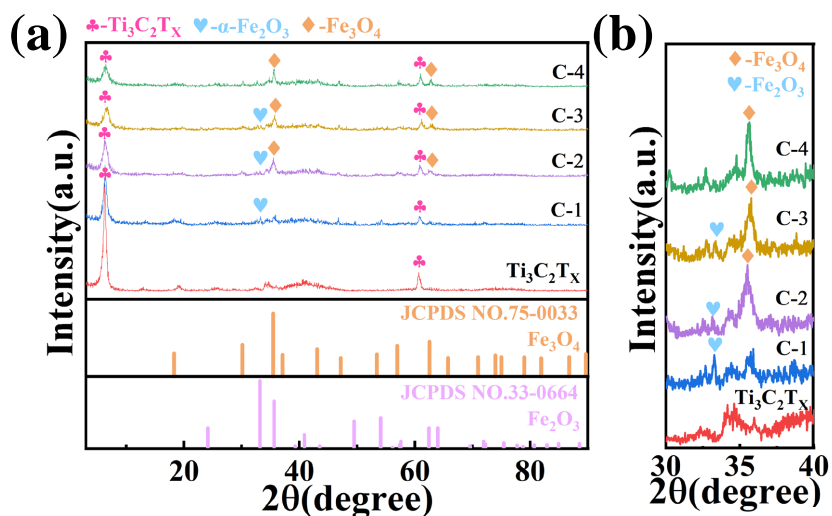
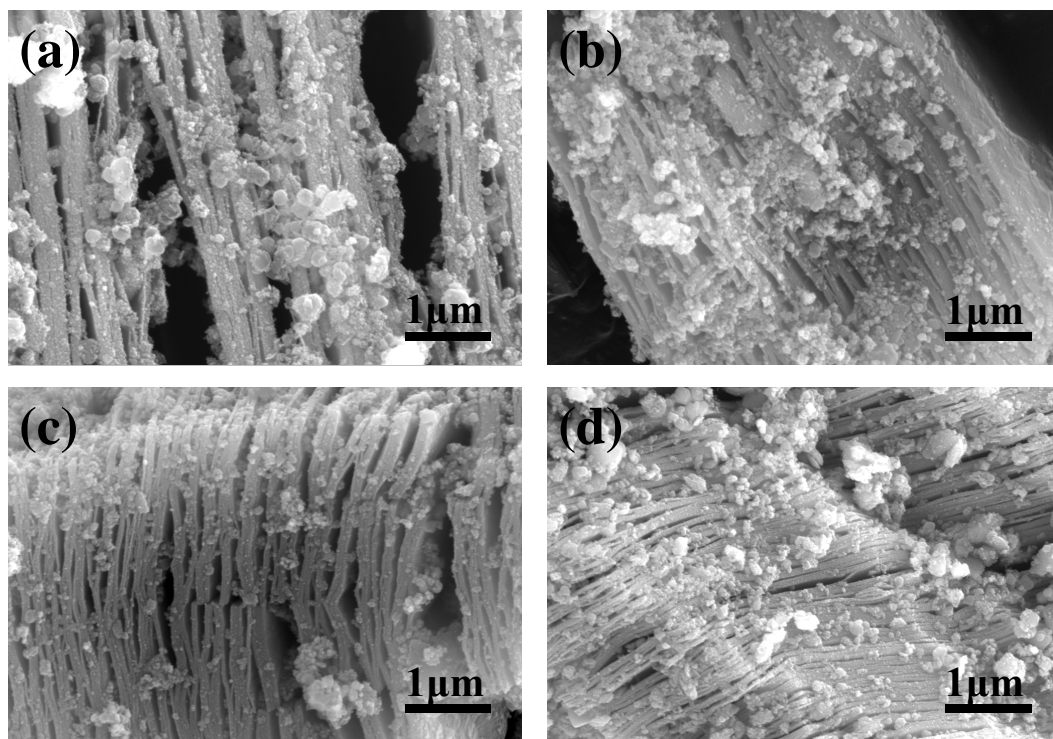
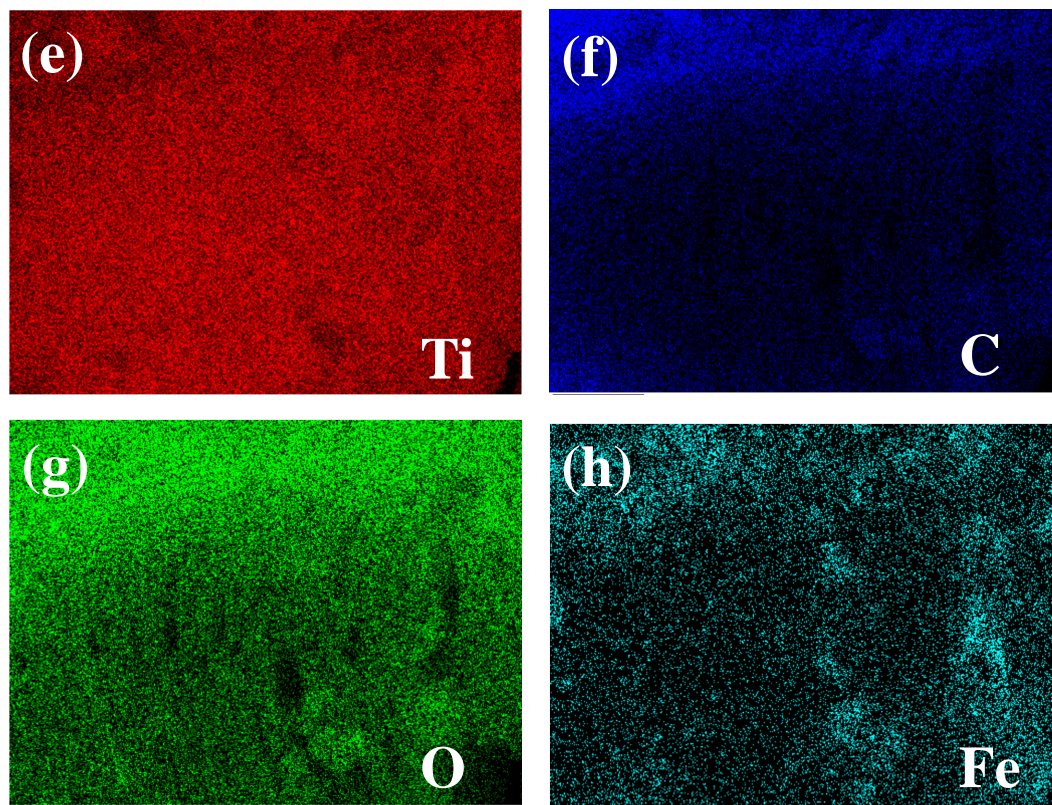


Figure 1. (a) (b) XRD patterns of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>, C-1, C-2, C-3 and C-4

图 1. (a) (b) Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>, C-1, C-2, C-3 和 C-4 样品的 XRD 图谱





**Figure 2.** SEM images of (a) C-1, (b) C-2, (c) C-3 and (d) C-4, the elemental mapping images of C-3 (e) Ti, (f) C, (g) O, (h) Fe

**图 2.** (a) C-1、C-2 (b) C-3 (c) 和 C-4 样品(d)的 SEM 图以及 C-3 样品的元素分布图(e)、(f)、(g)、(h)

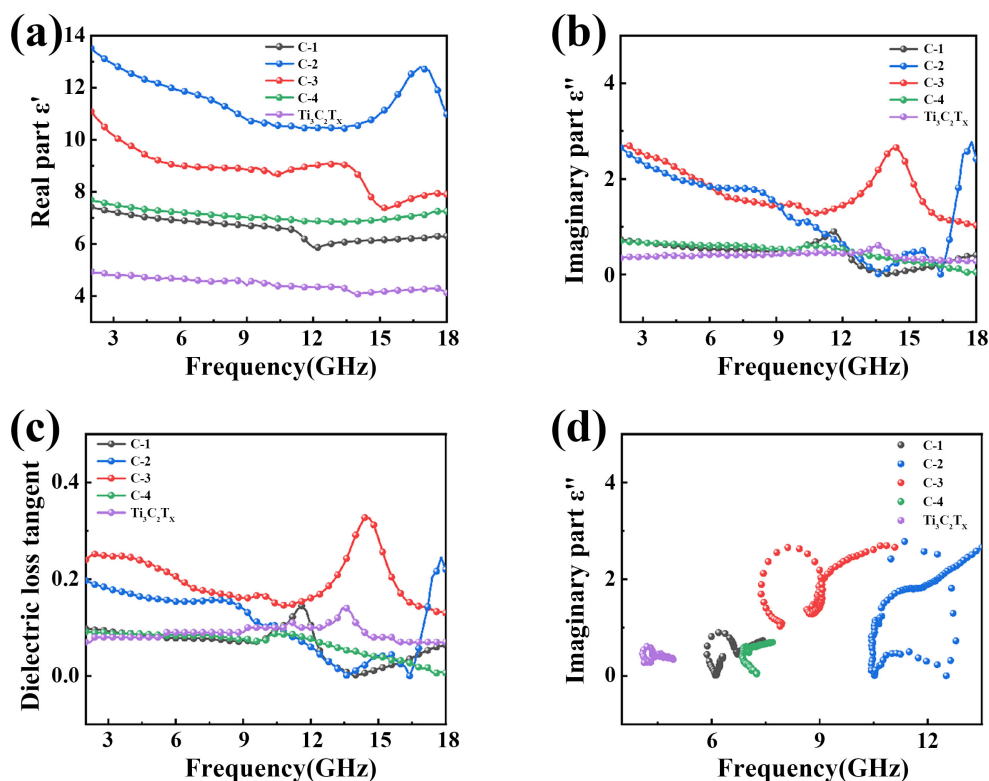
### 3.3. 吸波性能分析

一般来说, 样品的电磁参数直接影响吸波材料吸波性能, 因此, 我们系统地分析了  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  和 C-1、C-2、C-3、C-4 样品在填充量为 50 wt% 条件下的复介电常数( $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ )和复磁导率( $\mu'$ 和 $\mu''$ )。电磁参数的实部( $\epsilon'$ ,  $\mu'$ )表示电磁能量的存储能力, 而虚部( $\epsilon''$ ,  $\mu''$ )与电磁能量的衰减能力[16]介质损耗切, 磁损耗切表示电磁能量的损耗能力。介电参数结果如图 3 所示。

如图 3(a)所示  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  和 C-1、C-2、C-3, 在 2~18 GHz 频率范围内,  $\epsilon'$ -f 曲线总体呈现下降趋势, 这可以归因于频率色散效应, 而 C-4 的上升趋势可能由于在较高频率的响应交替时, 电荷产生的滞后现象[17]。

如图 3(a), 图 3(b)所示, 可以清楚地看到,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  的  $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 值最低, 在 2~18 GHz 的频率范围内, 在 5 和 0.2 左右略有波动。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  的小复合介电常数可以被认为是电磁波吸收性能差的直接原因。图 3(a)中, C-1、C-2 和 C-3、C-4 样品的  $\epsilon'$ 值都有增加, C-1 和 C-4 样品的  $\epsilon'$ 值分别在 7.5 和 7.8 左右略有波动, 对比单独的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  展示了较大的提升, 而 C-2 和 C-3 样品的  $\epsilon'$ 值对比单独的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  有大幅提升分别在 11~13.5, 8~11 之间波动。 $\epsilon'$ 值的增加不仅表明了磁性材料[18]的介电促进作用, 而且还代表了相关的极化行为的增加[19], 主要是界面极化的增加。

在图 3(b),  $\epsilon''$ 值方面 C-1 和 C-4 样品对比  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  只有小幅提升都在 0.7 左右, 但是在高频区有更大波动, 而 C-2 和 C-3 样品得益于醇水比的变化  $\epsilon''$ 最高值在 2.7 左右, 显示了大幅提升, 还伴随着高频区的介电弛豫峰。



**Figure 3.** (a)  $\epsilon'$ , (b)  $\epsilon''$ , (c)  $(\tan\delta)$  versus frequency, (d) Cole-Cole plots of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , C-1, C-2, C-3, C-4

**图 3.**  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、C-1、C-2、C-3 和 C-4 的复介电常数(a) 实部、(b) 虚部、介电损耗角、(c) 与频率关系图、(d) cole-cole 图

C-1 和 C-4 的  $\epsilon''$  值相对 C-2 和 C-3 样品较低这一现象可能是由于  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合三氧化二铁或四氧化三铁纳米颗粒引起界面极化增加, 促进界面电荷转移增加的  $\epsilon''$  值小于溶剂热过程中  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  末端官能团的损失引起  $\epsilon''$  值的减少。对于 C-2 和 C-3,  $\epsilon''$  值的增加受益于多相结合增加, 获得的界面极化更多。通过图 3(c) 可以看出,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、C-1、C-2、C-3 和 C-4 样品的介电损耗切线值与  $\epsilon''$ - $f$  曲线呈大致相同的趋势, 与  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  相比, 图 3(c) 中 C-1 和 C-4 的介电损耗切线值有较小提升, C-2 和 C-3 则有更高的介电损耗切线值, 其中 C-3 样品的电损耗切线值最大, 其最高值在 0.36, 代表最强的介电损耗。

在  $\epsilon''$ - $f$  曲线中共振峰的形成表明了极化弛豫的出现, 这可以用基于德拜理论的 Cole-Cole 半圆进一步表示。根据 Debye 模型,  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  表示可以为公式(3.3)。

每个半圆对应一个德拜偶极弛豫过程, 半圆的半径表示每个过程的强度 [20]。对于  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料, 一是大量的偶极子形成于  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  表面的官能团和缺陷, 可以作为极化中心, 在变化的电磁场的作用下产生极化弛豫, 从而产生偶极子极化[21]; 二是  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  与  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子形成多种界面, 产生界面极化。在图 3(d) 中, 我们可以看到半圆的数量和半径与醇水比的变化相关。并且, C-2 和 C-3 形成了较大的半圆, 且 C-3 样品的圆更均匀, 也与  $\epsilon''$ - $f$  曲线的宽峰相呼应, 进一步阐明了控制醇水比从而形成不同比例的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  以调节电磁参数, 并且  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  的引入增强了的界面极化, 优化介电损耗, 促使电磁波被最大程度地衰减[22] [23]。

由于  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  由于没有磁性, 在 2~18 GHz 的频率范围内,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  的  $\mu'$  和  $\mu''$  约为 1 和 0。相比之下,

图 4(a), 图 4(b)中看到 C-1、C-2、C-3、C-4 的  $\mu'$  和  $\mu''$  值由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的引入而显著提高。图 4(a)中, C-1、C-2、C-3、C-4 的  $\mu'-f$  曲线在 0.9~1.1 范围内逐渐减小, 表明存在明显的频率色散效应, 图 4(b)可以看出 C-1、C-4 的  $\mu''-f$  曲线在 0.1 左右, C-2、C-3 的  $\mu''-f$  曲线在 0.2 左右, 在 2~8 GHz 处, C-2 和 C-3 中均出现了明显的共振峰此外, C-2 在 15.1 GHz 中表现出一个宽峰, 最大值为 0.16, 有利于提高磁损耗和微波吸收性能[24]同时, 图 4(c)所示, 所有复合材料样品的  $\tan \delta\mu$  也表现出与相应的  $\mu''$  曲线相似的趋势, C-1 和 C-4 样品的磁损耗正切角在 0.1 左右, C-2 和 C-3 有较高磁损耗正切角, 在 0.2 左右。微波衰减不仅被介电损耗影响, 磁损耗在微波吸收中也起着关键作用。理论上它来源于畴壁共振、磁滞损耗、自然共振, 交换共振和涡流效应[25]。磁滞损耗发生在强电磁场, 因此排除了磁滞损耗。同时, 磁性粒子尺寸较小不足以引发畴壁损耗, 同样被排除。众所周知, 涡流效应, 也称为傅科电流效应, 是由导体中的磁场变化引起的, 可以解释为  $C_0 = \mu''(\mu')^{-2}f^{-1}$ 。如果  $C_0$  随着频率增加保持恒定, 磁损失主要由涡流损失提供; 如果  $C_0$  变化, 除了涡流损失外, 还有共振损失[26]。图 4(d)所示, 所有复合材料的  $C_0-f$  曲线在 10~18 GHz 范围内呈直线, 证实了在该频率范围内, 磁损失主要是由涡流效应产生的。此外, 2~10 GHz 为自然共振发生的频率, 10~18 GHz 为交换共振出现的频率。因此, 本实验中造成磁损耗的两个主要因素是自然共振和涡流效应。 $\mu''-f$  曲线出现的多个共振峰也是由于存在自然共振的缘故[27]此外结合图 3(c)来看, 所有样品均为磁损耗与介电损耗共同作用, 在 C-3 样品的损耗机制里, 介电损耗负责了主要的贡献。

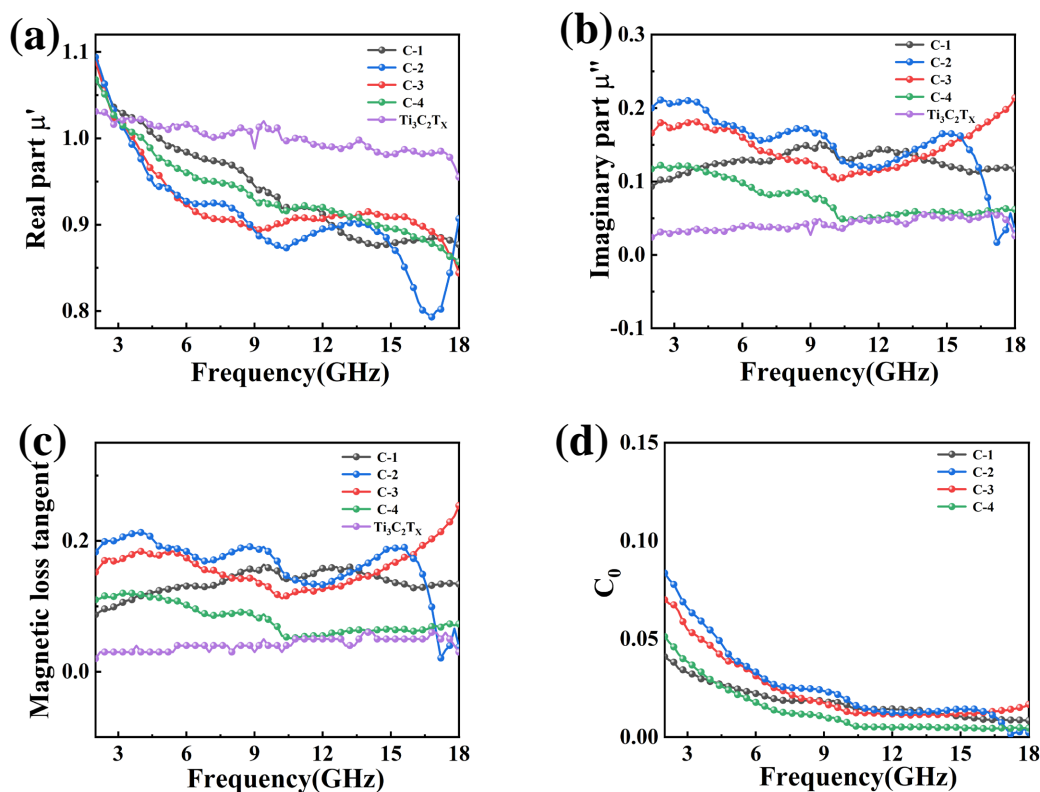
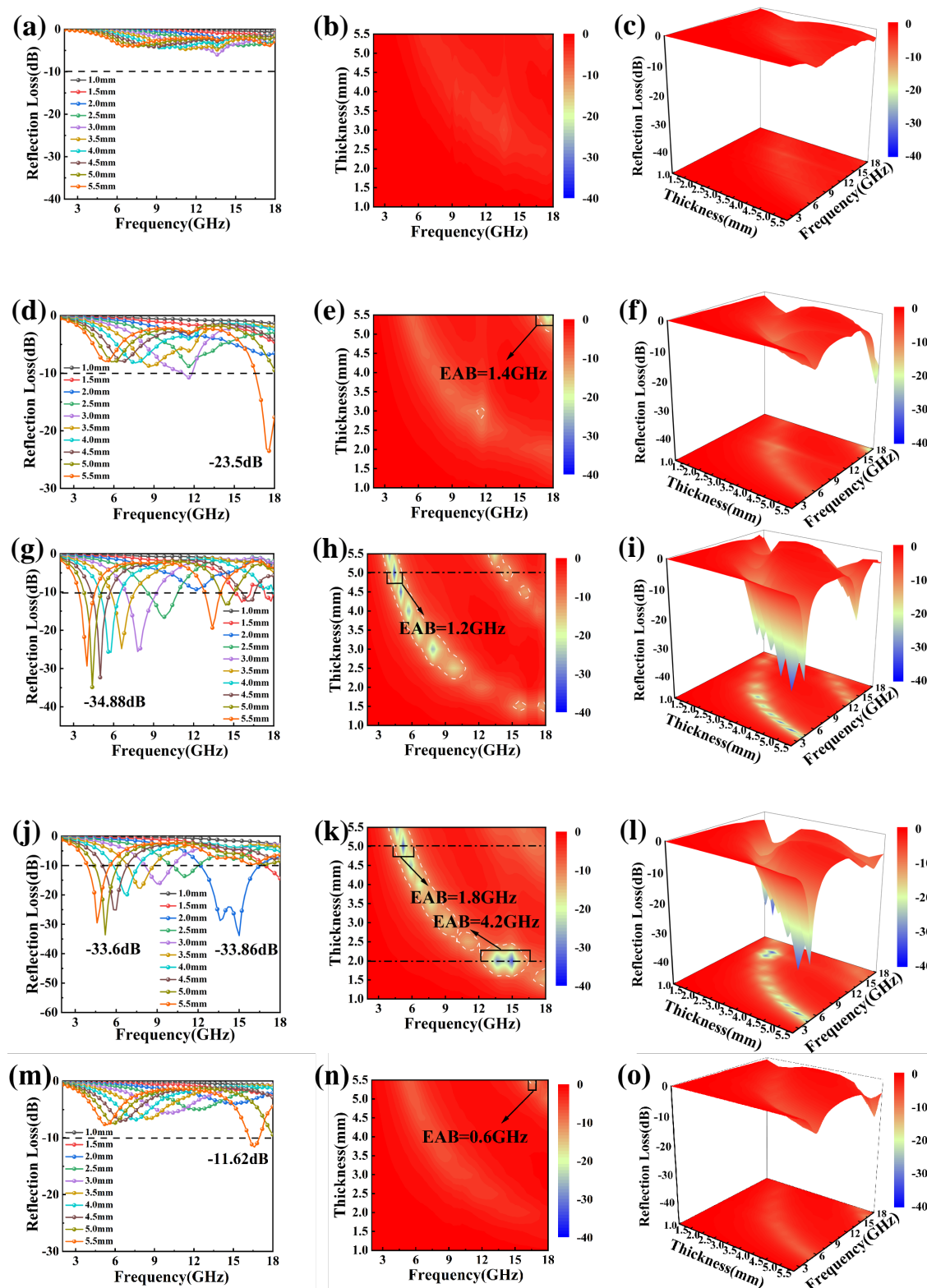


Figure 4. (a)  $\mu'$ , (b)  $\mu''$ , (c)  $(\tan \delta\mu)$ , (d) eddy current coefficient versus frequency  
 图 4.  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  的复磁导率, (a) 实部、(b) 虚部、磁损耗角和涡流系数与频率关系图

通过传输线理论公式(1.1)与(3.1)模拟计算以分析  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料的电磁波吸收性能, 如图 5 显示了  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、C-1、C-2、C-3 以及 C-4 样品在填充率为 50% wt 时, 1~5.5 mm 厚度下的二维 RL-f 曲线和三维 RL-f 曲线。



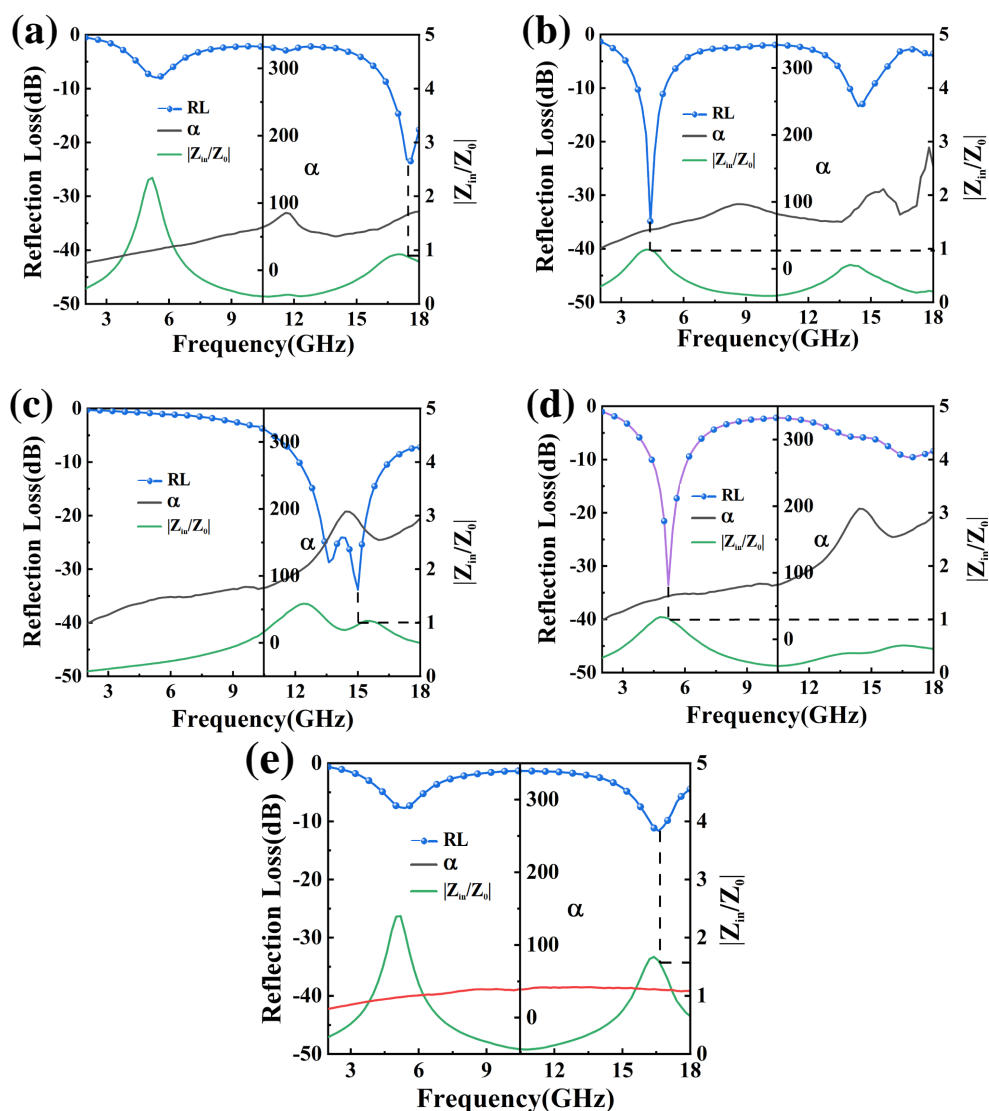


**Figure 5.** 2D RL-f curves, 3D RL-f curves and corresponding contour map and of (a)~(c)  $Ti_3C_2T_x$ , (e) (f) C-1, (g)~(i) C-2, (j)~(l) C-3, (m)~(o) C-4

**图 5.** (a)~(c)  $Ti_3C_2T_x$ 、(e) (f) C-1、C-2 (g)~(i)、(j)~(l) C-3 以及(m)~(o) C-4 的 2D 反射损耗图、3D 反射损耗图以及对应的等高线图

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$  的最小反射损耗在 3.0 mm 厚度, 仅为  $-6.00$  dB (图 5(a)~(c)), 不能产生有效的电磁波吸收。相应的二维 RL- $f$  曲线也表明, 没有电磁波有效吸收带宽, 说明  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$  的复介电常数较小, 以致其电磁波吸收特性也较差。

得益于  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的修饰, 控制醇水比为 0:1 和 1:1 得到的 C-1 和 C-4 样品却得到了一定的吸收能力。图 5(d)、图 5(f), C-1 最小反射损耗的在 17.6 GHz 处达到  $-23.50$  dB, 对应的 2D RL- $f$  曲线图 5(e) 的有效吸收带宽为 1.4 GHz, 匹配厚度 5.5 mm。图 5(m)~(o), C-4 在厚度为 5.5 mm 时达到最小反射损耗, 值为  $-11.62$  dB, 对应的 2D RL- $f$  曲线图 5(n) 有效吸收带宽为 0.6 GHz。虽然对比单一的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$  有一定的提升, 但是匹配厚度过大, 不能满足优异性能吸波材料“薄”的特点。



**Figure 6.** Impedance matching and attenuation constant versus frequency of (a) C-1, (b) C-2, (c) (d) C-3, (e) C-4

**图 6.** (a) C-1、(b) C-2、(c)~(d) C-3 以及(e) C-4 的阻抗匹配和衰减系数与频率关系图

由图 5(g)、图 5(i)可知, 当醇水比调整为 1:8 时, 所获得的 C-2 样品表现出低频率的吸收能力在厚度为 5.0 mm 时最小反射损耗为  $-34.88$  dB, 相应的二维 RL- $f$  曲线图 5(h) 对应的有效吸收带宽为 1.2 GHz

(3.8~5 GHz, 14~15 GHz)。然而当醇水比调整为 1:4, 获得的 C-3 样品表现出优异的微波吸收性能, 图 5(j)、图 5(l) 在厚度为 2.0 mm 时最小反射损耗为-33.86 dB, 图 5(k) 对应的有效吸收带宽高达 4.2 GHz, 与先前的 B-2 样品相似, 几乎可以覆盖整个 Ku 波段, 并且在匹配厚度调整为 5.0 mm 时也获得了低频率的有效吸收, 最小反射损耗为-33.6 dB, 对应的 2D RL- $f$  曲线图 5(k) 表明有 1.8 GHz 的有效吸收带宽。此外, 通过调节其匹配厚度以获得近乎全波段的有效吸收, 展现了优异的可调节微波吸收性能。

众所周知, 阻抗匹配对于获得良好的电磁吸收材料和衰减常数非常重要。采用归一化特性阻抗( $Z = |Z_{in}/Z_0|$ )评价样品的阻抗匹配情况。通常情况下,  $Z$  的值越接近 1, 阻抗匹配就越好[18]。由之前的研究可知,  $Ti_3C_2T_x$  由于较低的介电损耗能力和不足的磁损耗能力直接导致了严重的阻抗匹配不平衡, 造成了电磁波的大量表面反射, 这是单一的  $Ti_3C_2T_x$  的电磁波吸收性能较弱的直接原因。在将  $\alpha-Fe_2O_3$  与  $Fe_3O_4$  引入纯  $Ti_3C_2T_x$  的中间层后, 不但引入磁损耗, 同时提高了介电损耗, 并且保持  $Ti_3C_2T_x$  外观和形态仍具有原有的良好排列结构。所以在得到 C-1、C-2、C-3 的最小反射损耗时, 我们可以在图 6(a)~(d) 中看到  $Z$  几乎等于 1, 这表明 C-1、C-2、C-3 具有良好的阻抗匹配。但是图 6(e), C-4 样品的阻抗匹配过高, 这是导致其微波吸收能力较低的原因之一, 说明  $\alpha-Fe_2O_3$  与  $Fe_3O_4$  的引入有利于优化阻抗匹配。C-3 样品的阻抗匹配较 C-1、C-2 样品更接近于 1, 这与 RL- $f$  曲线结果相符合。此外, 被吸收的入射电磁波将被耗散或转化为其他能量。本文通过引入衰减常数( $\alpha$ ), 对样品的微波衰减能力进行了评价, 材料的衰减能力只取决于材料本身的特性。如图 6 所示, C-1 样品的衰减常数值在 0~85, C-2 样品的衰减常数值在 52~102、C-3 样品在 32~198、C-4 样品在 37 左右。C-3 样品具有较高的微波衰减常数结合其合适的阻抗匹配, 是其优异吸波性能的主要原因, 这一结论也有与 RL- $f$  曲线结果相符合, 而 C-4 较差的电磁波吸收能力也可以在衰减能力与阻抗匹配得到合理解释。此外, 图 6(c) 中,  $\alpha$ - $f$  曲线的峰值对应于 2 mm 厚度的阻抗匹配最接近 1, 因此 C-3 样品在该频率获得最小反射损耗。上述结果表明, C-3 样品良好的微波吸收性能由通过平衡阻抗匹配和衰减特性获得。

#### 4. 结论

通过简单的溶剂热法制备了  $\alpha-Fe_2O_3/Fe_3O_4@Ti_3C_2T_x$  复合材料, 并改变溶剂的醇水比来控制  $\alpha-Fe_2O_3/Fe_3O_4$  的比例并对其物相结构和微观形貌进行了分析, 证实了成功制备  $\alpha-Fe_2O_3/Fe_3O_4@Ti_3C_2T_x$  复合材料。

研究表明:

利用  $NaBH_4$  的还原能力将  $Fe^{3+}$  液相还原为  $Fe^{2+}$ , 成功将磁性组分  $Fe_3O_4$  引入  $Ti_3C_2T_x$  以增加磁损耗能力, 并调整醇水比寻找最佳实验条件。获得的 C-3 样品达到-33.86 dB 的最小反射损耗以及高达 4.2 GHz 的几乎可以覆盖整个 Ku 波段有效吸收带宽, 而厚度仅为 2 mm。此外在低频率区也获得了 1.8 GHz 的有效吸收带宽, 最小反射损耗为低至-33.6 dB。

$\alpha-Fe_2O_3/Fe_3O_4@Ti_3C_2T_x$  复合材料中  $Ti_3C_2T_x$  的缺陷和官能团提供偶极极化, 同时  $\alpha-Fe_2O_3/Fe_3O_4$  的引入提供了更多的界面, 增大界面极化, 从而提高了  $Ti_3C_2T_x$  的介电损耗, 磁组分  $Fe_3O_4$  的引入增加磁损耗, 电磁协同作用不仅可以平衡了阻抗匹配使更多电磁波进入材料内部, 同时增强衰减能力增大的微波衰减系数。使电磁波最大程度地被耗散。除此之外还具有实验原料成本低、制备方法简单等优势。为 Mxene 基复合吸波材料的应用提供了设计思路。

#### 参考文献

- [1] Zhang, X., Qiao, J., Jiang, Y., *et al.* (2021) Carbon-Based MOF Derivatives: Emerging Efficient Electromagnetic Wave Absorption Agents. *Nano-Micro Letters*, **13**, Article No. 135. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00658-8>
- [2] Chang, Q., Liang, H., Shi, B., *et al.* (2020) Ethylenediamine-Assisted Hydrothermal Synthesis of  $NiCo_2O_4$  Absorber

- with Controlled Morphology and Excellent Absorbing Performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, **588**, 336-345. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.099>
- [3] Lv, L., Liu, J., Liang, C., *et al.* (2018) An Overview of Electrically Conductive Polymer Nanocomposites toward Electromagnetic Interference Shielding. *Nano-Micro Letters*, **2**, 120-136.
- [4] Wang, C., Jie, H., Zhen, F., *et al.* (2018) Overview of Carbon Nanostructures and Nanocomposites for Electromagnetic Wave Shielding. *Carbon: An International Journal Sponsored by the American Carbon Society*, **140**, 696-733. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.006>
- [5] Wu, N., Xu, D., Wang, Z., *et al.* (2019) Achieving Superior Electromagnetic Wave Absorbers through the Novel Metal-Organic Frameworks Derived Magnetic Porous Carbon Nanorods. *Carbon*, **135**, 433-444. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.028>
- [6] Deng, J., Bai, Z., Zhao, B., *et al.* (2021) Opportunities and Challenges in Microwave Absorption of Nickel-Carbon Composites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **23**, 20795-20834. <https://doi.org/10.1039/D1CP03522C>
- [7] Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., *et al.* (2011) Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . *Advanced Materials*, **23**, 4248-4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>
- [8] Kshetri, T., Tran, D.T., Le, H.T., *et al.* (2020) Recent Advances in MXene-Based Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage Applications. *Progress in Materials Science*, **117**, 100-111. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100733>
- [9] Zhang, X., Wang, H., Hu, R., *et al.* (2019) Novel Solvothermal Preparation and Enhanced Microwave Absorption Properties of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene Modified by *in Situ* Coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles. *Applied Surface Science*, **484**, 383-391. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.264>
- [10] He, J., Shan, D.Y., Yan, S.Q., *et al.* (2019) Magnetic FeCo Nanoparticles-Decorated  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene with Enhanced Microwave Absorption Performance. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **492**, 16563-16574. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165639>
- [11] Guo, Y., Wang, D.D., Bai, T.T., *et al.* (2021) Electrostatic Self-Assembled  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene Nanocomposites for Efficient Electromagnetic Wave Absorption at Ultralow Loading Level. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, **7**, 602-613. <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00279-0>
- [12] Zhang, X., Wang, H., Hu, R., *et al.* (2019) Novel Solvothermal Preparation and Enhanced Microwave Absorption Properties of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene Modified by *in Situ* Coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles. *Applied Surface Science*, **484**, 383-391. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.264>
- [13] Wang, H.L., Li, M., Cao, J.L., *et al.* (2018) 2D  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Doped  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene Composite with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity for Degradation of Rhodamine B. *Ceramics International*, **44**, 18433-18439. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.262>
- [14] Pan, Z., Cao, F., Hu, X., *et al.* (2019) Facile CuS Decorated  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene with Enhanced Performance for Asymmetric Supercapacitor. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 99-112. <https://doi.org/10.1039/C9TA00085B>
- [15] Hou, T.Q., Wang, B.B., Ma, M.L., *et al.* (2019) Preparation of Two-Dimensional Titanium Carbide ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ) and  $\text{Ni-Co}_2\text{O}_4$  Composites to Achieve Excellent Microwave Absorption Properties. *Composites Part B: Engineering*, **180**, 44356-44365. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107577>
- [16] Liang, L.Y., Yang, R.S., Han, G.J., *et al.* (2020) Enhanced Electromagnetic Wave-Absorbing Performance of Magnetic Nanoparticles-Anchored 2D  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 2644-2654. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18504>
- [17] Guo, Z., Xie, P., Dang, F., *et al.* (2018) Bio-Gel Derived Nickel/Carbon Nanocomposites with Enhanced Microwave Absorption. *Journal of Materials Chemistry C*, **10**, 8812-8822. <https://doi.org/10.1039/C8TC02127A>
- [18] Pan, F., Rao, Y., Batalu, D., *et al.* (2022) Macroscopic Electromagnetic Cooperative Network-Enhanced MXene/Ni Chains Aerogel-Based Microwave Absorber with Ultra-Low Matching Thickness. *Nano-Micro Letters*, **14**, Article No. 140.
- [19] Li, X., You, W., Xu, C., *et al.* (2021) 3D Seed-Germination-Like MXene with *in Situ* Growing CNTs/Ni Heterojunction for Enhanced Microwave Absorption via Polarization and Magnetization. *Nano-Micro Letters*, **13**, 252-265. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00680-w>
- [20] Chen, C., Zeng, S., Han, X., *et al.* (2020) 3D Carbon Network Supported Porous SiOC Ceramics with Enhanced Microwave Absorption Properties. *Journal of Materials Science & Technology*, **54**, 223-229. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.03.018>
- [21] Yin, Y., Liu, X., Wei, X., *et al.* (2016) Porous CNTs/Co Composite Derived from Zeolitic Imidazolate Framework: A Lightweight, Ultrathin, and Highly Efficient Electromagnetic Wave Absorber. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 34686-34698. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12178>

- 
- [22] Yan, S.Q., Cao, C., He, J., *et al.* (2019) Investigation on the Electromagnetic and Broadband Microwave Absorption Properties of  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene/Flaky Carbonyl Iron Composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**, 6537-6543. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00959-0>
- [23] Deng, B., Wang, L., Xiang, Z., *et al.* (2021) Rational Construction of MXene/Ferrite@C Hybrids with Improved Impedance Matching for High-Performance Electromagnetic Absorption Applications. *Materials Letters*, **284**, 1290-1298. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129029>
- [24] He, J., Shan, D.Y., Yan, S.Q., *et al.* (2019) Magnetic FeCo Nanoparticles-Decorated  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene with Enhanced Microwave Absorption Performance. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **492**, 16563-16574. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165639>
- [25] Lu, B., Dong, X.L., Huang, H., *et al.* (2008) Microwave Absorption Properties of the Core/Shell-Type Iron and Nickel Nanoparticles. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, **320**, 1106-1111. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.10.030>
- [26] Liu, P., Yao, Z. and Zhou, J. (2015) Preparation of Reduced Graphene Oxide/ $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Nanocomposites and Their Excellent Microwave Absorption Properties. *Ceramics International*, **41**, 13409-13416. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.129>
- [27] Xu, D., Yang, S., Chen, P., *et al.* (2019) Synthesis of Magnetic Graphene Aerogels for Microwave Absorption by *In-Situ* Pyrolysis. *Carbon*, **126**, 301-316. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.02.005>