

剥离的碳化钛 ($d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 纳米片吸波性能

何朋, 蔡永珠, 曹茂盛

(北京理工大学 材料学院, 北京 100081)

摘要: **目的** 研究剥离的碳化钛 ($d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 纳米片的吸波性能。**方法** 利用 HCl/LiF 刻蚀, 通过高速离心的方法得到 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片。利用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的物相组成。用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 对 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进行形貌分析。利用原子力显微镜 (AFM) 测量了 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的厚度。利用矢量网络分析仪 (VNA) 测试了 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片与石蜡复合材料 X 波段的电磁参数。利用 Cole-Cole 图分析了复合材料的损耗来源, 并通过电磁参数计算分析了 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的吸波性能。**结果** $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片与石蜡复合材料的介电实部/虚部随着 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 浓度的增加而增大, 极化的增强和电导网络的扩大是导致复合材料介电实部/虚部增加的主要原因。Cole-Cole 图分析表明, 复合材料中存在多种类型的极化, 分别是由缺陷、官能团和界面等引起的多重弛豫极化。吸波性能分析表明, 通过改变 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 浓度, 可以调控复合材料的吸波性能。当填充量达到 15% 时, 吸波性能最佳。其在厚度为 4 mm 下最小反射损耗为 -20.1 dB, 相应的微波吸收带宽 (< -10 dB) 为 1.9 GHz。**结论** $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /石蜡复合材料表现了优异的微波吸收性能, 且通过改变 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 浓度, 可以调控 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的微波吸收性能。

关键词: MXene; 纳米片; 电磁特性; 微波吸收; 极化

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)02-0075-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.02.009

Microwave Absorption Properties of Delaminated Titanium Carbide ($d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) Nanosheet

HE Peng, CAI Yong-zhu, CAO Mao-sheng

(School of Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

ABSTRACT: The work aims to study the microwave absorbing properties of the delaminated titanium carbide ($d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) nanosheets. Nanosheets were prepared by HCl/LiF etching and high-speed centrifugation. The phase composition of $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ was analyzed by X-ray diffraction (XRD), the morphology of $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), and the thickness of $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets was measured by atomic force microscopy (AFM). The X-band electromagnetic parameters of $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets and paraffin composites were measured by

收稿日期: 2019-08-16; 修订日期: 2020-01-05

Received: 2019-08-16; Revised: 2020-01-05

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (11774027)

Fund: General Program of National Natural Science Foundation of China (11774027)

作者简介: 何朋 (1991—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为低维材料的电磁吸收和屏蔽特性。

Biography: HE Peng (1991—), Male, Doctoral students, Research focus: electromagnetic absorption and shielding properties of low-dimensional materials.

通讯作者: 曹茂盛 (1961—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为低维电磁功能材料。邮箱: caomaosheng@bit.edu.cn

Corresponding author: CAO Mao-sheng (1961—), Male, Doctor, Professor, Research focus: low-dimensional electromagnetic functional materials. E-mail: caomaosheng@bit.edu.cn

引文格式: 何朋, 蔡永珠, 曹茂盛. 剥离的碳化钛 ($d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 纳米片吸波性能[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 75-80.

HE Peng, CAI Yong-zhu, CAO Mao-sheng. Microwave absorption properties of delaminated titanium carbide ($d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) nanosheet[J]. Surface technology, 2020, 49(2): 75-80.

vector network analyzer (VNA). The loss sources of the composites were analyzed by Cole-Cole diagram. The absorbing properties of $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ were analyzed by calculating the electromagnetic parameters. The dielectric real and imaginary parts of $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets and paraffin composites increased with the increase of $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ concentration and the enhancement of polarization and the expansion of conductive network were the main reasons for the increase of real and imaginary dielectric parts of composites. Cole-Cole diagram showed that there were many kinds of polarization in composite materials, namely the multiple relaxation polarization caused by defects, functional groups and interfaces. The microwave absorption performance analysis showed that the microwave absorption performance of the composites could be tuned by changing the concentration of $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. When the filling content reached 15%, the absorbing property was the best. The minimum reflection loss was -20.1 dB at the thickness of 4 mm, and the corresponding microwave absorption bandwidth (< -10 dB) was 1.9 GHz. $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /paraffin composites exhibit excellent microwave absorption properties. The microwave absorption properties of $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composites can be tuned by changing the concentration of $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

KEY WORDS: 2D materials; MXene; nanosheet; electromagnetic characteristics; microwave absorption; polarization

随着现代电子科技的迅速发展,电磁辐射污染日益严重。长期的电磁辐射会威胁人类健康,引起白血病、癌症等恶性疾病^[1-2]。联合国卫生组织已将电磁污染列为第四大污染源。因此,寻求具有高效电磁波吸收和屏蔽的材料受到越来越多的关注。在众多的吸波和屏蔽材料中,二维材料由于其卓越电子、机械和光学性质而被广泛应用,特别是它们在电磁波吸收和屏蔽方面表现出良好的性能^[4-6]。

二维材料的新成员——MXene,自2011年Gogotsi及合作者用高浓度的HF腐蚀 Ti_3AlC_2 得到以来,受到广泛关注^[7]。MXene可以表示为 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$,M表示过渡金属元素,X表示碳或/和氮, T_x 代表官能团(如 $-\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{F}$)^[8]。目前,MXene(包括 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 Ti_2CT_x 、 Nb_2CT_x 、 Ti_3CNT_x 、 Mo_2CT_x 等)在能量存储、电催化、环境修复和电磁屏蔽等方面表现出优异的性能^[9-11]。与石墨烯和其他二维材料相比,MXene具有高活性化学表面和良好导电性等优势,这使MXene成为电磁吸收材料的有力竞争者。例如,Qing等人^[12]报道了多层MXene具有优异的吸波性能;Zhang等人^[13]报道了磁性包覆的多层MXene具有高效的吸波性能。

其中, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 是各类MXenes中研究最广泛的,主要是因为其超高的电导率和极强的亲水性。例如,Gogotsi等人^[14]制备了厚度为微米级的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜,薄膜的柔韧性很强,同时其EMI屏蔽效能(SE)高达92 dB。北京理工大学曹茂盛小组^[11,15]研究了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料的剥离工艺以及其在电磁屏蔽和能量转换上的应用。近来, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 及其复合材料电磁波吸收性能的研究被越来越多地报道^[15-17]。这些研究表明 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有出色的电磁波吸收能力。特别是剥离的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)纳米片,由于其大的比表面积和表面众多的基团和缺陷,更容易在电磁场下产生极化和电子迁移,从而有效地衰减和屏蔽电磁波。但是,目前对剥离的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的研究还不够深入,其电磁波吸收潜力还未完全被挖掘。

本文中利用HCl/LiF刻蚀方法成功地制备了 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片,并对其形貌进行了表征。所获得的 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片径向尺寸分布在1~4 μm 的范围,厚度约2.7 nm。分层 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /石蜡复合材料表现了出色的电磁波吸收性能,特别是 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片和石蜡复合材料中的MXene负载量为15%时,最小反射损失在厚度为4 mm时达到 -20.1 dB,相应的吸收带宽(< -10 dB)为1.9 GHz。此外,本工作还详细解释了MXene材料的微波吸收机理,以期研发新型吸波材料提供设计思路。

1 实验

1.1 试剂

实验所用试剂为: Ti_3AlC_2 粉末、氟化锂LiF、盐酸HCl(35%)。所有化学品均为分析纯。

1.2 分层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的制备

利用HCl/LiF刻蚀方法制备剥离的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片。将1 g LiF加入到20 mL的HCl(6 mol/L)中,并经过5 min的剧烈搅拌,使溶液完全混合。然后将1 g Ti_3AlC_2 粉末添加到上述混合物中,并在40 $^\circ\text{C}$ 下搅拌16 h。反应后,用去离子水反复洗涤所得物至pH接近中性(≥ 6)。再将沉淀物在离心机中以转速3500 rad/min离心5 min,获得的上清液即为 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的胶体溶液。最后,将胶体溶液通过滤膜真空抽滤,获得的粉末在烘箱中干燥后,可得 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。相比于直接用高浓度的HF进行刻蚀,该方法的操作危险性显著降低,同时还省去超声处理的步骤。

1.3 微观表征

利用X射线衍射仪(XRD)分析 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的物相组成;用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进行形貌分析;利用原子力显微镜(AFM)测量了 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的厚度;利

用 Cole-Cole 图分析了复合材料的损耗来源, 并通过电磁参数计算分析了 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的吸波性能。

1.4 电磁参数测试

在矢量网络分析仪 (Anritsu 37269D) 上采用波导方法 (X 波段) 测量 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的电磁参数。测试样品制备方法如下: 将不同质量分数 (10%、15%、20%、25%) 的 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片与石蜡均匀混合, 之后放到研钵中进行研磨, 使石蜡和 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 充分混合均匀。然后将混合粉末在 10 MPa 的压力下冷压成尺寸为 $22.86\text{ mm} \times 10.16\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的测试样品。

2 结果与分析

2.1 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的制备及表征

$d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的制备过程如图 1 所示。MAX 相的 Ti_3AlC_2 在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的 LiF/HCl 混合酸环境中持续搅拌 16 h, Al 原子层被刻蚀, 取而代之的是各种表面基团 (包括—F、—O 和—OH 等)。除去 Al 层的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层间距增大, 其余层间作用力大大减小, 在较小强度的振动下即可分层, 获得 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片。在如图 1 的右上角展示了 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的 TEM 图像。

XRD 测试的结果显示了 Ti_3AlC_2 在 HCl/LiF 刻蚀分层前后的结构信息。如图 2 所示, 在 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的衍射图中, Ti_3AlC_2 的 (002) 峰从 $\sim 9.5^\circ$ 偏移到 $\sim 6.0^\circ$, 这种变化源于 Ti_3AlC_2 中 Al 层的消除和层间距的增加。另外, Ti_3AlC_2 衍射图中 40° 附近的 (104) 峰在

$d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ XRD 图谱中完全消失, 表明分层完全。这与之前的研究结果相吻合^[7]。

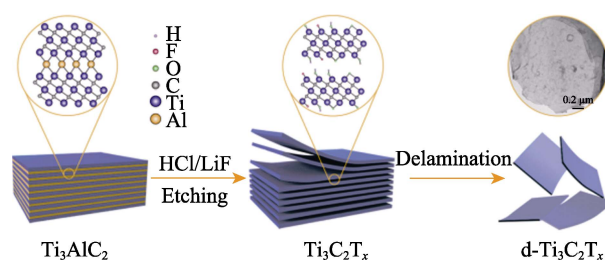


图 1 通过 HCl 和 LiF 刻蚀制备 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$
Fig.1 Preparation of $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ by HCl/LiF etching method

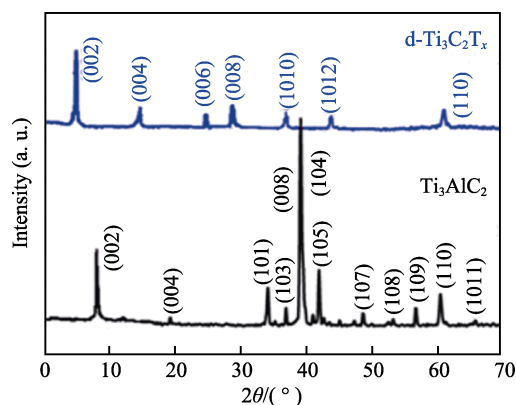


图 2 Ti_3AlC_2 和 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of Ti_3AlC_2 and $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

SEM 图像清晰地显示了 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的形貌。如图 3a 所示, 黑色薄片即为 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 大多数

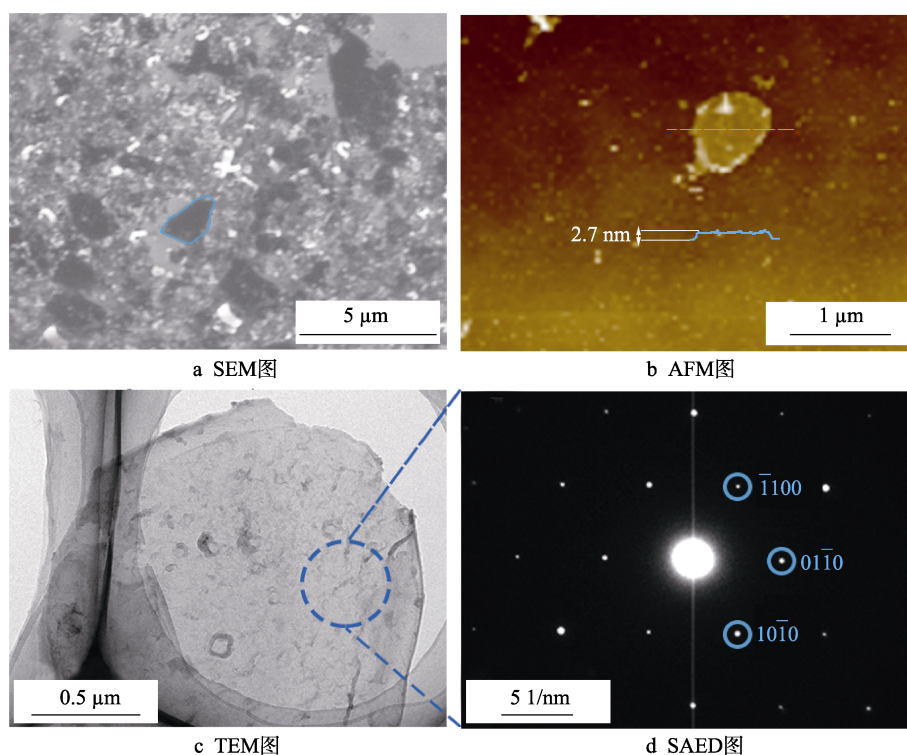


图 3 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的形貌

Fig.3 Morphology of $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$: a) SEM image; b) AFM image; c) TEM image; d) SAED pattern

d-Ti₃C₂T_x 的径向尺寸分布在 1~4 μm 范围内。从蓝色线描边处还可以看出,利用 HCl/LiF 刻蚀的 d-Ti₃C₂T_x 较易分层,这与刻蚀过程中 Li 离子和水分子的预插层有关。此外,图中具有少量白色物质分布,该白色物质是 d-Ti₃C₂T_x 纳米片氧化形成的 TiO₂。

图 3b 为通过 AFM 得到的 d-Ti₃C₂T_x 纳米片的厚度和形状。在图 3b 中可以清楚地看到,近似圆形的 d-Ti₃C₂T_x 片的径向尺寸约为 1 μm,沿蓝色直线方向获得的 AFM 等高线显示出 d-Ti₃C₂T_x 纳米片的厚度约为 2.7 nm。AFM 的结果进一步证实了 d-Ti₃C₂T_x 具有超薄结构。这与之前有关 MXene 的研究结果相符^[8]。

利用 TEM 表征 Ti₃C₂T_x 薄片的形态,结果如图 3c 所示,分层 d-Ti₃C₂T_x 纳米片的径向尺寸约 3 μm,这与 SEM 的结果一致。d-Ti₃C₂T_x 具有超薄结构,其半透明特性可以通过其 TEM 图像证实。图 3d 中的选区电子衍射 (SAED) 图像可以确认 MXene 纳米片中的原子呈平面六边形排列。

2.2 d-Ti₃C₂T_x 纳米片介电性能

图 4 显示了 d-Ti₃C₂T_x/石蜡复合材料的介电参数 (实部 ε', 虚部 ε'')。图 4a、b 分别表明,ε' 和 ε'' 随着 d-Ti₃C₂T_x 质量分数的增大而增加。这主要是因为 d-Ti₃C₂T_x 电导率高,因此随着 d-Ti₃C₂T_x 浓度的增加,

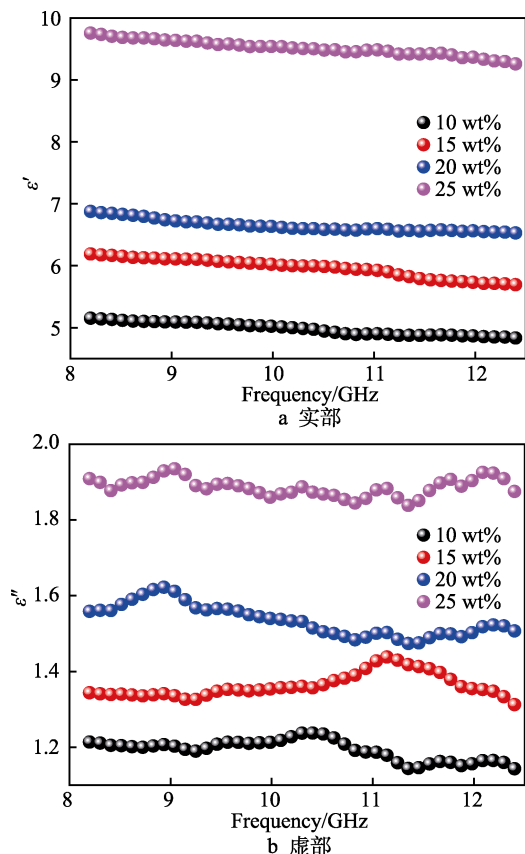


图 4 d-Ti₃C₂T_x 和石蜡混合物的介电参数
Fig.4 (a) Real (ε') and (b) imaginary (ε'') parts of complex permittivity for d-Ti₃C₂T_x/wax composites

复合材料中随着电场变化产生的极化将显著增强;与此同时, Ti₃C₂T_x 纳米片在复合材料中形成的电导网络也将进一步扩大。此外,复合材料的 ε' 随着频率的增加而降低 (图 4a),特别是在高浓度复合材料中。这种现象主要是由于,吸波材料的极化程度随着频率的增加而降低。此外,图 4b 中可以明显看出,不同浓度的复合材料都呈现出相应的弛豫峰。

为了进一步分析弛豫峰产生的原因,实验中还研究了不同浓度复合材料的 Cole-Cole 曲线。图 5 展示了 d-Ti₃C₂T_x/石蜡复合材料的 Cole-Cole 图,由图可知,每个浓度的样品均有多重弛豫峰,这意味着在 d-Ti₃C₂T_x/石蜡复合材料中存在多种类型的极化^[18-20],这分别是由缺陷、官能团和界面等引起的多重弛豫极化。d-Ti₃C₂T_x 纳米片表面许多缺陷和官能团导致电子在空间分布不对称,形成偶极矩。在交变电磁场下,这些偶极子可以被极化,从而导致电磁波能量被衰减。同时, d-Ti₃C₂T_x 纳米片之间丰富的界面类电容式结构,也在电磁波衰减中起着重要作用。

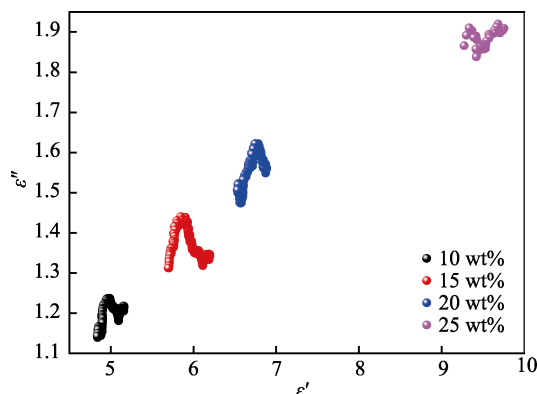


图 5 不同浓度的 d-Ti₃C₂T_x 和石蜡混合物的 Cole-Cole 图
Fig.5 Cole-Cole plots of d-Ti₃C₂T_x/wax composites in different concentrations

2.3 d-Ti₃C₂T_x 纳米片吸波性能

为了进一步探究复合材料的吸波性能,计算了复合材料的反射损耗。一般而言,材料的吸波性能可以由介电实部和虚部计算得到,其公式如下:

$$RL(\text{dB}) = 20 \log \left| \frac{Z_{\text{in}} - 1}{Z_{\text{in}} + 1} \right| \quad (1)$$

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

式中, μ_r 和 ϵ_r 分别表示相对磁导率和相对介电常数; f 表示频率; c 表示电磁波在真空中传播的速度。

d-Ti₃C₂T_x 属于非磁性材料,磁导率实部和虚部可以看成 1 和 0。图 6 显示了 d-Ti₃C₂T_x/石蜡复合材料的微波吸收性能。在 d-Ti₃C₂T_x 的填充量为 10% 时,各种厚度样品的最小反射损失均没有达到 -10 dB 以下,吸波性能不佳,这是由于阻抗不匹配导致的吸波性能差。通过提高 d-Ti₃C₂T_x 的填充量,可以有效改善复合材料的吸波性能。当填充量达到 15% 时,其最

小反射损失在 10.58 GHz 下为 -20.1 dB。厚度为 4 mm 时, 相应的吸收带宽 (< -10 dB) 为 1.9 GHz。样品厚度为 3 mm 时, 有效吸收带宽 (< -10 dB) 达到 2 GHz。即使厚度降为 1 mm 时, 其最小反射损失在 10.58 GHz 下仍然接近 -20 dB。当继续增大填充量时,

其最小反射损耗增大, 在所有厚度下均在 -20 dB 以上。继续增大填充量, 微波吸收性能有所减弱, 因此在填充量为 15% 时具有最好的微波衰减能力。

最小反射损失的二维等高线与频率和厚度的关系如图 7 所示。从图中颜色的变化情况, 可以很清楚

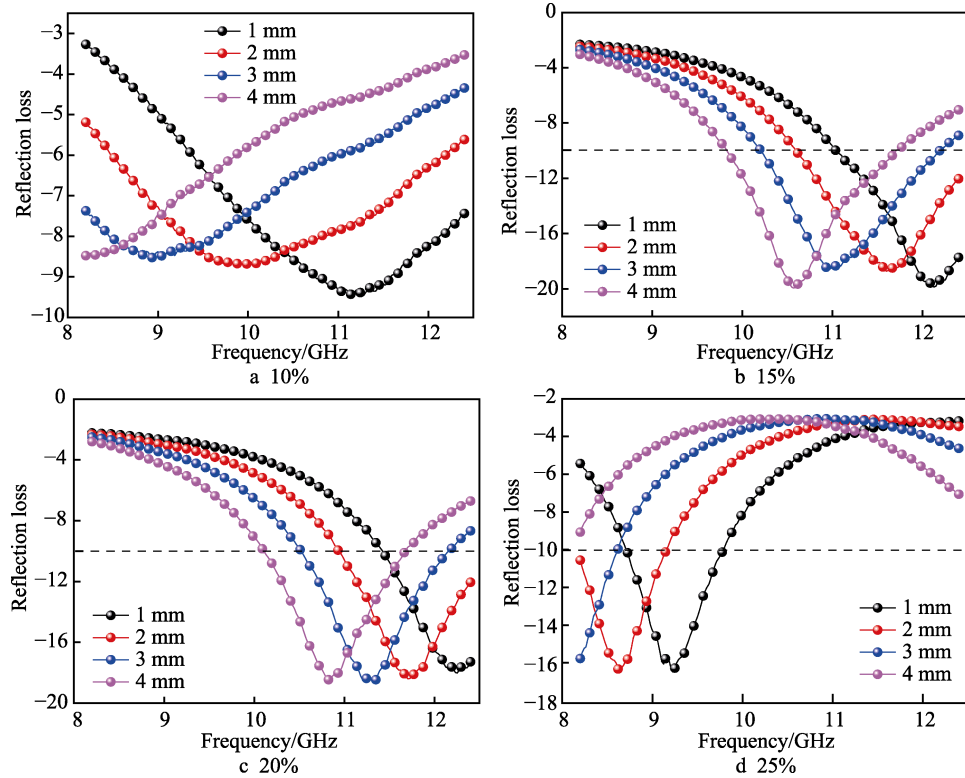


图 6 不同浓度的 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和石蜡混合物的反射损耗

Fig.6 Reflection loss of $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /wax composites in different concentrations

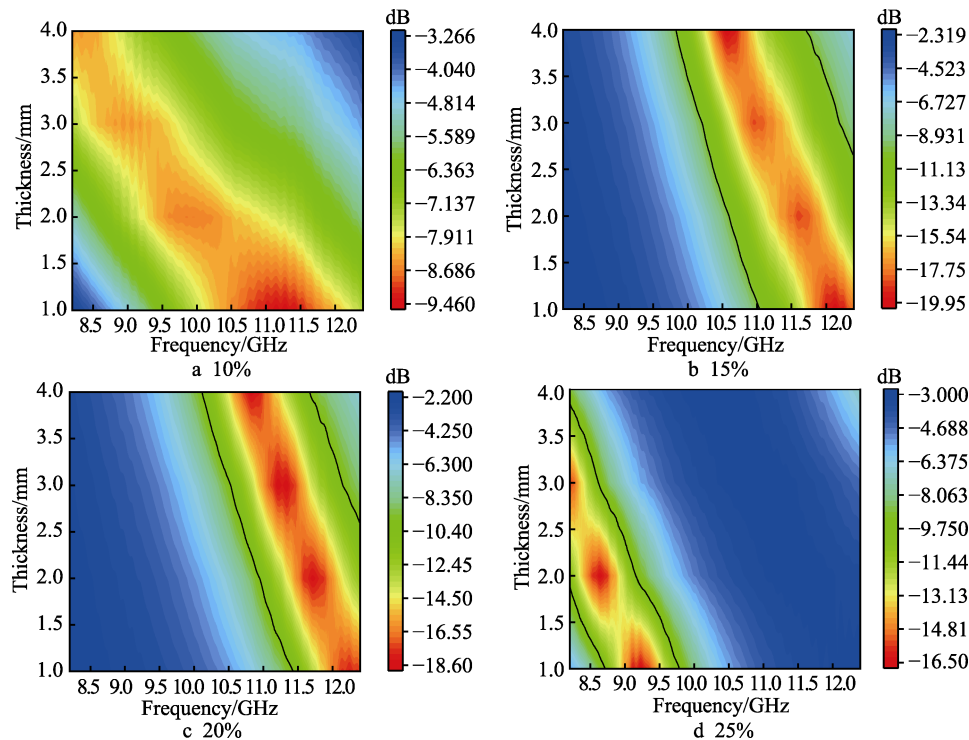


图 7 不同浓度的 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和石蜡混合物反射损耗随浓度和厚度的变化

Fig.7 Change of reflection loss of $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /wax composites in different concentrations along with concentration and thickness

地观察到 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /石蜡复合材料的微波吸收性能。黑色实线的范围内是小于 -10 dB 的区域,可以看出, $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的填充量为 15% 时的有效吸收带宽最大,表明其优秀的微波吸收能力。最小反射损失和有效吸收带宽对 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的填充量非常敏感,这意味着可以通过改变 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的填充量,来调节复合材料的微波吸收性能,这在未来的实际应用中具有很大的价值。

图 8 显示的是复合材料的微波吸收机理图。当电磁波进入复合材料中时,一部分电磁波由于第一界面反射被反射出去。绝大部分电磁波由于电磁匹配而进入复合材料中。进入复合材料的电磁波主要是以 3 种形式被消耗: 1) 通过 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片构成的电导网络以热能的形式耗散; 2) 由 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片表面的缺陷、官能团和界面等引起的多重弛豫极化耗散; 3) 少部分以多重散射的形式被耗散。

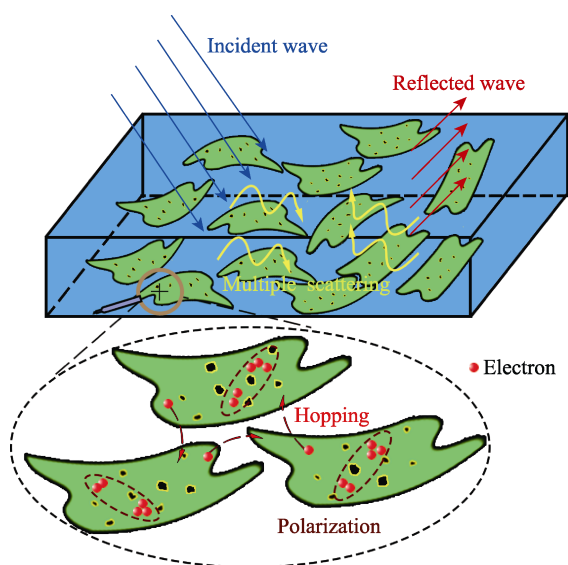


图 8 微波吸收机理

Fig.8 Diagram of microwave absorption mechanism

3 结论

通过 HCl/LiF 刻蚀,成功地获得 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 通过分析得出以下结论:

1) $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的径向尺寸范围在 $1\sim 4\text{ }\mu\text{m}$, 厚度约 2.7 nm 。 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片与石蜡复合材料的介电实部/虚部随着 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 浓度的增加而增大,极化的增强和电导网络的扩大是导致复合材料介电实部和虚部增加的主要原因。

2) Cole-Cole 图分析表明,复合材料中存在多种类型的极化,这分别是由缺陷、官能团和界面等引起的多重弛豫极化。

3) $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /石蜡复合材料的微波吸收性能研究表明,当复合材料中的 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片质量分数为 15% 时,最小反射损失在厚度为 4 mm 处达到 -20.1 dB ,相应的吸收带宽 ($< -10\text{ dB}$) 为 1.9 GHz 。

4) 通过改变 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 浓度可以调控 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的微波吸收性能。微波吸收的机理分析表明,电磁波主要是以 3 种形式被耗散: 首先通过 $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片构成的电导网络以热能的形式耗散; 其次通过缺陷、官能团和界面等引起的多重弛豫极化耗散; 最后以多重散射的形式被吸收。

5) 本文的研究可以为设计新型吸波材料提供设计思路。

参考文献:

- [1] 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: 3484-3489.
- [2] 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: 1800987.
- [3] 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: 1807398.
- [4] CAO M S, HAN C, WANG X X, et al. Graphene nanohybrids: excellent electromagnetic properties for the absorbing and shielding of electromagnetic waves[J]. Journal of materials chemistry C, 2018, 6: 4586-4602.
- [5] WANG X X, MA T, SHU J C, et al. Confinedly tailoring Fe_3O_4 clusters-NG to tune electromagnetic parameters and microwave absorption with broadened bandwidth[J]. Chemical engineering journal, 2018, 332: 321-330.
- [6] HE P, HOU Z L, ZHANG K L, et al. Lightweight ferroferric oxide nanotubes with natural resonance property and design for broadband microwave absorption[J]. Journal of materials science, 2017, 52: 8258-8267.
- [7] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. Advanced materials, 2011, 23: 4248-4253.
- [8] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance[J]. Nature, 2014, 516: 78-81.
- [9] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage [J]. Nature reviews materials, 2017, 2: 16098.
- [10] SEH Z W, FREDRICKSON K D, ANASORI B, et al. Two-dimensional molybdenum carbide (MXene) as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. ACS energy letters, 2016, 1: 589-594.
- [11] HE P, WANG X X, CAI Y Z, et al. Tailoring $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets to tune local conductive network as an environmentally friendly material for highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. Nanoscale, 2019, 11: 6080-6088.

(下转第 87 页)

- 84: 252-257.
- [9] LIU J R, MASAHIRO I, KEN-ICHI M. Magnetic and electromagnetic wave absorption properties of α -Fe/Zn-Fe/Z-type Ba-ferrite nanocomposites[J]. Appl phys lett, 2006, 88(6): 062503.
- [10] NIU Z X, CAO F H, WANG G W. Electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite film[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2007, 17(1): 9-15.
- [11] 邹桂真, 曹茂盛, 张亮, 等. 化学镀制备 Ni 包覆纳米 SiC 核壳颗粒及其介电响应[J]. 无机材料学报, 2006, 21(4): 797-802.
- ZOU Gui-zhen, CAO Mao-sheng, ZHANG Liang, et al. Preparation of Ni-coated SiC core-shell nanoparticles by electroless plating and their dielectric response[J]. Journal of inorganic materials, 2006, 21(4): 797-802.
- [12] KANG M, KIM J M, KIM J W. Simple and fast ion sediment microwave-enhanced wet etching of SiC particles for electroless Ni-P plating[J]. Surface and coatings technology, 2002, 161(1): 79-85.
- [13] YUAN J, YANG H J, HOU Z L, et al. Ni-decorated SiC powders: Enhanced high-temperature dielectric properties and microwave absorption performance[J]. Powder technology, 2013, 237: 309-313.
- [14] YANG H J, CAO M S, LI Y, et al. Enhanced dielectric properties and excellent microwave absorption of SiC powders driven with NiO nanorings[J]. Advanced optical materials, 2014, 2(3): 214-219.
- [15] YANG H J, CAO W Q, ZHANG D Q, et al. NiO hierarchical nanorings on SiC: Enhancing relaxation to tune microwave absorption at elevated temperature[J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(13): 7073-7077.
- [16] LIU J, CAO M S, LUO Q, et al. Electromagnetic property and tunable microwave absorption of 3D Nets from nickel chains at elevated temperature[J]. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8(34): 22615-22622.
- [17] 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.
- [18] VAEZIM R, SADRNEZHAADS K, NIKZAD L. Electrodeposition of Ni-SiC nano-composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics[J]. Colloids and surfaces A: Physicochem eng aspects, 2008, 315(5): 176-180.
- [19] 宿辉, 曹茂盛, 王正平. SiC_p 表面修饰及结构表征[J]. 材料工程, 2005(2): 37-40.
- XU Hui, CAO Mao-sheng, WANG Zheng-ping. Surface decoration and characterizations on silicon carbide particles based on electroless plating[J]. Material engineering, 2005(2): 37-40.
- [20] XU H, KANG Y Q, ZHANG L, et al. Deposition behavior and mechanism of Ni nanoparticles on surface of SiC particles in solution systems[J]. Chinese physics letters, 2010, 27(5): 058103.

(上接第 80 页)

- [12] QING Y, ZHOU W, LUO F, et al. Titanium carbide (MXene) nanosheets as promising microwave absorbers [J]. Ceramics international, 2016, 42: 16412-16416.
- [13] ZHANG X, WANG H, HU R, et al. Novel solvothermal preparation and enhanced microwave absorption properties of Ti₃C₂T_x MXene modified by insitu coated Fe₃O₄ nanoparticles[J]. Applied surface science, 2019, 484: 383-391.
- [14] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, et al. 25th anniversary article: MXenes: A new family of two-dimensional materials[J]. Advanced materials, 2014, 26: 992-1005.
- [15] HE P, CAO M S, SHU J C, et al. Atomic layer tailoring titanium carbide MXene to tune transport and polarization for utilization of electromagnetic energy beyond solar and chemical energy[J]. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11: 12535-12543.
- [16] CAO M S, CAI Y Z, HE P, et al. 2D MXenes: Electromagnetic property for microwave absorption and electromagnetic interference shielding[J]. Chemical engineering journal, 2019, 359: 1265-1302.
- [17] CAO M S, HAN C, WANG X X, et al. Graphene nanohybrids: Excellent electromagnetic properties for the absorbing and shielding of electromagnetic waves[J]. Journal of materials chemistry C, 2018, 6: 4586-4602.
- [18] TANG M, ZHANG J, BI S, et al. Ultrathin topological insulator absorber: unique dielectric behavior of Bi₂Te₃ nanosheets based on conducting surface states[J]. ACS applied materials & interfaces, 2019, 11: 33285-33291.
- [19] ZHAO J, LIU L, JIANG R, et al. Dielectric relaxation and magnetic resonance in microwave absorption performance of Co_xFe_{3-x}O₄ (0≤x≤1) nanocrystals[J]. Ceramics international, 2019, 45: 18347-18355.
- [20] ZHAO J, ZHANG H, OU X. Tailoring the shape and size of Fe₃O₄ nanocrystals by oxidation-precipitation processes for microwave absorption enhancement[J]. Journal of materials science: Materials in electronics, 2019, 30: 4943-4952.