

# 基于负载 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球的大尺寸单层 二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 微波吸收性能\*

肖忆瑶 何佳豪 陈南锟 王超 宋宁宁†

(北京化工大学数理学院, 北京 100029)

(2023年7月24日收到; 2023年8月7日收到修改稿)

二维碳/氮化物 MXene 近年来受到了越来越多的关注, 其优异的导电性和表面丰富的官能团可对电磁波吸收有着积极的作用. 然而作为仅有介电损耗的非磁性材料, MXene 存在着阻抗不匹配等问题, 极大地限制了实际应用. 因此, 将磁性材料与 MXene 结合成为了目前微波吸收领域的研究热点, 而降低 MXene 堆叠现象与调控磁性材料所占比例成为实现良好微波吸收性能的关键因素. 本文通过简单的静电吸附作用将水热法制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球锚定在大尺寸单层二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  表面, 并在该  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合结构中实现了  $-69.31$  dB 的最小反射损耗值 (频率为 16.19 GHz), 且此时的双峰吸收带宽可达到 3.39 GHz. 另外, 雷达截面 (RCS) 模拟计算表明, 该样品也具有优异的 RCS 值, 表现出对雷达波优异的衰减能力. 本研究对二维材料和磁性材料在微波吸收领域的性能改善与实际应用提供了新的思路.

**关键词:** 微波吸收, MXene,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 复合结构**PACS:** 75.75.Cd, 84.90.+a, 77.84.Bw, 75.47.Lx**DOI:** 10.7498/aps.72.20231200

## 1 引言

近年来随着电子设备的日益更新迭代以及 5G 技术的快速发展, 人们对电磁波屏蔽技术的需求日益提升<sup>[1-3]</sup>. 通常情况下, 理想的微波吸收材料需要具备厚度薄、重量轻、带宽宽等特点<sup>[4-6]</sup>. 微波吸收材料主要通过将辐射的电磁能转化为热能及其他形式的能量实现电磁辐射的能量耗散, 进而降低其对环境的负面影响<sup>[7]</sup>. 根据经典的电磁波理论<sup>[8]</sup>, 微波吸收的能量耗散机制主要分为磁损耗和介电损耗两大类. 大部分仅具有单一微波吸收机制的吸收材料伴随着严重的阻抗匹配失衡, 这将导致材料微波吸收性能的严重下降. 近年来的研究表明, 通过将磁性材料与介电材料结合, 适当调节阻

抗匹配可使材料形成介磁双损耗特性, 极大提高材料的微波吸收性能<sup>[9-12]</sup>. 因此探索一种具有良好介电性能和磁性能的复合材料至关重要.

MXene 是一种二维金属碳/氮化物, 具有优异的表面化学活性、亲水性、良好的导电性和较大的比表面积. 另外由于其具有丰富的缺陷和官能团, 表面可以轻易地被修饰, 因此成为了很有前途的具有介电损耗特性的微波吸收候选材料<sup>[13-16]</sup>. 然而 MXene 作为单一损耗机制的微波吸收材料, 过高的电导率和过高的介电常数往往导致其阻抗不匹配. 因此, 很多工作通过制备单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  降低其过高的介电常数实现阻抗匹配调控, 进而提升 MXene 的微波吸收性能<sup>[17,18]</sup>. 例如 Wang 等<sup>[19]</sup> 制备了单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , 使材料在质量分数为 10% 的超低填充下达到  $-32.00$  dB 的最佳反射损耗值, 吸收

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51872021) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: songnm@buct.edu.cn

带宽达到 5.10 GHz 且此时厚度仅为 1.50 mm. Guo 等<sup>[20]</sup>将单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  与  $\text{SiO}_2$  结合, 合成  $\text{MXene}@\text{SiO}_2$  异质结构, 有效降低了材料的介电常数, 使其在厚度为 0.95 mm 时最小反射损耗达到  $-52.90$  dB, 且有效吸收带宽为 4.90 GHz. 虽然通过降低 MXene 介电损耗的方式一定程度上实现了其微波吸收性能的提升, 但是仍然有很多亟待解决的问题限制了 MXene 在微波吸收领域的应用. 首先, MXene 材料具有典型二维材料的弊端, 如不可避免地会发生团聚和物理堆积, 这极大地影响了其微波吸收性能<sup>[21–23]</sup>. 另外, 由于 MXene 材料缺乏磁性, 很大程度上影响其对电磁波的吸收能力. 而通过二维 MXene 与磁性材料的复合, 不但可以增加 MXene 材料的磁损耗, 还可以在在一定程度上降低二维材料堆积的趋势<sup>[24]</sup>, 增加电磁波的传播路径并极大地提高材料的传导损耗, 进而改善其微波吸收性能<sup>[25,26]</sup>. 因此设计具有二维纳米结构的磁/介电 MXene 复合材料是获得优异微波吸收材料的有效途径<sup>[13,21]</sup>.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为一种典型的铁氧体, 由于具有高饱和磁化强度、优良的软磁特性、高化学稳定性、制备简单等优势被广泛应用于微波吸收、生物医药等领域<sup>[27–30]</sup>. 然而由于 Snoek 极限的存在, 较低的自然共振频率 (大约 1 GHz) 和较低的磁导率使其在千兆赫兹的频率范围内很难具有良好的反射损耗和吸收带宽. 相较于传统的块材  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 具有纳米尺寸的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒可以有效突破 Snoek 极限<sup>[31]</sup>. 我们以前报道的工作分别在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒体系<sup>[32]</sup> 和  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  纳米颗粒体系<sup>[33]</sup> 的磁谱中观测到了高于其传统块材自然共振的共振频率, 证明了这一结论. 近年来,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒与介电材料的复合成为微波吸收材料的研究热点. 例如 Wu 等<sup>[34]</sup> 合成了空心覆盆子形  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}$ , 可以在样品厚度为 1.35 mm 的条件下, 达到  $-73.86$  dB 的最小反射损耗和 5.10 GHz 的吸收带宽. Du 等<sup>[35]</sup> 制备了具有多级异质结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{MoS}_2$  复合材料, 实现了 1.80 mm 厚度下 5.40 GHz 的吸收带宽和 4.00 mm 厚度下  $-36.10$  dB 的最小反射损耗. 虽然这些报道的微波吸收材料一定程度上获得了令人满意的微波吸收性能, 但是复杂的制备过程严重限制了其在微波吸收领域的应用.

单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  具有适当的介电性能, 其表面的官能团可通过静电吸附作用将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子吸

附, 该方法简单便捷, 有利于材料的进一步生产与应用<sup>[36]</sup>; 另一方面单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  材料与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的结合可以有效降低团聚现象, 磁性颗粒与二维介电材料的互联可形成良好的导电网络, 共同作用提高微波耗散能力<sup>[37–39]</sup>. 本工作成功设计了一种制备负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球的单层大尺寸二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料的简单方法, 并且证实了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球与二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  紧密地锚定在一起, 研究了不同的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  比例对二维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料微波吸收性能的影响. 结果表明, 30 mg 的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  与 8 mg 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  结合的样品在填充质量分数为 30% 条件下最小反射损耗可以达到  $-69.31$  dB, 且此时带宽为 3.39 GHz. 另外 5G 技术主要应用于较低频段 (4.8–5.0 GHz), 本工作中单层二维 MXene 与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球复合材料可以在 C 波段 (4–8 GHz) 达到电磁波的有效吸收, 表现出了优异的吸收性能和实际应用价值.

## 2 实验内容

### 2.1 材料合成

#### 2.1.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的制备

采用水热法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒. 先将 0.8646 g 的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解于 80 mL 去离子水中, 超声至溶解, 加入 1.8816 g 柠檬酸钠二水合物、0.576 g 尿素和 0.48 g 聚丙烯酰胺 (PAM), 磁力搅拌 30 min 后放入反应釜中, 在 200 °C 下进行溶剂热处理 12 h, 高速离心洗涤后在 60 °C 温度下干燥过夜.

#### 2.1.2 大尺寸单层二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的制备

将 1 g 的 LiF 溶解于 30 mL 的 HCl 溶液 (物质的量浓度为 9 mol/L) 中, 随后将该混合溶液在冰浴中搅拌 30 min, 缓慢加入 1 g 的  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  粉末. 该混合溶液在 35 °C 下持续磁力搅拌反应 24 h 后, 通过高速离心获得  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  沉淀, 之后使用去离子水和乙醇多次洗涤, 冷冻干燥后获得多层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  粉末. 将 30 mg 多层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  粉末加入 240 mL 乙醇与 60 mL 去离子水的混合溶液中, 超声 2 h 剥离多层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , 充分洗涤冷冻干燥后获得大尺寸单层二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  粉末.

#### 2.1.3 二维 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合粉末的制备

取 30 mg 单层二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  粉末, 加入 50 mL

去离子水, 超声 10 min 使其完全溶解. 分别在溶液中加入 4, 6, 8, 10 mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒超声 5 min 后放入振荡器中振荡 20 h, 使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒通过静电作用充分吸附在单层二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  表面, 用去离子水反复洗涤冷冻干燥后得到二维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合粉末. 将  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x:\text{Fe}_3\text{O}_4$  比例为 30 mg: 4 mg, 30 mg:6 mg, 30 mg:8 mg, 30 mg:10 mg 的样品分别命名为 FT-4, FT-6, FT-8, FT-10.

## 2.2 性能测试

采用扫描电子显微镜 (德国 ZEISS GeminiSEM 300)、透射电子显微镜 (美国 FEI Tecnai F20) 表征样品形貌; 使用 X 射线衍射 (日本 Rigaku SmartLab SE) 和 X 射线光电子能谱 (美国 Thermo Scientific K-Alpha) 进行元素定性分析和表面电子能级分析; 将样品分别以 20% 和 30% 的填充质量分数与石蜡进行压环, 样品环的内径为 3.04 mm, 外径为 7.00 mm. 使用矢量网络分析仪 (安捷伦 E5071C) 在 2—18 GHz 的频率下测量样品的介电常数和磁导率.

## 2.3 雷达截面 (RCS) 模拟

使用 CST Studio Suite 2020 模拟样品的雷达截面. 模拟过程中模型使用 1 mm 厚的 PEC (理想导体) 层, FT-4, FT-6, FT-8, FT-10 样品分别作为吸收涂层覆于 PEC 层上部, 厚度均为 5.96 mm, 模型长宽均为 100 mm. 该模型放置在  $X-O-Y$  平面上, 线偏振平面电磁波从  $+Z$  到  $-Z$  的方向入射并沿着  $X$  轴方向传播, 角度转换范围为  $-90^\circ$ — $90^\circ$ , 在开放边界条件下设置的现场监测频率为 15.01 GHz. 散射波的方向由球坐标中的角度  $\theta$  和

$\phi$  决定. RCS 计算值 ( $\sigma$ )<sup>[40]</sup> 为

$$\sigma \text{ (dBm}^2\text{)} = 10 \log \left( 4\pi \frac{S}{\lambda^2} \left| \frac{E_S}{E_i} \right| \right)^2, \quad (1)$$

其中  $S$  代表模型的表面面积,  $\lambda$  代表入射电磁波的波长,  $E_S$  和  $E_i$  分别代表发射电磁波和接收电磁波的电场强度.

## 3 结果与讨论

制备过程如图 1 所示,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  前体经过 LiF 和 HCl 混合溶液刻蚀 Al 层后形成多层的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , 超声处理 2 h 使层状  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  均匀分散, 形成单层二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , 在水溶液中加入制备好的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒, 振荡 24 h 使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒均匀附着在单层二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片上.

图 2 以  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x:\text{Fe}_3\text{O}_4 = 30:8$  的 FT-8 样品为例, 通过 SEM 和 TEM 研究了二维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料的形貌. 图 2(a) 为单层二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  的 SEM 图, 通过超声分层后, 可以观察到二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片具有较薄的厚度, 平均厚度在 1—5 nm 之间, 具有较大的面积, 平均面积在 546—3696  $\mu\text{m}^2$  之间, 表面均匀光滑. 图 2(b) 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒 SEM 图, 发现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒出现了团聚现象并且部分  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒聚集形成尺寸较大的空心微球. 二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片具有负的 zeta 电位, 可以通过静电力使带有正 zeta 电位的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒吸附<sup>[6]</sup>. 从二维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料的 SEM 图 (图 2(c)) 和 TEM 图 (图 2(e)) 可以观察到,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒及其组成的空心  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  微球均匀地锚定在片状二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片上, 从放大的 SEM 图 (图 2(d)) 可以观察到制备的二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片

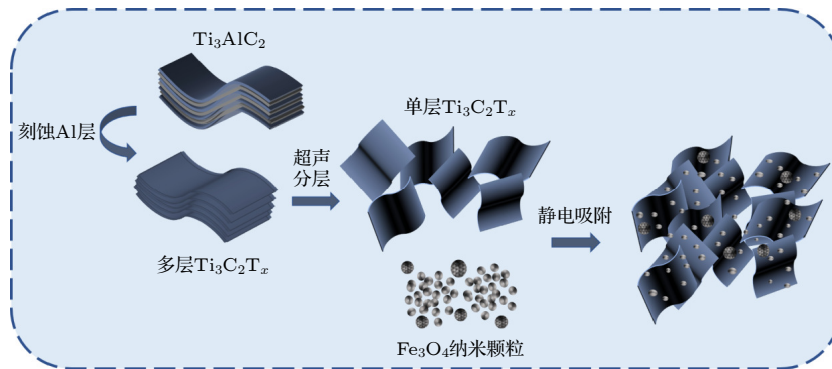


图 1 二维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料制备过程示意图

Fig. 1. Schematic diagram of preparation process for 2D  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composites.

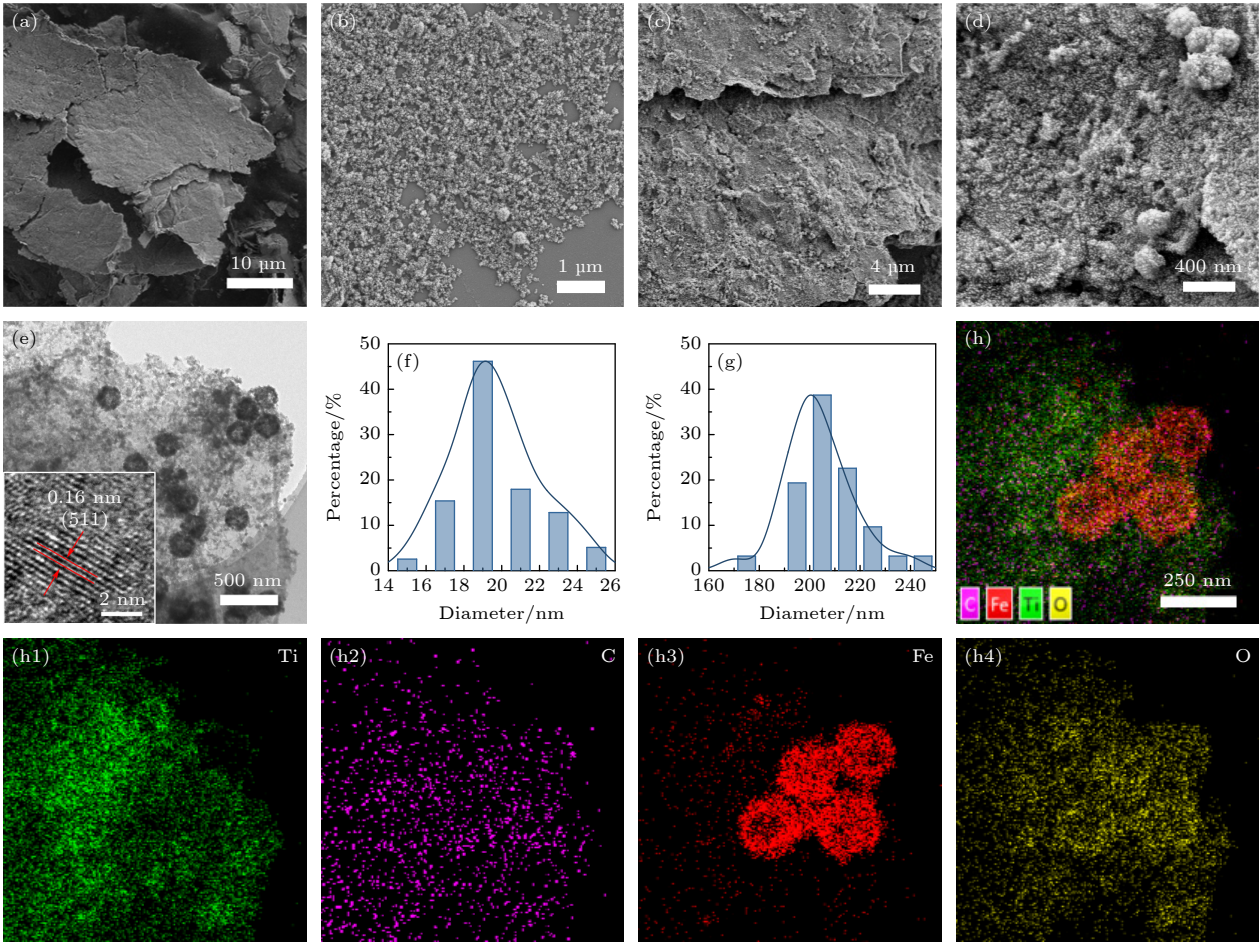


图 2 (a) 单层二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  的 SEM 图; (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的 SEM 图; (c), (d) 二维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料的 SEM 图; (e) 二维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料的 TEM 图, 插图为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的 HRTEM 图; (f), (g)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球的粒径分布图; (h) 元素映射图

Fig. 2. SEM image of (a) single layer  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, and (c), (d) 2D  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composites; (e) TEM image of 2D  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composites, inset shows HRTEM image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle; (f), (g) particle size distributions of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanomicrospheres; (h) elemental mapping.

表面粗糙, 进一步证明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒均匀地分散在二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片表面. 图 2(e) 插图为复合材料中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的 HRTEM 图, 图中 0.16 nm 的晶格间距对应  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 (511) 晶面, 进一步印证  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  组分. 分别对图 2(e) 中附着在二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  表面的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  空心微球进行粒径分析, 如图 2(f) 和图 2(g) 所示,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的平均直径为 20 nm,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  空心微球的直径约为 200 nm. 元素映射图 (图 2(h)) 反映出二维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  样品中存在分散均匀的 Ti, C, O 元素, Fe 元素在片层表面分布均匀且在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  空心球的边缘更加集中, 与 TEM 图结果相符. 综合上述结果, 实验成功制备了二维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料.

$\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  前体、二维单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片、二

维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料的 XRD 图谱如图 3(a) 所示, 与  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  前体相比, 二维单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片的 (004) 峰消失且 (002) 峰从  $9.52^\circ$  移动到了  $7.14^\circ$ , 表明  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  前体中的 Al 层被成功刻蚀且层间距增大. 二维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合纳米片中 (002) 峰进一步移动到了  $5.94^\circ$ , 表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的加入进一步增大了片状结构的层间距, 且防止了片层间的团聚现象<sup>[41]</sup>. 另外, 二维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料的曲线吸收峰与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  标准卡片 PDF#88-0866 匹配良好, 在  $30.10^\circ$ ,  $35.48^\circ$ ,  $43.14^\circ$ ,  $47.58^\circ$ ,  $53.45^\circ$ ,  $56.97^\circ$  和  $62.52^\circ$  处的吸收峰分别对应  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 (200), (311), (400), (331), (422), (511) 和 (440) 晶面. 图 3(b) 展示了二维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料的 XPS 图. XPS 数据表明样品表面主要由 Fe, O, Ti, C 四种元素组成. 对于 Fe 2p 精细谱, 如图 3(c)

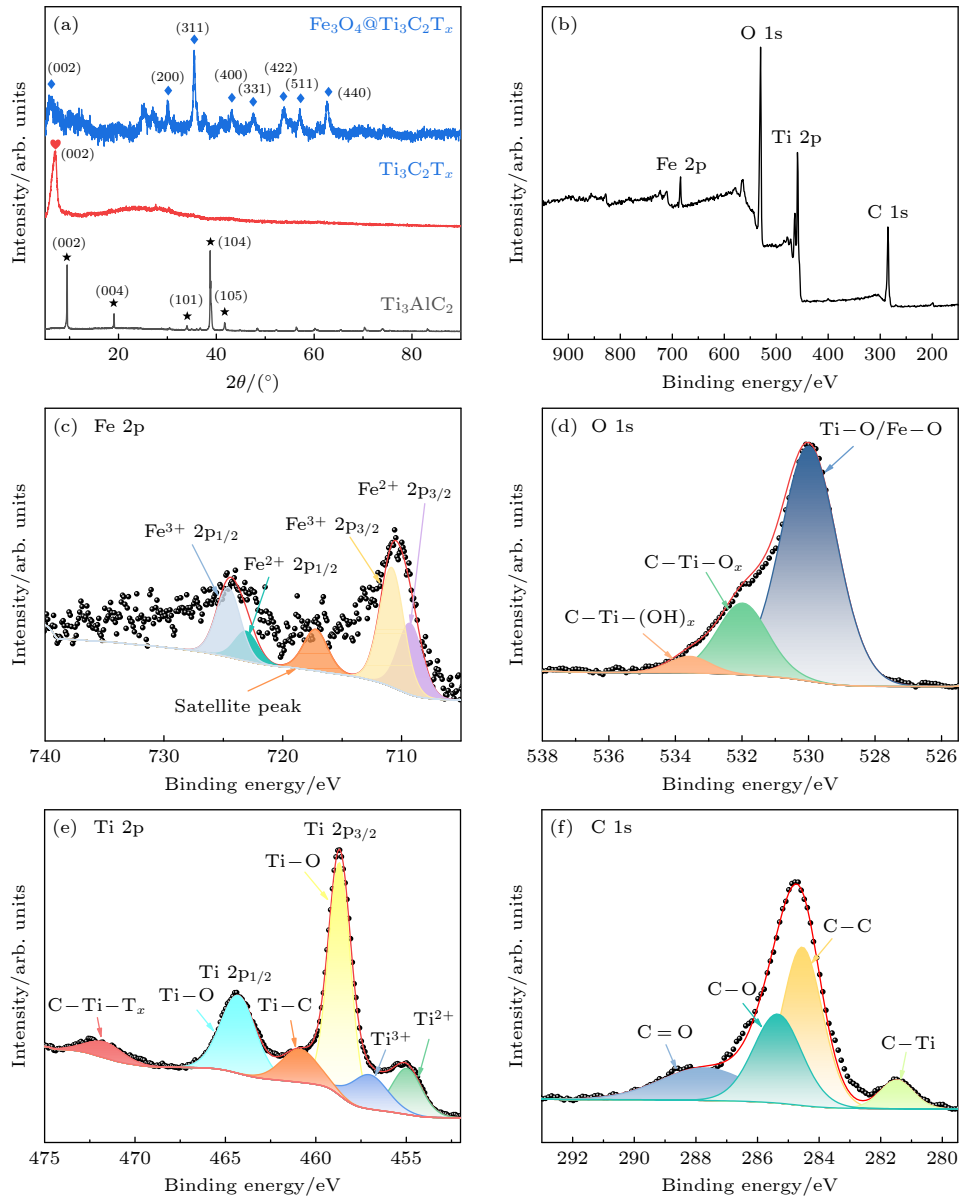


图 3 (a) 不同阶段产物的 XRD 图; (b) 二维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合纳米片、(c) Fe 2p、(d) O 1s、(e) Ti 2p、(f) C 1s 的 XPS 光谱  
 Fig. 3. (a) XRD patterns of the products at different stages; (b) XPS survey spectra of 2D  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composites, (c) Fe 2p, (d) O 1s, (e) Ti 2p, and (f) C 1s.

所示, 717.47 eV 处的峰对应  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的卫星峰, 位于 723.08 eV 和 709.29 eV 的峰分别对应  $\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$  和  $\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$ , 位于 724.59 eV 和 710.33 eV 的峰分别对应  $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$  和  $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ . 此外,  $\text{Fe}^{3+}$  的平均相对面积约为  $\text{Fe}^{2+}$  的两倍, 证明了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  组分且与 XRD 结果相符<sup>[42]</sup>. O 1s 的精细谱如图 3(d) 所示, 光谱中出现了 3 个明显的峰, 其中 529.98 eV 的峰对应 Ti—O 和 Fe—O 键, 531.98 eV 和 533.56 eV 处的峰分别对应 C—Ti— $\text{O}_x$  和 C—Ti— $(\text{OH})_x$  键, 表明  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  表面存在丰富的官能团, 有助于增加偶极极化<sup>[43]</sup>. Ti 2p 精细谱在 458.69 eV, 464.29 eV, 454.96 eV, 457.04 eV, 460.88 eV 和 471.68 eV 处的

特征峰分别对应 Ti—O( $2p_{3/2}$ ), Ti—O( $2p_{1/2}$ ),  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ , Ti—C 和 C—Ti— $\text{T}_x$  键<sup>[44,45]</sup>. C 1s 能谱可以分为 4 个主峰, 284.55 eV 的强峰对应 C—C 键, 其余位于 287.72 eV, 281.48 eV 和 285.35 eV 的峰分别对应 C=O, C—Ti 和 C—O 键<sup>[46]</sup>.

为了研究二维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料对电磁波的吸收性能, 图 4 对比了 FT-4, FT-6, FT-8, FT-10 四个样品的相对复介电常数 ( $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ ) 和相对复磁导率 ( $\mu_r = \mu' - j\mu''$ )<sup>[47]</sup>. 其中,  $\epsilon'$  和  $\mu'$  分别为介电常数和磁导率的实部, 代表对电磁波的存储能力,  $\epsilon''$  和  $\mu''$  分别为介电常数和磁导率的虚部, 代表对电磁波的耗散能力. 从图 4(a) 和图 4(b)

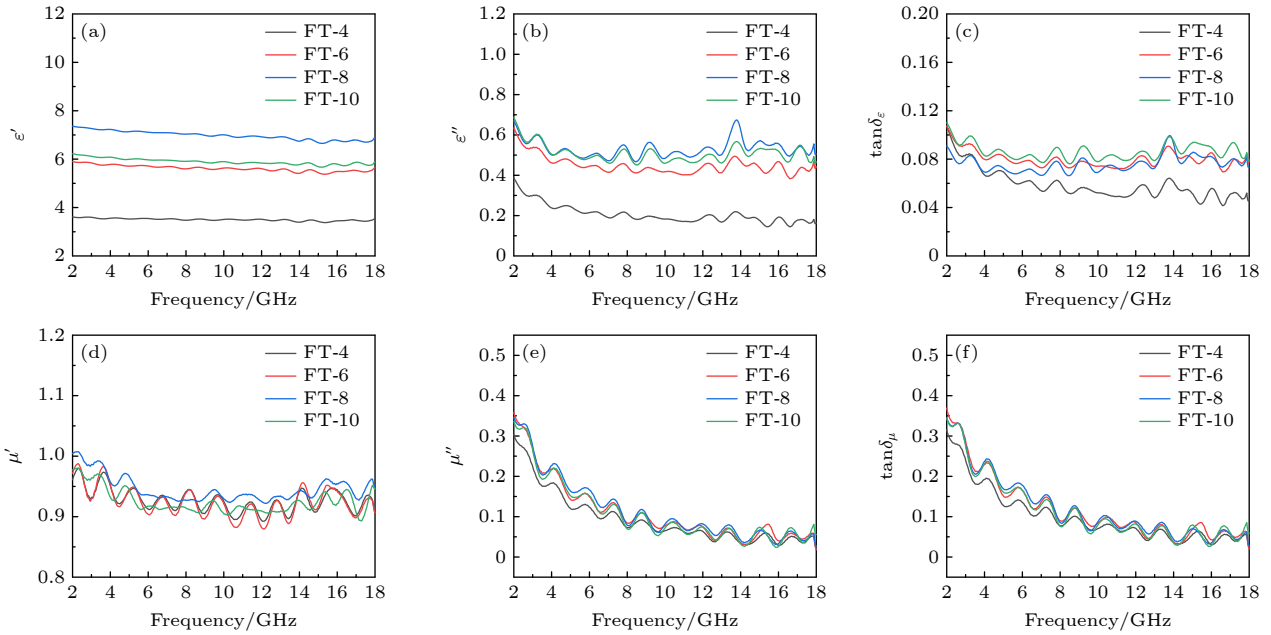


图4 FT-4, FT-6, FT-8, FT-10样品的相对复介电常数和相对复磁导率 (a), (b) 复介电常数的实部和虚部; (c) 介电损耗角正切; (d), (e) 复数磁导率的实部和虚部; (f) 磁损耗角正切

Fig. 4. (a), (b) Real and imaginary parts of the permittivity, (c) dielectric loss tangent of FT-4, FT-6, FT-8, and FT-10 samples; (d), (e) real and imaginary parts of the complex permeability, (f) magnetic loss tangent of FT-4, FT-6, FT-8, and FT-10 samples.

可以观察到4个样品的 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 随频率变化较小,且随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒含量的升高呈先升高后降低的趋势.在2—18 GHz的频率范围内,FT-8的介电常数实部和虚部分别为7.54—6.89和0.39—0.51,相对于其他3个样品的值最高,表明其具有较高的介电存储能力和耗散能力.此外从图4(b)可以看到,介电常数的虚部出现多个共振峰,表明极化损耗的存在.这一现象也在介电损耗角正切图中的多个共振峰得到证实(图4(c)).通常在GHz频段,吸波材料的介电损耗主要分为传导损耗和极化损耗两大类. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面丰富的官能团作为极化中心产生了偶极极化,另外 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒与二维单层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片之间形成的异质界面也极大地增加了材料的界面极化.因此随着二维单层 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料中 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒含量的增大,样品的极化损耗增强,进而导致介电常数虚部 $\epsilon''$ 随 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒含量的增大而增大.根据自由电子理论<sup>[48]</sup>,介电常数的虚部 $\epsilon''$ 与电导率 $\sigma$ 满足关系式, $\epsilon'' = \sigma / 2\pi\epsilon_0 f$ , $\epsilon_0$ 是真空介电常数.因此,随着二维单层 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料中 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒含量的持续增大,二维单层 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的电导率 $\sigma$ 下降严重,这将导致介电常数的虚部 $\epsilon''$ 的降低.因此,二维单层 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合纳米片的介电常数出现随着 $\text{Fe}_3\text{O}_4$

纳米颗粒含量的升高先升高后降低的现象.图4(d)和图4(e)展示了FT-4, FT-6, FT-8, FT-10四个样品的磁导率实部和虚部随频率的变化曲线.4个样品的 $\mu'$ 值变化不大,在2—18 GHz的频率范围内在0.9—1.0之间波动,此时负载 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 磁性微球的复合材料磁导率实部小于1的异常现象可能是由磁能辐射引起的<sup>[49,50]</sup>. $\mu'$ - $f$ 和 $\mu''$ - $f$ 曲线均随着频率的升高有下降趋势,且存在明显的波动,表明存在频散现象和磁共振现象.另外,我们惊奇地发现,随着二维单层 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料中磁性纳米颗粒含量的增大,磁导率实部和虚部均呈现先增大后降低的现象,并在FT-8复合材料中出现最大值.这可能是由于FT-4, FT-6和FT-8复合材料中 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒和纳米微球含量相对较低,具有相对较好的分散性,磁畴间发生的磁偶极相互作用产生了共振现象<sup>[12]</sup>.此外,相邻的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 微球之间形成3D磁连接网络,磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 微球存在的磁滞现象增大了磁损耗<sup>[39,47]</sup>.因此磁导率实部和虚部均随着磁性纳米颗粒含量的增大而增大.但是随着磁性纳米颗粒含量的进一步增大, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒堆积和团聚现象显著增强,严重影响颗粒间的偶极相互作用,进一步影响复合材料的磁损耗,导致 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 添加量最多的FT-10的样品中呈现相对较低的磁导率.

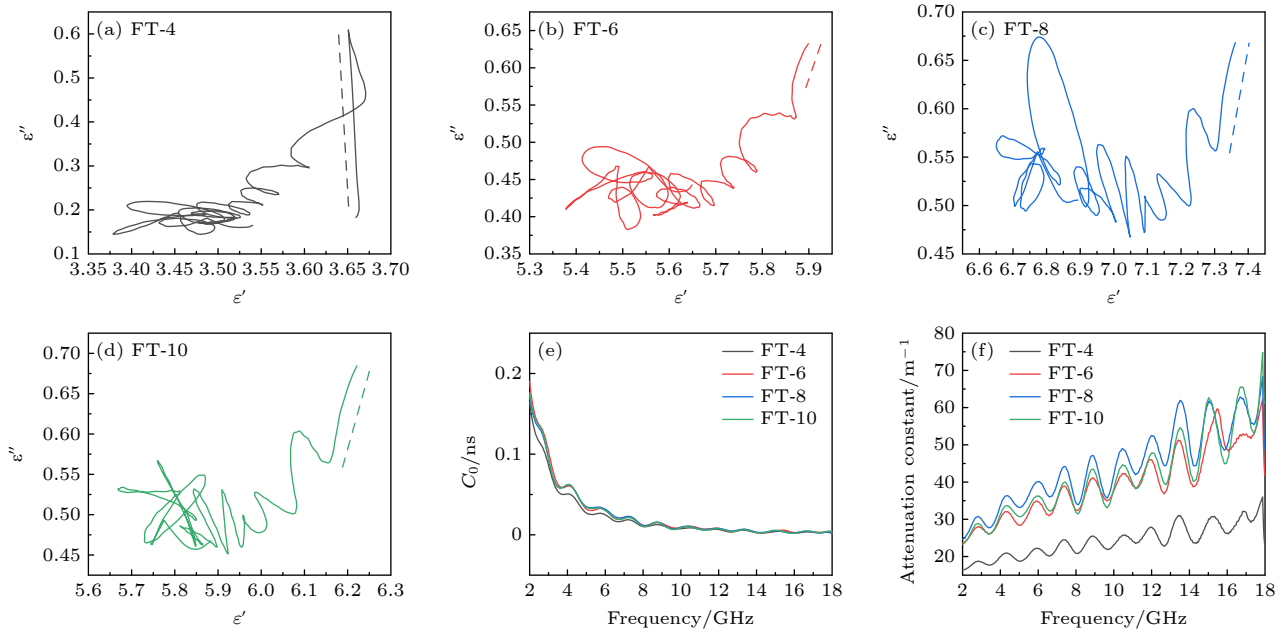

 图 5 (a) FT-4, (b) FT-6, (c) FT-8, (d) FT-10 的 Cole-Cole 曲线, 以及 4 个样品的 (e)  $C_0$  曲线和 (f) 衰减常数  $\alpha$ 

Fig. 5. Cole-Cole plot for (a) FT-4, (b) FT-6, (c) FT-8, and (d) FT-10 samples; (e)  $C_0$  curves and (f) attenuation constant  $\alpha$  of the four samples.

吸波材料吸收电磁波的机制主要分为磁损耗和介电损耗两大类. 利用德拜理论研究二维单层  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料介电损耗的损耗机制, 如下公式所示:

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

$$\varepsilon'' = \varepsilon_p'' + \varepsilon_c'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}\omega\tau + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}, \quad (3)$$

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2, \quad (4)$$

其中,  $\varepsilon_\infty$  为高频极限条件下的相对介电常数,  $\varepsilon_s$  为静态介电常数,  $\tau$  为极化弛豫时间<sup>[51]</sup>. (4) 式即为 Cole-Cole 曲线, 曲线中每个半圆代表一个极化弛豫, 长直线代表存在传导损耗. 图 5(a)–(d) 反映 FT-4, FT-6, FT-8, FT-10 四个样品都具有多个半圆和长直线, 表明样品内部存在多重极化和传导损耗. 二维单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片的高电导率是引起传导损耗的主要原因. 而二维单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片表面的缺陷和大量官能团引起丰富的极化现象, 此外  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球在二维单层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片层表面互联形成大量的异质界面, 以及界面处电荷密度分布的不同进一步增大了极化损耗. 对于磁损耗, 一般情况下考虑自然共振、交换共振和涡流损耗. 它们主要通过  $C_0$  曲线判断<sup>[52]</sup>:  $C_0 = 2\pi\mu_0\sigma d^2$ ,

其中  $\mu_0$  为真空磁导率,  $\sigma$  为电导率,  $d$  为纳米颗粒尺寸. 根据趋肤效应,  $C_0$  值保持常数则代表样品的磁损耗主要是涡流效应, 低频区波动主要由自然共振产生, 高频处的波动主要来自交换共振影响. 从图 5(e) 可以观察到, FT-4, FT-6, FT-8, FT-10 四组样品均在低频区域有明显的波动, 8 GHz 后趋于常数, 表明样品磁损耗主要由自然共振和涡流效应引起. 衰减损耗常数  $\alpha$  代表样品的衰减特性, 表征样品内部对电磁波的衰减程度,

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\pi}f}{c} \times$$

$$\sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon') + \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon')^2 + (\mu'\varepsilon'' + \mu''\varepsilon')^2}}$$

其中,  $f$  为入射电磁波的频率,  $c$  为光速<sup>[53]</sup>. 图 5(f) 显示了 FT-4, FT-6, FT-8, FT-10 四个样品的衰减常数  $\alpha$ . 可以观察到四组样品的  $\alpha$  值均随着频率的升高逐渐增加, FT-8 具有相对最高的  $\alpha$  值, 表明 FT-8 具有最好的电磁衰减能力.

一般情况下, 反射损耗 (RL) 值可以根据给定频率和厚度下材料的相对介电常数和相对磁导率计算得到, 采用下式来反映材料对电磁波的反射效率<sup>[54,55]</sup>:

$$Z_r = \frac{Z}{Z_0} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_0}}, \quad (5)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left( j \frac{2\pi f d \sqrt{\mu_r \epsilon_r}}{c} \right), \quad (6)$$

$$RL = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right|, \quad (7)$$

其中  $Z_0$  表示自由空间阻抗,  $Z_{in}$  代表归一化阻抗,

$\epsilon_r$  和  $\mu_r$  分别代表材料的相对介电常数和相对磁导率. 当反射损耗小于  $-10$  dB 时表示该材料可以吸收 90% 的电磁波, 通常根据材料 RL 值在  $-10$  dB 以下的部分判断材料对电磁波的吸收能力. 图 6 显示了填充质量分数为 20% 的 FT-4, FT-6, FT-8,

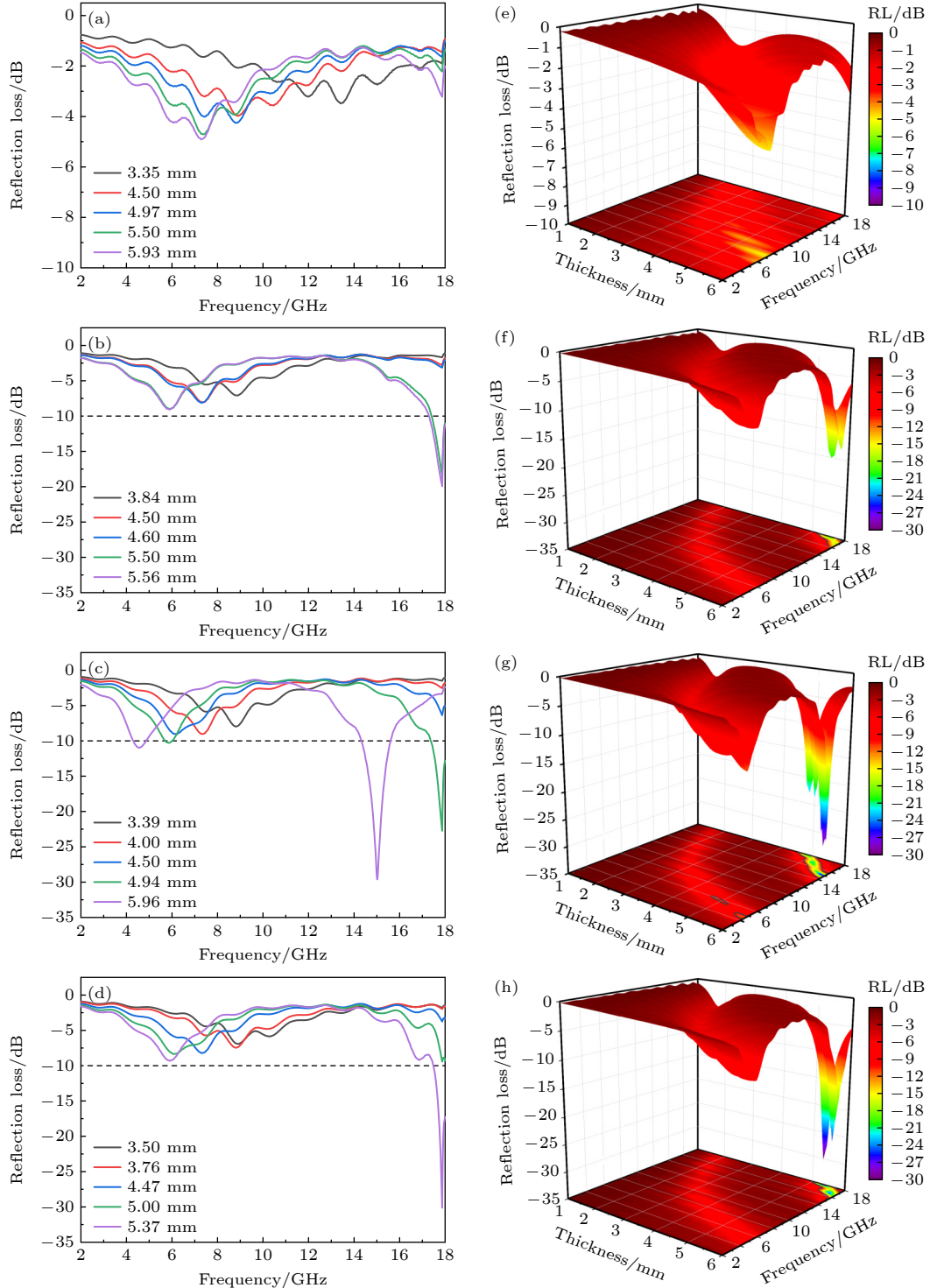


图 6 填充质量分数为 20% 的 (a) FT-4, (b) FT-6, (c) FT-8, (d) FT-10 样品的 2D 反射损耗图; 填充质量分数为 20% 的 (e) FT-4, (f) FT-6, (g) FT-8, (h) FT-10 样品的 3D 反射损耗图

Fig. 6. 2D reflection loss images of (a) FT-4, (b) FT-6, (c) FT-8, and (d) FT-10 samples with 20% filling; 3D reflection loss images of (e) FT-4, (f) FT-6, (g) FT-8, and (h) FT-10 samples with 20% filling.

FT-10 四组样品的二维与三维反射损耗图, 四组样品对比下 FT-4 样品的性能较差 (图 6(a) 和图 6(e)), 在 7.29 GHz 时最小反射损耗仅为  $-4.90$  dB, 远没有达到有效的吸收效果; 对于 FT-6 样品 (图 6(b) 和图 6(f)), 最小反射损耗值有明显的改善, 厚度为 5.93 mm 时, 在 17.87 GHz 处最小反射损耗为  $-19.93$  dB; 此外对于相对较薄 (5.50 mm) 的样品, 反射损耗也可以达到  $-18.57$  dB. FT-8 样品的反射损耗曲线如图 6(c) 和图 6(g) 所示, 随着厚度的升高, 样品反射损耗的最小值逐渐向低频移动, 当样品厚度为 5.96 mm 时, 出现了双峰吸收, 在 4.30—4.87 GHz 频率范围内, 样品的反射损耗值均小于  $-10$  dB, 可以达到有效吸收效果, 在 15.01 GHz 时最小反射损耗可以达到  $-29.60$  dB, 此时双峰吸收的带宽为 1.85 GHz; 另外对于相对较薄 (4.94 mm) 的 FT-8 样品, 在 18.87 GHz 时反射损耗也可以达到  $-22.73$  dB, 表明该样品具有良好的微波吸收潜力. 而从图 6(d) 和图 6(h) 中 FT-10 样品的反射损耗曲线可以看到, 仅当样品厚度为 5.37 mm 时的最小反射损耗值达到了  $-10$  dB 以下, 即在 17.87 GHz 处达到最小反射损耗  $-30.12$  dB. 由此可见, 对于填充质量分数仅为 20% 的样品来说, 可以在低负载条件下达到较为有效的微波吸收性能.

因此将微波吸收性能相对较好的 FT-8 样品在 30% 的填充质量分数下进行了进一步的探索. 如图 7 所示, 当厚度为 4.62 mm 时, FT-8 样品最小反射损耗可以达到  $-69.31$  dB, 具有超高的微波吸收性能; 此外可以观察到样品具有典型的双峰吸收特点, 在 4.63—5.99 GHz 与 15.32—17.35 GHz 两个范围内反射损耗均小于  $-10$  dB, 样品的吸收带宽可以达到 3.39 GHz. 在图 7(d) 中, 当频率为 16.19 GHz, 样品厚度为 4.62 mm 时, 样品的阻抗匹配接近 1.0, 表示在该频率下电磁波可以进入样品并被有效吸收. 另外当厚度为 4.14 mm 时, FT-8 样品最小反射损耗也可以达到  $-45.70$  dB, 具有优越的吸收潜力. 图 7(c) 为填充质量分数为 30% 的 FT-8 样品的 Cole-Cole 曲线, 曲线仍存在多个半圆以及长直线, 存在多重弛豫以及传导损耗; 图 7(e) 的  $C_0$  曲线反映样品的磁损耗机制主要是自然共振和涡流损耗. 图 7(f) 是填充质量分数为 30% 和 20% 的 FT-8 样品的衰减常数的对比, 可以观察到填充质量分数为 30% 的 FT-8 样品具有更高的衰减常数, 因此具有更高的电磁波衰减能力, 与上述讨论的反射损耗能力相对应.

雷达散射截面 (RCS) 是评价截获电磁波能量中被散射的回波能量强度的物理量, 它是由几何截

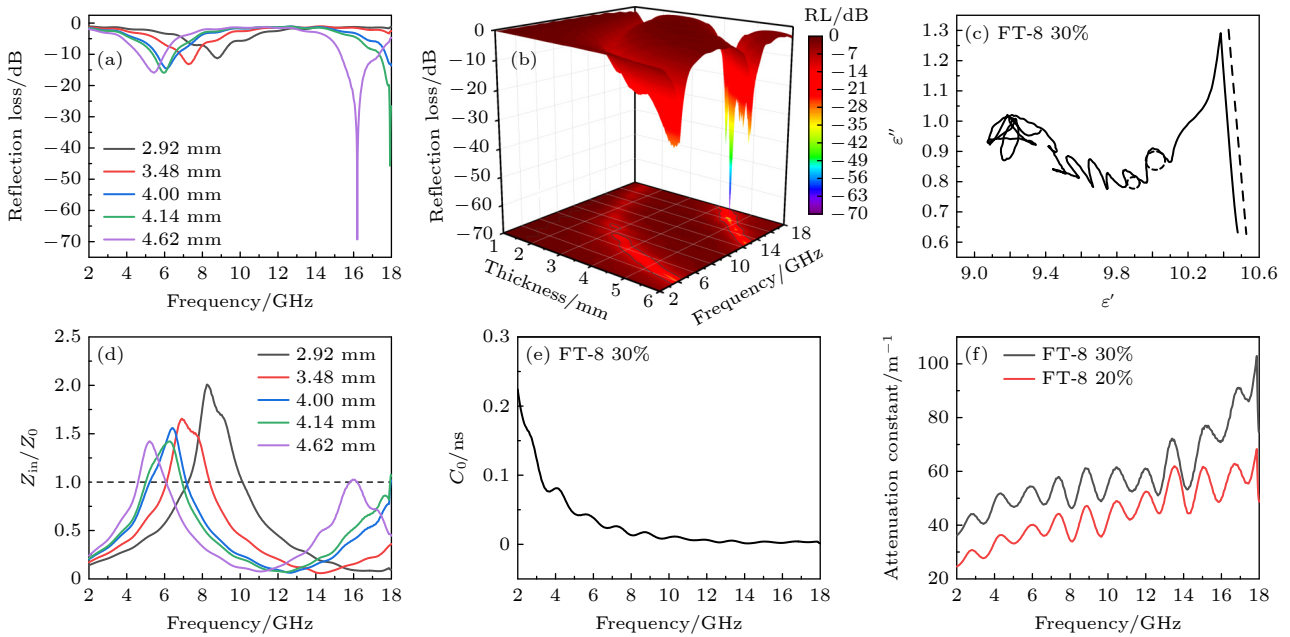


图 7 填充质量分数为 30% 的 FT-8 样品的 (a) 2D 反射损耗图, (b) 3D 反射损耗图, (c) Cole-Cole 曲线, (d) 阻抗匹配图, (e)  $C_0$  曲线和 (f) 衰减常数  $\alpha$

Fig. 7. (a) 2D reflection loss image, (b) 3D reflection loss image, (c) Cole-Cole curve, (d) impedance matching plot, (e)  $C_0$  curve and (f) attenuation constant  $\alpha$  for FT-8 samples with 30% filling.

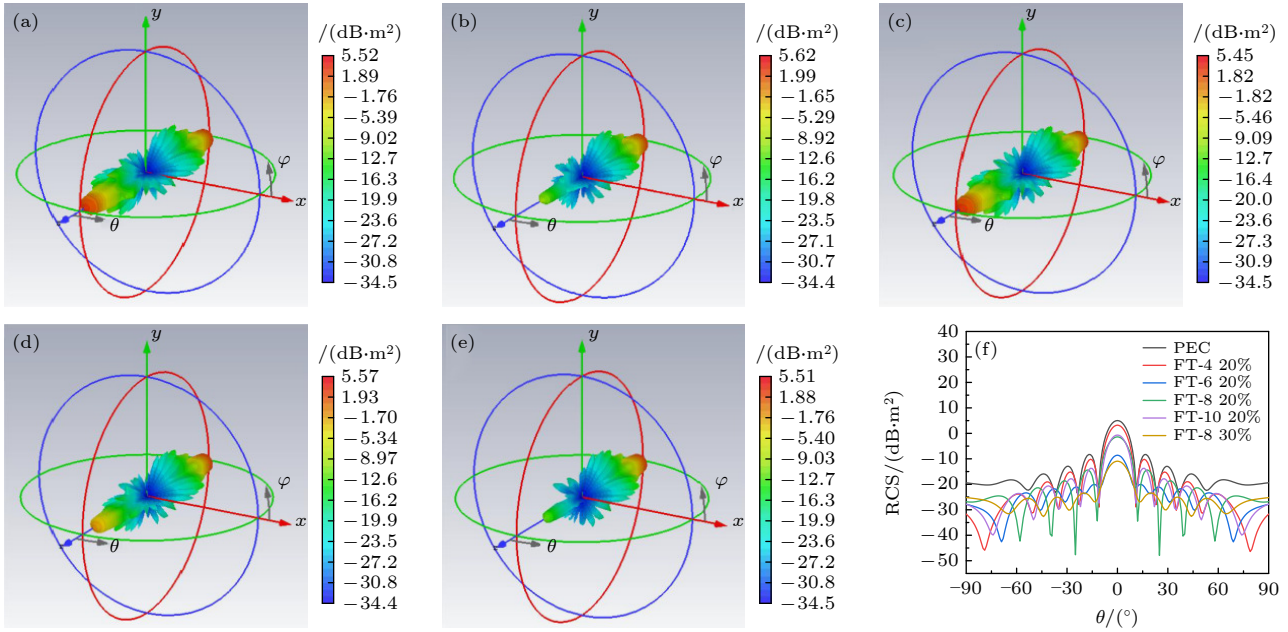


图 8 填充质量分数为 20% 的 (a) FT-4, (b) FT-6, (c) FT-8, (d) FT-10 和 (e) 填充质量分数为 30% 的 FT-8 样品的 CST 模拟结果; (f)  $-90^\circ-90^\circ$  下所有样品的 RCS 值  
 Fig. 8. CST simulation results of (a) FT-4, (b) FT-6, (c) FT-8, (d) FT-10 samples with 20% filler, (e) FT-8 sample with 30% filler; (f) RCS values of all samples at  $-90^\circ-90^\circ$ .

面积、反射率和方向性决定,也就是说 RCS 越小,材料对电磁波的吸收效果越好.为了检验实际情况下 FT-4, FT-6, FT-8 和 FT-10 样品对电磁波的吸收能力,采用 CST Studio Suite 2020 对 4 种样品的 RCS 值进行计算.模型采用两层结构,长宽均为 100 mm,底部为厚度 1 mm 的理想导体,上层为 5.96 mm 的吸收层.如图 8 所示,当模型的吸收层为理想导体时,反射强度最强.当吸收层为二维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料涂层时,三维反射信号强度明显减弱,代表着本工作中制备的样品对雷达波具有明显的衰减能力.在  $-90^\circ-90^\circ$  范围内,4 组样品的 RCS 平均值均小于  $-20 \text{ dBm}^2$ ,其中填充质量分数为 20% 的 FT-8 样品在入射角度为  $25^\circ$  时 RCS 值可以达到  $-47.92 \text{ dBm}^2$ .从 RCS 二维平面图(图 8(f))可以观察到 FT-8 30% 质量填充比例的样品在垂直方向上对反射信号的吸收性能最好,达到  $-10.92 \text{ dBm}^2$ ,FT-8 20% 质量填充比例的样品在大部分角度的反射强度相比于其他样品更小,这也进一步地证明了 FT-8 样品可以在  $-90^\circ-90^\circ$  范围内达到最优的吸收性能.通过使用 RCS 进行模拟,进一步证明了负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米颗粒的大尺寸单层二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料具有良好的微波吸收性能,有望成为实际使用的微波吸

收材料.

## 4 结 论

总之,采用简单的水热法和静电吸附法制备了不同比例负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米微球的大尺寸单层二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料,其中二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  的单层结构为平衡阻抗匹配提供了良好的思路,负载磁性颗粒不仅降低了单层二维材料的团聚,增强了极化耦合,同时引入了磁损耗,增强了材料的磁电协同作用.本工作中制备的单层二维  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  复合材料与传统单一损耗为主导的样品对比具有明显的优势,结合了介电材料的多重极化损耗、传导损耗和磁性材料的自然共振与涡流损耗,实现了强吸收、宽带宽的要求. FT-8 样品的反射损耗可以达到  $-69.31 \text{ dB}$  且此时双峰带宽为 3.39 GHz,连续双波段的吸收相较于传统的单峰吸收具有更多实际应用的可能,在另一方面也拓宽了带宽,为进一步探索不同频段的微波吸收材料提供了方向.此外,在  $-90^\circ-90^\circ$  的范围内 RCS 值可以达到  $-47.92 \text{ dBm}^2$ ,对雷达波有着优异的衰减能力.因此,二维 MXene 材料与铁磁材料结合的复合材料有着巨大的应用潜力,其杰出的吸收性能为后续开发打下了优秀的基础.

## 参考文献

- [1] Liu W, Wang D H, Li K X, Wei X H 2022 *ACS Appl. Nano Mater.* **5** 18488
- [2] Yue Y, Wang Y X, Xu X D, Wang C J 2023 *J. Alloys Compd.* **945** 169342
- [3] Wang J Q, Wu Z, Xing Y Q, Li B J, Huang P, Liu L 2023 *Small* **19** 2207051
- [4] Wu S J, Liu H, Wang Q H, Yin X Y, Hou L X 2023 *J. Alloys Compd.* **945** 169372
- [5] Xu Y X, Huang Y F, Zhao J, Han X H, Chai C P, Ma H L 2023 *J. Alloys Compd.* **960** 170829
- [6] Cai Z, Ma Y F, Zhao K, Yun M C, Wang X Y, Tong Z M, Wang M, Suhr J, Xiao L T, Jia S T, Chen X Y 2023 *Chem. Eng. J.* **462** 142042
- [7] Wang Y, Gao X, Wu X M, Zhang W Z, Luo C Y, Liu P B 2019 *Chem. Eng. J.* **375** 121942
- [8] Qiang R, Du Y C, Zhao H T, Wang Y, Tian C H, Li Z G, Han X J, Xu P 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 13426
- [9] Liu Z Y, Tian H L, Xu R X, Men W W, Su T, Qu Y G, Zhao W, Liu D 2023 *Carbon* **205** 138
- [10] Zeng X J, Zhao C, Yin Y C, Nie T L, Xie N H, Yu R H, Stucky G D 2022 *Carbon* **193** 26
- [11] Zhang Z W, Cai Z H, Zhang Y, Peng Y L, Wang Z Y, Xia L, Ma S P, Yin Z Z, Wang R F, Cao Y S, Li Z, Huang Y 2021 *Carbon* **174** 484
- [12] Che R C, Zhi C Y, Liang C Y, Zhou X G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 033105
- [13] Fan X X, Zhang Z Y, Wang S J, Zhang J, Xiong S S 2023 *Appl. Surf. Sci.* **625** 157116
- [14] Xiu Z L, Li X G, Zhang M Z, Huang B, Ma J Y, Yu J X, Meng X G 2022 *J. Alloys Compd.* **921** 166068
- [15] Wang S J, Zhang Z Y, Fan X X, Li Y, Zhang J, Xue L L, Xiong S S 2023 *J. Alloys Compd.* **960** 170724
- [16] Hua T X, Guo H, Qin J, Wu Q X, Li L Y, Qian B 2022 *RSC Adv.* **12** 24980
- [17] Song S W, Zhang A T, Chen L, Jia Q, Zhou C L, Liu J Q, Wang X X 2021 *Carbon* **176** 279
- [18] Li X, Xu D M, Zhou D, Pang S Z, Du C, Darwish M A, Zhou T, Sun S K 2023 *Carbon* **208** 374
- [19] Wang X L, Han N, Zhang Y, Shi G M, Zhang Y J, Li D 2022 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **33** 21091
- [20] Guo R, Fan Y C, Wang L J, Jiang W 2020 *Carbon* **169** 214
- [21] Zhou X J, Li S C, Zhang M L, Yuan X Y, Wen J W, Xi H, Wu H J, Ma X H 2023 *Carbon* **204** 538
- [22] Wang Y, Dou Q, Jiang W, Su K, You J, Yin S, Wang T, Yang J, Li Q 2022 *ACS Appl. Nano Mater.* **5** 9209
- [23] Du Q R, Men Q Q, Li R S, Cheng Y W, Zhao B, Che R C 2022 *Small* **18** 2203609
- [24] Li M M, Xu Q Y, Jiang W, Farooq A, Qi Y R, Liu L F 2023 *Fibers Polym.* **24** 771
- [25] He J, Shan D Y, Yan S Q, Luo H, Cao C, Peng Y H 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **492** 165639
- [26] Lei B Y, Hou Y L, Meng W J, Wang Y Q, Yang X X, Ren M X, Zhao D L 2022 *Carbon* **196** 280
- [27] Liu M, Zhao B, Pei K, Qian Y T, Yang C D, Liu Y H, Cao H, Zhang J C, Che R C 2023 *Small* **19** 2300363
- [28] Zhang R X, Wang L, Xu C Y, Liang C Y, Liu X H, Zhang X F, Che R C 2022 *Nano Res.* **15** 6743
- [29] Wang C, Chen N K, Yang T Y, Cheng Q Z, Wu D a, Xiao Y Y, He S L, Song N N 2023 *J. Magn. Magn. Mater.* **565** 170267
- [30] Shu X F, Zhou J, Lian W, Jiang Y, Wang Y Q, Shu R W, Liu Y, Han J J, Zhuang Y 2021 *J. Alloys Compd.* **854** 157087
- [31] Chen N K, Wang C, Xiao Y Y, Han R, Wu Q, Song N N 2023 *J. Alloys Compd.* **947** 169554
- [32] Song N N, Gu S Z, Wu Q, Li C L, Zhou J, Zhang P P, Wang W, Yue M 2018 *J. Magn. Magn. Mater.* **451** 793
- [33] Song N N, Yang H T, Liu H L, Ren X, Ding H F, Zhang X Q, Cheng Z H 2013 *Sci. Rep.* **3** 3161
- [34] Wu Y H, Tan S J, Liu P Y, Zhang Y, Li P, Ji G B 2023 *J. Mater. Sci. Technol.* **151** 10
- [35] Liu Y L, Tian C H, Wang F Y, Hu B, Xu P, Han X J, Du Y C 2023 *Chem. Eng. J.* **461** 141867
- [36] Zhang S, Huang Y, Wang J M, Han X P, Zhang G Z, Sun X 2023 *Carbon* **209** 118006
- [37] Wang L H, Su S L, Wang Y D 2022 *ACS Appl. Nano Mater.* **5** 17565
- [38] Xiao Y Y, Zhang B X, Liao P, Qiu Z H, Song N N, Xu H J 2023 *New J. Chem.* **47** 2575
- [39] Liu Q H, Cao Q, Bi H, Liang C Y, Yuan K P, She W, Yang Y J, Che R C 2016 *Adv. Mater.* **28** 486
- [40] Yuan M Y, Zhao B, Yang C D, Pei K, Wang L Y, Zhang R X, You W B, Liu X H, Zhang X F, Che R C 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2203161
- [41] Chen Z H, Zhang Z N, Zhang H Q, Hu D, Ye Z B, Zhang Y, Yu Y, Nie B H, Xi H X, Duan C X 2022 *Rare Metals* **41** 3100
- [42] Yamashita T, Hayes P 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 2441
- [43] Deng B W, Liu Z C, Pan F, Xiang Z, Zhang X, Lu W 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 3500
- [44] Lv Y H, Ye X Y, Chen S, Ma L, Zhang L, Liang W K, Wu Y P, Wang Q T 2023 *Appl. Surf. Sci.* **622** 156935
- [45] Zha L L, Zhang X H, Wu J H, Liu J J, Lan J F, Yang Y, Wu B 2023 *Ceram. Int.* **49** 20672
- [46] Yan H Y, Guo Y, Bai X Z, Qi J W, Zhao X Y, Lu H P, Deng L J 2023 *Appl. Surf. Sci.* **633** 157602
- [47] Che R C, Peng L M, Duan X F, Chen Q, Liang X L 2004 *Adv. Mater.* **16** 401
- [48] Olmedo L, Hourquebie P, Jousse F 1993 *Adv. Mater.* **5** 373
- [49] Liu D W, Du Y C, Li Z N, Wang Y H, Xu P, Zhao H H, Wang F Y, Li C L, Han X J 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 9615
- [50] Wang C, Han X J, Ping X, Wang J Y, Du Y C, Wang X H, Qin W, Zhang T 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 3196
- [51] Ding J, Cheng L G 2021 *J. Alloys Compd.* **881** 160574
- [52] Liu W, Duan P T, Ding Y, Zhang B W, Su H L, Zhang X B, Wang J Z, Zou Z Q 2022 *Dalton Trans.* **51** 6597
- [53] Zhu X J, Dong Y Y, Pan F, Xiang Z, Liu Z C, Deng B W, Zhang X, Shi Z, Lu W 2021 *Compos. Commun.* **25** 100731
- [54] Liu J K, Jia Z R, Zhou W H, Liu X H, Zhang C H, Xu B H, Wu G L 2022 *Chem. Eng. J.* **429** 132253
- [55] Dai B S, Qi T, Song M J, Geng M Q, Dai Y X, Qi Y 2022 *Nanoscale* **14** 10456

# Enhanced microwave absorption performance of large-sized monolayer two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ based on loaded $\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles\*

Xiao Yi-Yao He Jia-Hao Chen Nan-Kun Wang Chao Song Ning-Ning<sup>†</sup>*(College of Mathematics and Physics, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)*

(Received 24 July 2023; revised manuscript received 7 August 2023)

## Abstract

With the rapid development of electronic equipment, electromagnetic interference and electromagnetic radiation pollution have become serious problems, because excessive electromagnetic interference will not only affect normal operation of electronic equipment but also do great harm to human health. In general, an ideal material for microwave absorption with the characteristics of high reflection loss (RL) intensity, wide effective absorption band (EAB), thin thickness, and lightweight could effectively consume electromagnetic wave (EMW) energy. Therefore, it is crucial to search for such an ideal microwave absorption material to deal with the electromagnetic radiation pollution. Two-dimensional (2D) carbon/nitride MXene has received more and more attention in recent years, because excellent electrical conductivity and rich surface-functional groups in MXene show positive effects on electromagnetic wave absorption. However, as a non-magnetic material with only dielectric loss, MXene exhibits obvious impedance mismatch, which greatly limits its practical applications. Combining MXene with magnetic materials becomes a hotspot for the exploration of ideal microwave absorption materials. As a typical ferrite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  shows excellent soft magnetic properties such as high saturation magnetization, high chemical stability, and simple preparation. In this paper, the 2D  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composite is successfully prepared by hydrothermal method and simple electrostatic adsorption process. The  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles are uniformly anchored on the surface of large-sized monolayer  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , which effectively reduces the stacking of MXene. By regulating the proportion of magnetic materials, the microwave absorption performance of 2D  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composite is investigated. With the content of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in the 2D  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composite increasing from 4 mg to 8 mg, the microwave absorption performance is enhanced obviously. This is caused by the abundant  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  interface, scattering channels, point defect, charge density difference in 2D  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composite, and the optimized impedance matching. The minimum reflection loss ( $\text{RL}_{\text{min}}$ ) of 2D  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composite reaches  $-69.31$  dB at a frequency of 16.19 GHz, and the effective absorption band (EAB) achieves 3.39 GHz. With the content of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles further increasing to 10 mg, the microwave absorption performance shows a decreasing trend. Excessive  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles in the 2D  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composite lead to the decrease of electrical conductivity and thus the impedance dis-matching and dielectric loss decreasing, which leads the microwave absorption performance to decrease. Radar scattering cross section (RCS) is a physical quantity that evaluates the intensity of the scattered echo energy in the intercepted electromagnetic wave energy. The results of the RCS simulation can be applied to real objects which have been widely utilized in radar wave stealth. Its multi-angle simulation results can be used as an important basis for evaluating the stealth capability of microwave-absorbing material. The RCS simulations show that the average RCS value of 2D  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  composite is over  $-47.92$  dBm<sup>2</sup> at an incidence angle of 25°, demonstrating its excellent radar wave absorption performance. This study provides new ideas for improving and practically using two-dimensional and magnetic materials in the microwave absorption field and gives a new path to the subsequent development of microwave-absorbing composites.

**Keywords:** microwave absorption, MXene,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , composite structure**PACS:** 75.75.Cd, 84.90.+a, 77.84.Bw, 75.47.Lx**DOI:** 10.7498/aps.72.20231200

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51872021).

† Corresponding author. E-mail: [songnm@buct.edu.cn](mailto:songnm@buct.edu.cn)



基于负载 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球的大尺寸单层二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 微波吸收性能

肖忆瑶 何佳豪 陈南鲲 王超 宋宁宁

**Enhanced microwave absorption performance of large-sized monolayer two-dimensional  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  based on loaded  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles**

Xiao Yi-Yao He Jia-Hao Chen Nan-Kun Wang Chao Song Ning-Ning

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 217501 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231200

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231200>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

空心 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米微球的制备及超顺磁性

Synthesis and superparamagnetism of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hollow nano-microspheres

物理学报. 2018, 67(17): 177501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180579>

新型二维材料 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene制备及其气敏性能研究

Preparation and gas sensing properties of a novel two-dimensional material  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene

物理学报. 2022, 71(1): 010701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211048>

Verwey相变处 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的结构、磁性和电输运特性

Structure, magnetic and transport properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  near verwey transition

物理学报. 2020, 69(4): 040505 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191763>

核壳结构磁性复合纳米材料的可控合成与性能

Controllable synthesis and performance of magnetic nanocomposites with core/shell structure

物理学报. 2018, 67(22): 227501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181027>

硅异质结太阳能电池中钝化层和发射层的优化设计

Design and optimization of passivation layers and emitter layers in silicon heterojunction solar cells

物理学报. 2021, 70(18): 188401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210674>

考虑界面接触热阻的一维复合结构的热整流机理

Thermal rectification mechanism of one-dimensional composite structure with interface thermal contact resistance

物理学报. 2020, 69(5): 056501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191409>