

http://pmse.scu.edu.cn

## 碳化钛的镍化及其对复合材料吸波性能的影响

时光生, 李 姜

(高分子材料工程国家重点实验室(四川大学) 四川大学 高分子研究所, 四川 成都 610065)

**摘要:** 二维金属碳化物(MXene), 以二碳化三钛( $Ti_3C_2TX$ )为代表, 其优异的介电性能使其在电磁波吸收领域有着很大的应用潜力。然而, 其较高的电导率与单一的介电损耗机制限制了其微波吸收性能的进一步提高。水性聚氨酯(WPU)具有绿色环保、良好的力学性能等优点被广泛应用于各种领域。因此, 文中通过溶剂热法制备了磁性镍颗粒修饰的MXene吸波剂(Ni@MXene)。目的是为了改善MXene的匹配特性并引入磁损耗机制, 从而提高MXene的吸波性能。通过调控镍离子与MXene的质量比制备了3种不同镍含量的Ni@MXene。结果表明, 镍的引入能够有效地改善MXene的匹配特性并能显著提高MXene的吸波性能。Ni@MXene/石蜡复合材料在质量分数40%、1.7 mm厚度时最小反射损耗为-32.0 dB(对应频率为11.9 GHz), 有效吸收带宽达到了2.6 GHz(对应波段为11.7~14.3 GHz)。最后, 以MXene和Ni@MXene为填料、WPU为基体制备了质量分数为20%的复合材料, 进一步验证了镍化改性对MXene吸波性能的提升。

**关键词:** 二维金属碳化物; 水性聚氨酯; 镍; 溶剂热反应; 阻抗特性; 电磁波吸收

**中图分类号:**                      **文献标识码:** A              **文章编号:** 1000-7555(2022)08-000

近年来, 随着电子设备与通讯技术的发展, 导致了不可忽视的电磁污染问题<sup>[1,2]</sup>。另外, 各种军事装备对隐身性能的要求不断提升, 雷达隐身材料又是其中非常关键的一种<sup>[3]</sup>。因此, 开发具有优异电磁波吸收特性的吸波材料, 无论是对国防建设还是国民生活都具有重要意义。为了获得良好的吸波性能, 吸波材料一般须满足两方面要求, 一是使电磁波尽可能多地进入吸波材料内部; 二是应将进入吸波材料内部的电磁波尽可能地被耗散掉<sup>[4,5]</sup>。这2种重要特征可以由特性阻抗和损耗常数这2个指标来衡量<sup>[6]</sup>。

MXene是二维金属碳化物、二维金属氮化物或二维金属碳氮化物的总称, 以 $Ti_3C_2T_x$ 表示<sup>[7]</sup>。2011年, Gogotsi等利用HF对 $Ti_3AlC_2$ 进行刻蚀, 得到了手风琴状的 $Ti_3C_2T_x$ -MXene, 标志着MXene的问世<sup>[8]</sup>。由于其优异的介电性能、丰富的表面化学性质以及可调控的微观结构, MXene在电磁波吸收材料领域具有很大的应用潜力<sup>[9]</sup>。2016年, MXene首次在吸波领域得到研究, Qing等以MXene为填料、环氧树

脂为基体制备了复合材料并研究了该复合材料在12.4~18 GHz的吸波性能, 结果表明, 该复合材料在1.3~1.5 mm厚度范围内对电磁波有一定的吸收作用, 但吸波性能较差, 作者将较差的吸波性能归因于MXene单一的介电损耗机制和较高的电导率所导致的阻抗失配<sup>[10]</sup>。对MXene进行镍化改性能够有效地解决MXene高电导率导致的阻抗失配和损耗机制单一的缺陷。例如, Liang等<sup>[11]</sup>采用共溶剂热法在MXene表面原位生长了镍纳米粒子, 通过调节镍离子与 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片的比例, 实现了对镍纳米颗粒大小和浓度的调控, 结合PVDF优异的介电性能, 制备了吸波性能优异的Ni@MXene/PVDF复合材料。结果表明, 厚度为3 mm的10%Ni@MXene8:1/PVDF复合材料的最小反射损耗为-52.6 dB、有效吸收带宽为3.7 GHz, 通过调节厚度, 所有复合材料的EAB可以覆盖整个X波段。作者将复合材料良好的吸波性能归因于优良的阻抗匹配、磁耦合效应、电导、磁损耗和多重散射。水性聚氨酯(WPU)具有绿色环保、良好的力学性能及耐化学性等优点被广

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0175

收稿日期: 2022-03-30

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51873112)

通讯联系人: 李姜, 主要从事高分子新型加工和高分子材料的高性能功能化研究, E-mail: li\_jiang@scu.edu.cn

泛应用于各种领域,且WPU以水为分散介质,使得它与MXene复合时,复合材料具有良好的分散性。

根据以上问题及研究近况,本文采用溶剂热法,制备了磁性镍颗粒修饰的MXene吸波剂。通过调控 $\text{Ni}^{2+}$ 与MXene的质量比制备了不同镍含量的Ni@MXene,并研究了镍的引入及镍含量对杂化体电磁参数和吸波性能的影响。旨在改善MXene的阻抗失配问题。为了说明镍的引入对MXene电磁参数的调控作用,以石蜡为基体、MXene和3种Ni@MXene为吸波剂制备了复合材料并测试了该复合材料的电磁参数。为了对测试结果进行验证并满足实际应用需求,以MXene和3种Ni@MXene为填料、WPU为基体,通过浇注法制备了质量分数为20%的MXene/WPU和Ni@MXene/WPU复合材料并研究了复合材料在2~18 GHz范围内的吸波性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ : 纯度98%,吉林省一一科技有限公司;氟化锂(LiF): 分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;切片石蜡: 病理级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司,熔点52~54 °C;盐酸(HCl): 浓度37%,成都市科隆化学品有限公司;乙二醇(EG)、六水合氯化镍( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、二水合柠檬酸三钠( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、水合联氨( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ): 均为分析纯,成都市科隆化学品有限公司;无水乙酸钠

( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ): 分析纯,成都金山化学试剂有限公司。

超声细胞破碎仪: XO-1800D,南京先欧仪器制造有限公司;冷冻干燥机: LGJ-10FD,北京亚星仪科科技发展有限公司。

### 1.2 MXene及Ni@MXene的制备

**1.2.1 MXene的制备:** 将45 mL浓盐酸和15 mL去离子水倒入四氟烧杯中搅拌10 min;将3 g氟化锂缓慢加入该四氟烧杯中搅拌30 min至氟化锂完全溶解;再缓慢加入3 g  $\text{MAX}(\text{Ti}_3\text{AlC}_2)$ ,于40 °C反应24 h;将获得的反应物进行离心水洗,具体是将反应液体分别倒入3支50 mL塑料离心管中,在3500 r/min下离心5 min,离心后将上清液倒入专门的废液桶内,向3支离心管中分别加入30 mL去离子水,使沉淀与去离子水混合均匀;重复上一步骤的离心水洗操作,直至上清液的 $\text{pH}>5$ ;当上清液的 $\text{pH}>5$ 以后,开始收集上清液,具体是将上清液倒入烧杯中,再向沉淀中加入30 mL去离子水,在3500 r/min下离心5 min,收集上清液,重复进行此操作;用细胞破碎仪对收集到的上清液进行超声,功率为360 W、时间为30 min,所得墨绿色溶液即为MXene的水溶液;最后利用冻干机在-50 °C冷冻干燥48 h,即得到固体MXene。

**1.2.2 Ni@MXene的制备:** 利用溶剂热反应,通过控制MXene与 $\text{Ni}^{2+}$ 的质量比制备不同镍含量的Ni@MXene杂化体,所用试剂与用量如Tab.1所示。首先,将3.0 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$ 与0.3 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶

Tab.1 Raw material ratios for Ni@MXene

MXene/g	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	EG/mL	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{g}$	$\text{CH}_3\text{COONa}/\text{g}$	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{mL}$
0.15/0.3/0.6	1.2	60	0.3	3.0	6.0

解在60 mL EG中;然后,将1.2 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在上述溶液中;再取一定质量的MXene于上述溶液中搅拌至溶解后静置5 h,以便于MXene与镍离子进行静电自组装;向上述溶液中倒入6 mL  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,搅拌30 min;最后,将上述溶液置于150 mL水热反应釜中于150 °C反应12 h,之后再对反应产物进行数次水洗至洗液呈中性。 $\text{Ni}^{2+}$ 与MXene质量比为1:2的杂化体记为Ni@MXene 1:2、 $\text{Ni}^{2+}$ 与MXene质量比为1:1的杂化体记为Ni@MXene 1:1、 $\text{Ni}^{2+}$ 与MXene质量比为2:1的杂化体记为Ni@MXene 2:1。

**1.2.3 复合材料的制备:** 制备质量分数为20%的MXene/石蜡和Ni@MXene/石蜡样品。取0.6 g石蜡与小烧杯置于热台上;待石蜡熔化后分别加入0.4 g MXene和3种Ni@MXene与石蜡共混;再将共混物倒入模具中,待石蜡固化后即得到MXene/石蜡和Ni@MXene/石蜡样品。

采用浇注法制备质量分数为20%的MXene/WPU和Ni@MXene/WPU复合材料。量取6 mL(2.0 g)WPU于烧杯中,然后分别称取0.5 g MXene及Ni@MXene于烧杯中并搅拌超声2 h,最后将共混物

Tab.2 Components of composites

Sample	Filler	$m(\text{Filler})/\text{g}$	Matrix	$m(\text{Matrix})/\text{g}$
S1	MXene	0.4	paraffin	0.6
S2	Ni@MXene 1:2	0.4	paraffin	0.6
S3	Ni@MXene 1:1	0.4	paraffin	0.6
S4	Ni@MXene 2:1	0.4	paraffin	0.6
C1	MXene	0.5	WPU	2.0
C2	Ni@MXene 1:2	0.5	WPU	2.0
C3	Ni@MXene 1:1	0.5	WPU	2.0
C4	Ni@MXene 2:1	0.5	WPU	2.0

浇注在模具内置于 60 °C 的环境 120 h。复合材料的具体信息如 Tab.2 所示。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 扫描电子显微镜 (SEM) 分析:** 取少量  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 、3 种杂化体粉末于导电胶上, 然后真空镀金; 将 MXene 溶液稀释至约 0.001 mg/mL, 然后滴在硅片上于 50 °C 烘干, 烘干后进行真空镀金。采用 JSM-5900LV 型(日本)扫描电镜观察样品, 加速电压为 20.00 kV。

**1.3.2 X 射线衍射 (XRD) 分析:** 采用 X 射线仪 (Ultima IV, 日本 Rigaku) 表征晶体结构。电压 40 kV、电流 40 mA, Cu 靶, 光源波长  $\lambda=0.15406$  nm。扫描角度 ( $2\theta$ ) 为  $5^\circ\sim 65^\circ$ 。

**1.3.3 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析:** 采用 X 射线光电子能谱仪 (AXIS Ultra DLD, 英国 Kratos) 分析杂化体的表面化学组成与表面原子价态。

**1.3.4 电磁参数测试:** 采用矢量网络分析仪 (Vector

Network Analyzer, Agilent N5230A) 测试单层 Ni@MXene 复合材料的电磁参数。电磁参数测试方法为同轴传输线法, 测试模型为 NRW 双端口网络模型, 测试频段为 2~18 GHz; 被测样品为外径 7.0 mm、内径 3.04 mm、厚度为 2~4 mm 的同轴圆环状试样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

利用 SEM 对  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  和 Ni@MXene 的微观形貌进行了表征。由 Fig.1(a) 可知,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  粉末呈紧密堆砌的层状结构, 其每层的尺寸约为  $1.68 \mu\text{m}$ ; 剥离后的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  呈二维薄片状, 片的横向尺寸约为  $1.64 \mu\text{m}$ 。经刻蚀和剥离后片层的横向尺寸基本未发生改变。  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  的形貌不再呈紧密堆砌的层状结构, 而转变成了二维片状结构, 这表明刻蚀后  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  中的铝层被成功除去, 这与 XRD 的表征结果

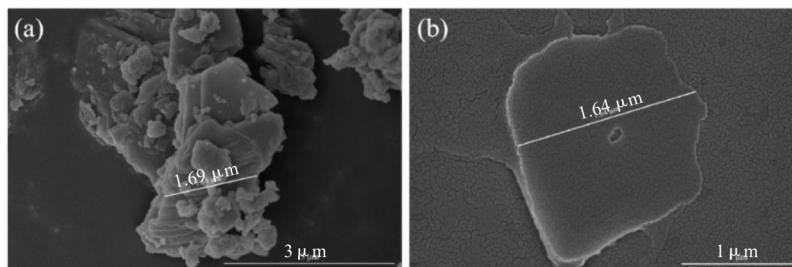


Fig.1 SEM images of (a)  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  and (b)  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

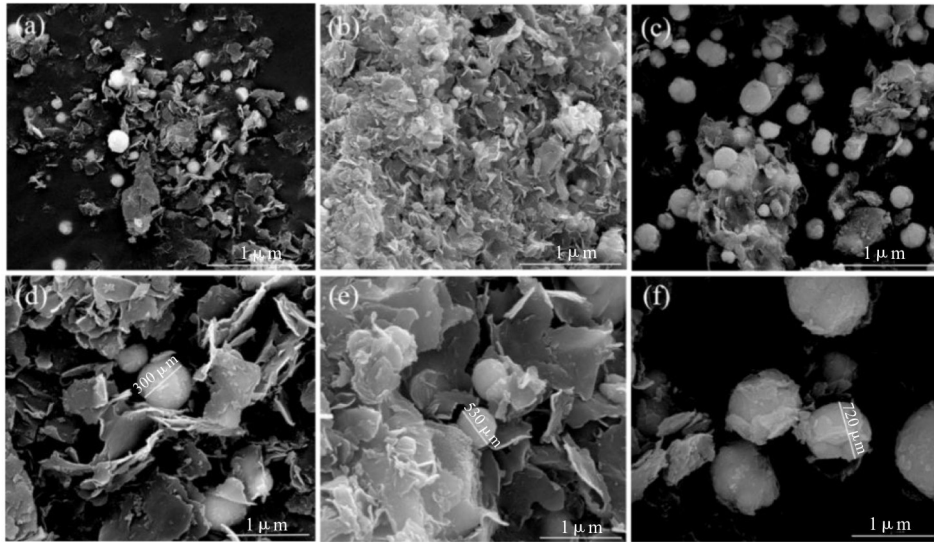


Fig.2 SEM images of (a) Ni@MXene 1:2, (b) Ni@MXene 1:1, (c) Ni@MXene 2:1, (d) enlarged image of (a), (e) enlarged image of (b) and (f) enlarged image of (c)

相一致。

Fig.2 表明, 尺寸均匀的含镍磁性颗粒随机附着在MXene的表面及片层之间, 并没有出现大规模的团聚现象。这主要因为是在溶剂热反应过程中, 表面带负电的 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片成为镍生长的成核载体, 而且 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片还可以作为屏障以防止镍颗粒的聚集。杂化体中镍的含量较低时能够获得500~600 nm的含镍磁性颗粒, 当镍含量超过一定值时, 杂化体中的磁性颗粒尺寸明显增大; 其中, Ni@MXene 1:2的含镍磁性颗粒尺寸约为580 nm, Ni@MXene 1:1的含镍磁性颗粒尺寸约为530 nm, Ni@MXene 2:1的含镍磁性颗粒尺寸约为720 nm; 随着杂化体中镍含量的增加, 含镍磁性颗粒仍能够保持均匀分布, 磁性颗粒在 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片上及片间的均匀分布有利于高效地吸收电磁波。

## 2.2 晶体结构与表面化学组成

采用XRD对 $Ti_3AlC_2$ -MAX和 $Ti_3C_2T_x$ -MXene的晶体结构进行表征。Fig.3表明, 经过蚀刻和剥离

后, 由于表面官能团的引入,  $Ti_3AlC_2$ 的(002)衍射峰从 $2\theta=9.6^\circ$ 移动到 $Ti_3C_2T_x$ 的 $2\theta=5.8^\circ$ , 这表明经过刻蚀剥离后, 相对于 $Ti_3AlC_2$ 而言,  $Ti_3C_2T_x$ 纳米片的晶面间距增大; (104)衍射峰的消失表明, 铝在刻蚀后被成功除去。

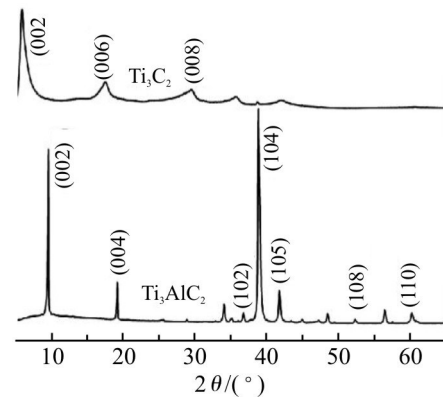


Fig.3 XRD patterns of  $Ti_3AlC_2$  and  $Ti_3C_2T_x$

用XPS分析了MXene和Ni@MXene 2:1的表面化学组成。Fig.4 (a)中, 285.2 eV, 455.6 eV, 532.5 eV

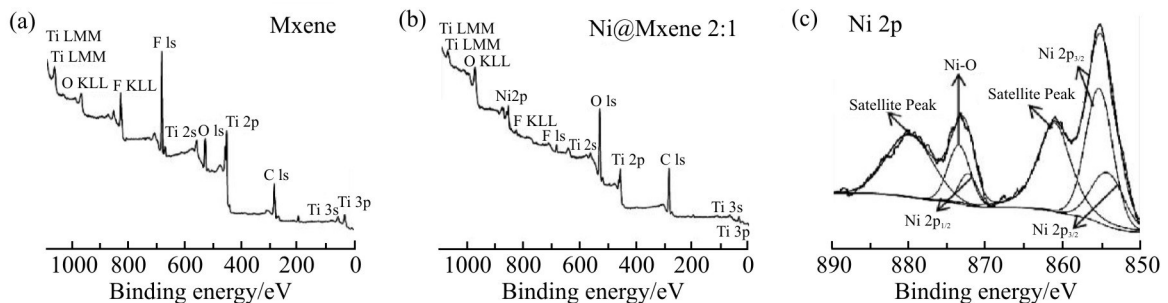


Fig.4 XPS survey spectra of (a) MXene, (b) Ni@MXene and (c) Ni 2p

和 688.0 eV 的峰位置与 C 1s, Ti 2p, O 1s 和 F 1s 一一对应, 这些元素正是 MXene 的基本元素, 也证明了在刻蚀过程中 MXene 表面含氧和含氟基团的引入。对于 Ni@MXene 杂化物, Fig.4 (b) 中包含的 Ni 2p<sub>1/2</sub> 和 Ni 2p<sub>3/2</sub> 的特征峰表明镍被成功引入。为了进一步说明溶剂热反应过程中所生成的镍化产物, 对镍的特征峰进行分峰拟合, 如 Fig.4(c) 所示, 861.2 eV 和 880.0eV 分别对应 Ni2p<sub>3/2</sub> 与 Ni2p<sub>1/2</sub> 的卫星峰, 855.4 eV 衍射峰对应 Ni-OH, 854.3 eV 和 873.6 eV 处的衍射峰与 NiO 有关, 872.4 eV 的衍射峰与 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有关。

### 2.3 电磁参数与微波吸收性能

S1~S4 的电磁参数如 Fig.5 所示。由于镍的引入, 使得 S2~S4 的介电常数实部与虚部均低于 S1, 随着镍含量的增加, S2~S4 的介电常数实部与虚部都逐渐减小; S1 的介电常数实部在 2~18 GHz 处于

30 左右, 并且在 4~13 GHz 范围内存在一定波动。S2 的  $\epsilon'$  在 2~6.2 GHz 范围内为 18, 在 6.2 GHz 降至 15, 然后在 12 GHz 升至 20; S3 的  $\epsilon'$  在 1~18 GHz 范围内平稳地处于 12.5; S4 的  $\epsilon'$  在 2~18 GHz 处于 9.8 水平, 并且在 13~18 GHz 范围内在 0~17 之间波动; S1 的  $\epsilon''$  在 2~9 GHz 内降低在 9~18 GHz 内上升; S3 和 S4 在 2~12.8 GHz 内分别稳定在 2.3 和 0.6, 随后分别在 12.8 GHz 增大至 4.7 和 5.2; S2 的  $\epsilon''$  在 2~6 GHz 内为 3.1, 在 6~13.4 GHz 内其  $\epsilon''$  在 1.2~4.5 之间波动, 13.4 GHz 后为 4.5。对于  $\mu'$  而言, S1 与 S2~S4 的差异不大, 且均呈现先减小后增大的趋势, 其中 S1 的变化范围最小且更接近于 1; 随着镍含量的增加, 波动范围变得越来越大; 对于  $\mu''$  而言, S1 的  $\mu''$  在 2~18 GHz 内基本为 0, S2~S4 的  $\mu''$  值差异较小, 其中 S3 数值居中且较稳定。

$\tan\delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$  和  $\tan\delta_\mu = \mu''/\mu'$  分别代表介电损耗正

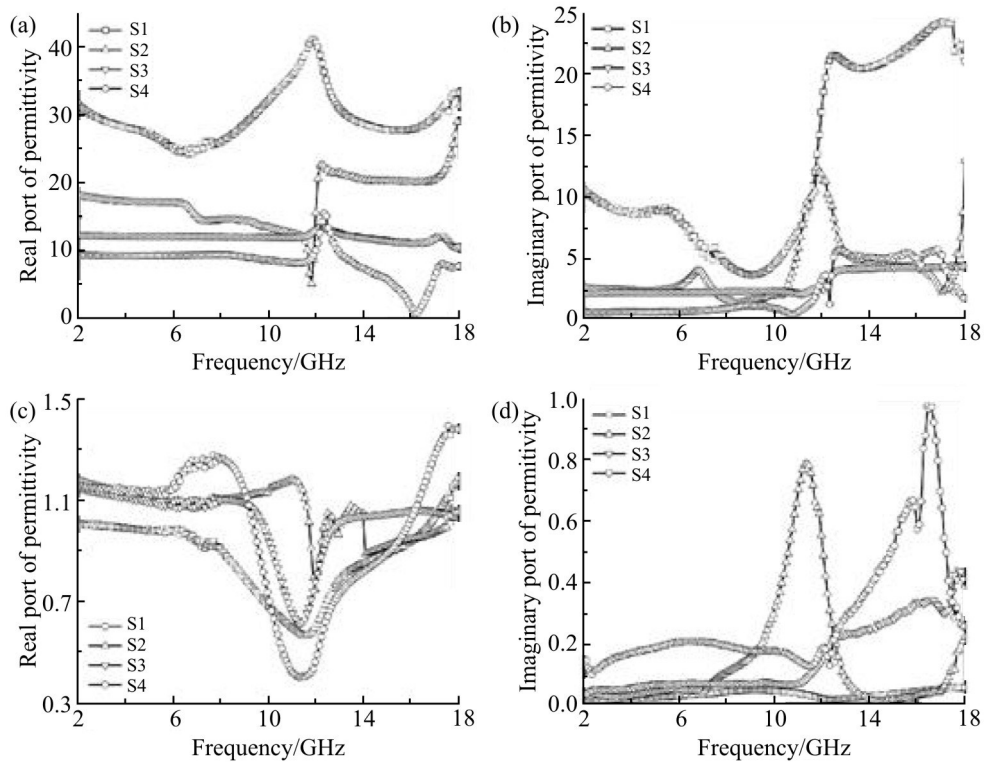


Fig.5 Frequency dependence of (a) real and (b) imaginary parts of relative complex permittivity, (c) real and (d) imaginary parts of relative complex permeability for the S1, S2, S3 and S4 samples over 2~18 GHz

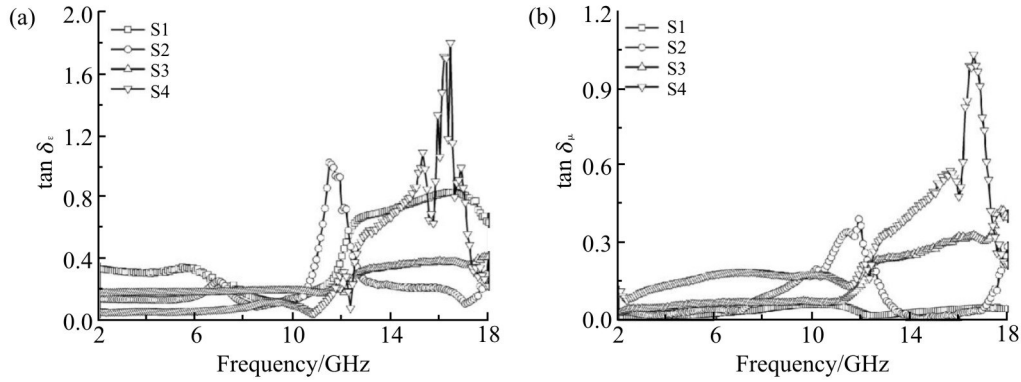


Fig.6 Frequency dependence of (a)  $\tan \delta_e$  and (b)  $\tan \delta_m$  of the S1, S2 S3 and S4 samples

切和磁损耗正切,用以表示吸波材料对电磁波的损耗能力。从 Fig.6 (a)可知,在 2~18 GHz 内, S1 的介电损耗正切值最稳定且平均值最大, S2~S4 的介电损耗正切值差别较小,且均在 10.8 GHz 以后出现较大波动,这种波动可能是在较高频率的电磁场下偶极子极化速度跟不上电磁而变化所导致的;由 Fig.6 (b)可知,由于 MXene 不具有磁性,故其磁损耗正切值基本为 0;对于 S2~S4 而言,随着镍含量的增大,磁损耗正切值也逐渐增大,这表明更多的镍含量能够为杂化体提供更大的磁损耗。

性能良好的吸波材料应具有 2 个特征,一方面应使电磁波尽可能多地进入吸波材料内部,另一方面应将进入吸波材料内部的电磁波尽可能地耗散掉。这 2 个重要特征可以由特性阻抗和损耗常数这 2 个指标来衡量,性能优异的吸波材料必须具备良好的阻抗匹配特性和强衰减特性,这 2 种特性由式 (1)~(4) 所决定<sup>[12]</sup>

$$\eta_r = \eta_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \quad (1)$$

$$\alpha = \sqrt{2} \frac{\pi f}{c} \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon') + \sqrt{(\mu''\epsilon'' - \mu'\epsilon')^2 + (\mu'\epsilon'' - \mu''\epsilon')^2}} \quad (2)$$

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (3)$$

$$\mu_r = \mu' - j\mu'' \quad (4)$$

式中:  $\eta_r$ ——材料的特性阻抗;  $\eta_0$ ——空气的特性阻抗;  $\mu_r$ ——材料的相对磁导率;  $\epsilon_r$ ——材料的相对介电常数;  $\alpha$ ——材料的衰减常数;  $f$  和  $c$ ——分别为电磁波的频率和速度;  $\mu''$  和  $\mu'$ ——分别为材料相对磁导率的虚部和实部;  $\epsilon''$  和  $\epsilon'$ ——分别为材料相对介

电常数的虚部和部。

自由空间的波阻抗约为  $377 \Omega$ , 故吸波材料的特性阻抗越接近  $377 \Omega$ , 其匹配特性越好, 就越能够使电磁波尽可能地入射进吸波材料内部。 Fig.7 (a) 表明, S1 的阻抗匹配最差, 这是由 MXene 过高的介电常数导致的, 随着镍含量的增加, S2~S4 的特性阻抗逐渐接近  $377 \Omega$ , 说明镍的引入能够有效地改善

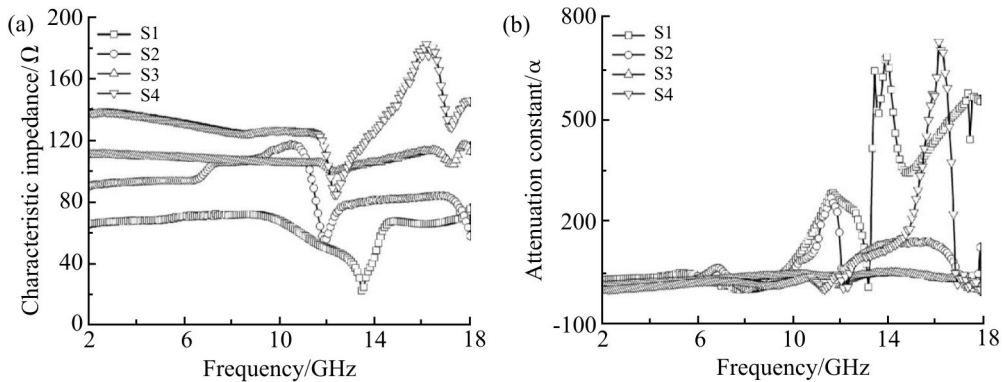


Fig.7 (a) Characteristic impedance and (b) attenuation constant of the S1, S2, S3 and S4 samples

MXene 的匹配特性,由之前的电磁参数测试结果可知,镍主要是通过降低 MXene 的介电常数来改善 MXene 的匹配特性。由 Fig.7 (b)可以看出,在 2~10 GHz 范围内, S2~S4 的衰减常数均比较稳定,但是,在 10~18 GHz 范围内除了 S2 的损耗常数比较稳定,其余吸波剂的衰减常数都产生了较大的波动,这可能是因为在较高频率的电磁场下,偶极子极化速度跟不上电磁场的变化而导致损耗常数产生了较大波动。总体来说, S1 的衰减常数最大,表明其对电磁波的损耗作用最强,但由于其匹配特性太差,导致电磁波不能顺利地进入吸波材料内部,从而导致其吸波性能差,这一点可以通过后续的吸波性能分析得以验证。

复合材料的吸波性能可通过其反射损耗( $RL$ )和有效吸收带宽( $RL < -10$  dB 覆盖的频段)进行评价。材料的  $RL$  值越小,说明其吸波性能越好;有效吸收带宽越宽,说明材料具有实际应用的频率范围越广。基于广义传输线理论,材料的  $RL$  值可以通过式(5)和式(6)计算<sup>[13]</sup>

$$RL = 20 \lg \left( \frac{|Z_{in} - 1|}{|Z_{in} + 1|} \right) \quad (5)$$

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left( \frac{j2\pi fd}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right) \quad (6)$$

式中:  $\tanh$ ——双曲正切函数;  $f$ ——电磁波频率;  $d$ ——单层吸波体厚度;  $c$ ——光速;  $\mu_r$ ——材料的相

对磁导率;  $\epsilon_r$ ——材料的相对介电常数。

根据 Fig.5 及上述公式,用 Matlab 计算厚度为 1~5 mm 之间的 4 种样品在 2~18 GHz 内的吸波性能,结果如 Tab.3 所示。以 MXene 为吸波剂的 S1 样品,最小反射损耗弱且有效吸收带宽窄;较 S1 而言, S2~S4 样品的最小反射损耗与有效吸收带宽均优于 S1,其中, S3 有着最宽的有效吸收带宽,为 2.6 GHz,最小反射损耗为 -32.0 dB; S4 的最小反射损耗最佳,为 -51.89 dB,但有效吸收带宽较窄,为 0.8 GHz; S2 的最小反射损耗与有效吸收带宽分别为 -45.7 dB 和 1.5 GHz。

为了对结果进行验证并满足实际应用需求。以 MXene 和 3 种 Ni@MXene 为填料、WPU 为基体,通过浇注法制备了质量分数为 20% 的 MXene/WPU 和 Ni@MXene/WPU 复合材料并研究了复合材料在 2~18 GHz 范围内的吸波性能。复合材料的电磁参数如 Fig.8 所示,相应的吸波性能如 Tab.3 所示,结果表明,相对于复合材料 C1 而言, C2 和 C3 的最小反射损耗发生了微小的降低,有效吸收带宽发生了大幅度拓宽, C4 的最小反射损耗有一定程度的降低,有效吸收带宽也获得了一定程度的拓宽;厚度为 1.3 mm 的 C2 复合材料,最小反射损耗为 -46.6 dB (16.6 GHz),有效吸收带宽为 3.3 GHz (14.7~18.0 GHz),相比于厚度 3.2 mm 的 C1,复合材料 C2 在更薄的厚度和保持最小反射损耗的同时,能够获得更宽的有效吸收带宽;其中,有效吸收带宽较复合材料 C1 拓宽了 3.6 倍。

Tab.3 Microwave absorption performance of S1 to S4 and C1 to C4 samples

Sample	Thickness/mm	$RL$	$EAB$
S1	4.4	-11.9 dB(2.8 GHz)	0.4 GHz(2.7~3.1 GHz)
S2	1.8	-45.7 dB(10.1 GHz)	1.5 GHz(9.3~10.8 GHz)
S3	1.7	-32.0 dB(11.9 GHz)	2.6 GHz(11.7~14.3 GHz)
S4	2.3	-51.9 dB(12.2 GHz)	0.8 GHz(11.6~12.4 GHz)
C1	3.2	-48.9 dB(5.3 GHz)	0.9 GHz(4.9~5.8 GHz)
C2	1.3	-46.6 dB(16.6 GHz)	3.3 GHz(14.7~18.0 GHz)
C3	1.6	-47.4 dB(14.8 GHz)	1.8 GHz(13.7~15.5 GHz)
C4	1.5	-38.9 dB(17.2 GHz)	1.4 GHz(16.6~18.0 GHz)

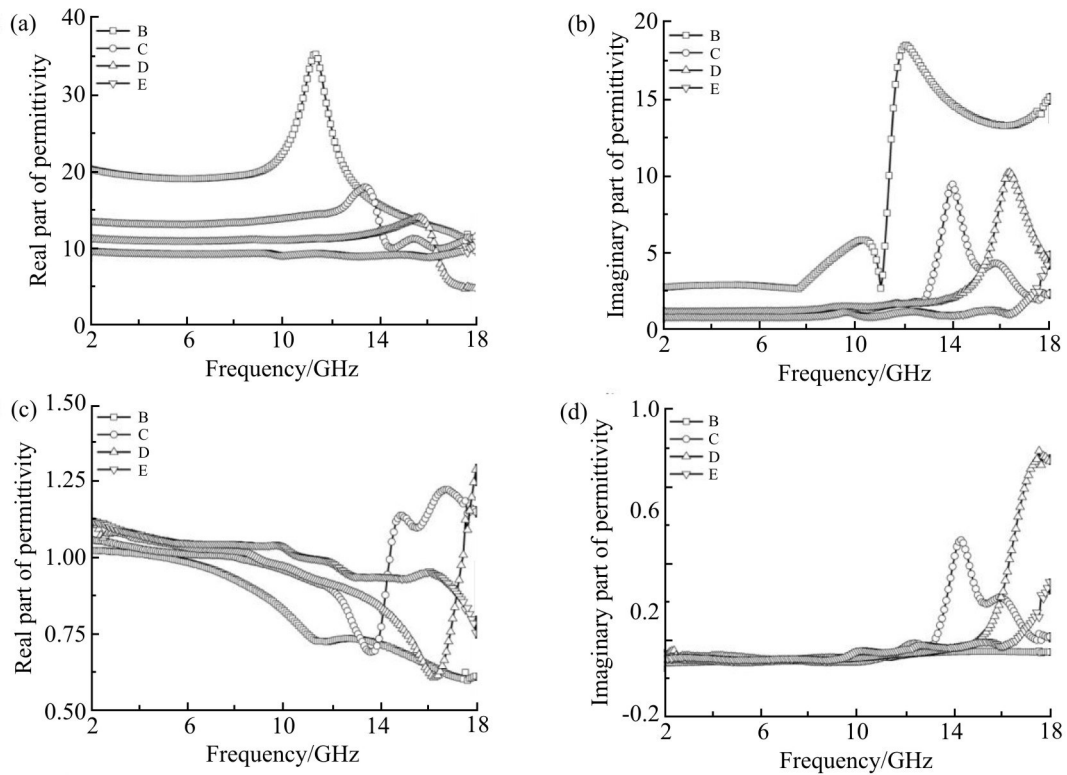


Fig.8 Frequency dependence of (a) real and (b) imaginary parts of relative complex permittivity, (c) real and (d) imaginary parts of relative complex permeability for C1, C2, C3 and C4 within 2~18 GHz

### 3 结论

采用溶剂热法成功制备了 Ni@MXene, 含镍磁性颗粒均匀分散在 MXene 表面及片层之间; 通过控制  $\text{Ni}^{2+}$  与 MXene 的质量比, 可以实现杂化体中磁性粒子大小和含量的调控, 并且可以制备一系列电磁参数不同的 Ni@MXene, 随着 S2~S4 样品中镍含量的增加, Ni@MXene 的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  逐渐降低,  $\mu'$  和  $\mu''$  逐渐增大, 这种变化趋势有利于获得良好的匹配特性。相比于复合材料 C1, C2~C4 的最有效吸收带宽发生大幅度拓宽; 厚度为 1.3 mm 的复合材料 C2, 最小反射损耗为 -46.6 dB、有效吸收带宽为 3.3 GHz (14.7~18.0 GHz), 相比于厚度为 3.2 mm 的 C1, 复合材料 C2 在更薄的厚度和保持最小反射损耗的同时, 能够获得更宽的有效吸收频宽; 其有效吸收带宽较复合材料 C1 扩宽了 3.6 倍。经 MXene 镍化处理后, 复合材料吸波性能的提升主要归功于 Ni@MXene 良好的匹配特性、MXene 的电导损耗与 Ni 的磁损耗的协同作用, 以及 MXene 与含镍磁性颗粒之间丰富的异质界面。本为调节 MXene 的电磁参数进而优化其吸波性能提供了一条有效途径。

### 参考文献:

- [1] Liu P J, Yao Z J, Zhou J T, *et al.* Facile synthesis of ultrasmall  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles on MXenes for high microwave absorption performance [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 115:371-382.
- [2] 欧阳昕. 电磁辐射污染的危害及防护 [J]. *电子技术*, 2014, 43(09): 15-18.  
Ouyang X. Hazards of electromagnetic radiation pollution and its prevention [J]. *Electronic Technology*, 2014, 43(9): 15-18.
- [3] 徐国跃, 钱淇, 方罡, 等. 多频段隐身材料的研究现状与进展 [J]. *航空科学技术*, 2022, 33(1): 1-9.  
Xu G Y, Qian Q, Fang G, *et al.* Research status and progress of multi-spectrum stealth materials [J]. *Aeronautical Science & Technology*, 2022, 33(1): 1-9.
- [4] Zhao T, Yan H, Yue J, *et al.* Electromagnetic wave absorption mechanism of Fe@C nanoparticles prepared by gaseous detonation [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 259: 124037.
- [5] Yoshikado S. Absorption mechanism of electromagnetic wave absorbers using frequency selective surface [J]. *IEICE Technical Report*, 2016, 116: 107-112.
- [6] Yang F, Hou X, Wang L, *et al.* Study on electromagnetic wave absorption performance of dendritic-like Co[C]/IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.[S.I.]: IOP



- Publishing, 2020, 729: 012038..
- [7] Msc A, Yzc A, Peng H A, *et al.* 2D MXenes: electromagnetic property for microwave absorption and electromagnetic interference shielding [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 1265-1302.
- [8] 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.
- [9] Gogotsi Y, Anasori B. The rise of MXenes [J]. *ACS Nano*, 2019, 13: 8491-8494.
- [10] Qing Y, Zhou W, Luo F, *et al.* Titanium carbide (MXene) nanosheets as promising microwave absorbers [J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 16412-16416.
- [11] Liang L, Yang R, Han G, *et al.* Enhanced electromagnetic wave-absorbing performance of magnetic nanoparticles-anchored 2D  $Ti_3C_2T_x$  MXene [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 2644-2654.
- [12] Gao Y, Wang, C Z, Li J, *et al.* Adjustment of dielectric permittivity and loss of graphene/thermoplastic polyurethane flexible foam: towards high microwave absorbing performance [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 117: 65-75.
- [13] Li G, Wang L, Li W, *et al.*  $NiFe_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$  -  $Fe_xNi_y$  or  $Fe_xNi_y$  loaded porous activated carbon balls as lightweight microwave absorbent [J]. *RSC Advances*, 2014, 5: 8248-8257.

## Nickelization of Titanium Carbide and Its Impact on the Microwave Absorption Properties of Composite Materials

Guangsheng Shi, Jiang Li

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**ABSTRACT:** Two-dimensional metal carbide (MXene), represented by titanium bicarbonide ( $Ti_3C_2T_x$ ), has great application potentials in the field of electromagnetic wave absorbing materials due to its excellent dielectric properties. However, its high conductivity and single dielectric loss mechanism limit the further improvement of its microwave absorption performance. Waterborne polyurethane (WPU) has been widely used in various fields due to its advantages of environmental protection and excellent mechanical properties. Therefore, the magnetic nickel particle modified MXene absorber (Ni@MXene) was prepared by solvothermal method in this paper. The purpose is to improve the matching characteristics of MXene and introduce magnetic loss mechanism, thereby improving the wave-absorbing performance of MXene. Three kinds of Ni@MXene with different nickel contents were prepared by adjusting the mass ratio of nickel ion to MXene. The results show that the introduction of nickel can effectively improve the matching characteristics of MXene and significantly enhance the wave-absorbing properties of MXene. The Ni@MXene/paraffin composite has the minimum reflection loss (RL) of -32.07 dB (at the frequency of 11.90 GHz) and the effective absorption bandwidth (EAB) can reach 2.63 GHz (ranging from 11.70 GHz to 14.33 GHz) with a filler mass fraction of 40% and thickness of only 1.7 mm. Finally, the composite with the mass fraction of 20% was prepared by using MXene and Ni@MXene as filler and WPU as matrix, which further verifies the improvement of absorption performance of MXene by the nickelization modification.

**Keywords:** MXene; waterborne polyurethane; nickel; solvent-thermal reaction; characteristics impedance; electromagnetic wave absorption