

碳化物基复合材料在电磁波吸收应用中的研究进展

陈风梅^{1)✉}, 高 瑞¹⁾, 吴广磊^{2)✉}

1) 青岛海尔空调器有限公司, 青岛 266103 2) 青岛大学材料科学与工程学院能源与环境材料研究院, 青岛 266071

✉通信作者, 陈风梅, E-mail: chenfm@haier.com; 吴广磊, E-mail: wuguanglei@qdu.edu.cn

摘要 电磁波吸收材料在过去几十年中取得了长足的进步, 由于其对入射电磁波的重要衰减作用, 在防辐射和反雷达探测中发挥着越来越重要的作用。随着纳米技术的蓬勃发展, 高性能电磁波吸收材料的设计已不仅仅依赖于单一成分介质的固有特性, 而是更加注重不同成分的协同效应, 从而产生丰富的损耗机制。在各种候选材料中, 碳化物通常具有化学稳定性、低密度、可调介电性能和多样化的形态/微结构等特点, 因此, 探索并设计碳化物基复合材料将是获得具有良好实际应用前景的新型电磁波吸收材料的可行途径。本文介绍了与介电复合材料相关的电磁损耗机制, 然后重点介绍碳化物基复合材料作为高性能电磁波吸收材料的最新进展, 包括共价型碳化物、间充型碳化物、MXene 基碳化物以及一些不常见的碳化物基复合材料和多组分复合材料。详细讨论了有关成分优化、结构工程、性能增强和结构–功能关系的关键信息。此外, 在比较了一些代表性复合材料的性能后, 还提出了碳化物基复合材料发展面临的一些挑战和前景。

关键词 电磁波吸收; 碳化物; MXene; 高熵 MAX 相; 复合材料

分类号 TM25

Research progress on carbide-based composites for electromagnetic wave absorption applications

CHEN Fengmei^{1)✉}, GAO Ru¹⁾, WU Guanglei^{2)✉}

1) Qingdao Haier Air Conditioner Gen Corp., Ltd., Qingdao 266103, China

2) Institute of Materials for Energy and Environment, College of Materials Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China

✉Corresponding author, CHEN Fengmei, E-mail: chenfm@haier.com; WU Guanglei, E-mail: wuguanglei@qdu.edu.cn

ABSTRACT With continuously evolving wireless communication technologies, the technological revolution marked by advances in artificial intelligence, the Internet of Things, and the metaverse is fundamentally reshaping our society, making it more convenient, intelligent, and information-centric. However, owing to the booming development and popularization of 5G and mankind's over-reliance on a variety of smart devices, electromagnetic waves have permeated every aspect of people's lives. This has led to an alarming increase in the density of electromagnetic radiation and electromagnetic pollution. Electromagnetic absorption materials are functional materials that efficiently absorb incident electromagnetic waves and convert microwave energy into Joule heat to process external electromagnetic waves, thereby regulating them. Over the last few decades, electromagnetic wave-absorbing materials have made significant strides and are playing increasingly crucial roles in radiation protection and antiradar detection, owing to their effective attenuation of incident electromagnetic waves. With the vigorous development of nanotechnology, the design of high-performance electromagnetic wave-absorbing materials has relied on the intrinsic properties of single-component media and has focused on the synergistic effect of different components, resulting in rich loss mechanisms. In recent years, carbide-based composites have received increasing attention in the field of electromagnetic absorption. Among the various candidate materials, carbides are typically characterized by chemical stability, low

收稿日期: 2024-03-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52377026)

density, tunable dielectric properties, and diverse morphologies/microstructures. Therefore, exploring and designing carbide-based composites is a feasible approach for the development of novel electromagnetic wave-absorbing materials with promising prospects for practical applications. A summary of the status of the development of carbide-based composites as a new generation of electromagnetic wave-absorbing materials would be helpful for understanding and furthering their advancement. In this review, we introduce the electromagnetic loss mechanisms associated with dielectric composites and discuss the recent advances in the use of various types of carbide-based composites as high-performance electromagnetic wave-absorbing materials. These composites include covalent carbides, interstitial carbides, less common carbide-based composites, and multicomponent composites, such as MXene and high-entropy MAX phase carbides. Key information on composition optimization, structural engineering, performance enhancement, and structure–function relationships are discussed. Additionally, the properties of representative composites are compared, and the challenges and prospects associated with the development of carbide-based composites are presented.

KEY WORDS electromagnetic wave absorption; carbide; MXene; high-entropy MAX phase; composites

自无线通信技术取得突破以来,涌现出大量新的无线连接设备,尤其是物联网、人工智能、可穿戴电子设备和微波传感器,这些设备已经彻底改变了社会,并为进入智能时代铺平了道路^[1–5]。虽然无线技术的快速发展提高了我们的生活质量,随着无线电子产品在人们的生活中广泛应用,人们的生活中不可避免地存在严重的电磁(EM)污染。电磁污染的危害主要包括两个方面:第一是对人体健康的危害;第二是对附近电子设备运行的干扰导致信号丢失或中断,这也称为电磁干扰(EMI)^[6–10]。与物理危害相比,电磁干扰的影响越来越突出,它不仅会影响先进电子产品的性能甚至失效,导致严重的经济损失,还会制约新兴领域的发展。这对于5G移动网络的发展迭代或未来6G的应用设计尤其值得注意。随着现代电子设备的工作频率集中在窄带(2~6.0 GHz),电子设备之间的电磁波信号干扰会相当明显。例如,基于当前无线充电技术构建的设备通常存在充电速度慢和能源效率差等缺点,这主要是由于来自其他设备的信号干扰^[11–13]。同样,其他有前途的应用,如自动驾驶汽车或飞机^[14],以及远程手术等^[15],在克服电磁干扰引起的问题之前仍然是主要挑战^[16]。

目前,有两种的方法来解决电磁污染问题^[17–20]。首先是探索能够定向传输电磁波的新无线通信技术^[21–22]。假如使用这种技术,电磁信号交换将被限制在发射器和接收器之间,这样设备就不会向周围环境辐射电磁波。但是允许电磁波进行定向传输的无线通信技术的发展仍然是一个重大挑战,现阶段进步缓慢,特别是在长距离定向传输的情况下。二是探索可以应对外部电磁波的先进电磁材料^[23–26]。通常,电磁材料可分为两类,即电磁吸收材料和电磁屏蔽材料,它们的吸收(或电磁耗散)和反射的比率不同。要成为理想的电磁吸收

器,强吸收(由反射损耗值RL评估)和宽有效吸收宽度(EAB,指 $RL \leq 10$ dB的区域)是基本要求。此外,对于军用航空设备,低密度和薄厚度对于电磁波吸收器的选择也相当重要。

碳化物是一种由碳和其他电负性比碳小或相近的元素组成的化合物^[27–29]。无论是共价碳化物(如碳化硅)还是间充碳化物(如碳化钼、碳化铁和碳化钛)通常都具有很强的耐腐蚀性^[30]、超高的熔点^[31]、优异的硬度和机械强度^[32]。作为介电损耗型吸波材料家族的重要成员,碳化物的电磁吸收研究始于上世纪末^[33–35]。而原始碳化物在室温下的相对复介电常数在千兆赫范围内通常较小,导致介电损耗不足,电磁吸收性能不理想。幸运的是随着纳米技术的蓬勃发展,伴随许多有效的策略,包括相工程^[36]、形貌设计^[37]、尺寸控制^[38]、杂原子掺杂等^[39],已成功应用于调节碳化物的电磁特性,而一些新型碳化物(如MXenes)的出现,进一步为碳化物作为高性能电磁波吸收材料的应用提供了巨大的潜力^[40–42]。近期研究表明,越来越多的工作开始关注碳化物基复合材料在电磁吸收领域的应用,因此,对碳化物基复合材料作为新一代电磁波吸收材料的发展现状进行总结将非常有助于理解和进一步推动碳化物基复合材料的发展。在这篇综述中,我们不仅介绍了碳化物基复合材料的相关损耗机理,还对一些典型的碳化物基复合材料,即共价型碳化物、间充型碳化物、MXene等,以及含有一些其他的碳化物及复合材料在电磁治理领域的最新进展给予了更多关注。此外,还提出并讨论了碳化物基复合材料所存在及面临的缺点、挑战和前景。

1 电磁波吸收机理

在本节中,我们将简要介绍一些可能对碳化

物基复合材料的电磁吸收起作用的潜在介电损耗机制。介电损耗和磁损耗是电磁波吸收材料消耗入射电磁波能量的两个主要途径^[43–45]。然而,在碳化物家族中,除了 Fe_3C 、 Ni_3C 和 Co_3C 等少数几个成员外,大多数碳化物在室温下都不能产生明显的磁响应特性。即使是具有磁性能的碳化物,其饱和磁化率和磁损耗能力通常也低于相应的磁性金属。因此,磁损耗并不是我们在碳化物基复合材料中追求的主要模式^[46]。相反,在大多数情况下,对介电损耗的调节才是碳化物基复合材料设计的关键点^[47–49],这使得我们在本综述中更加关注介电损耗的机理。

固态物理学的经典理论认为,介电损耗源于导电损耗和极化损耗^[50]。当介电介质处于电场中时,其中的残余载流子(通常是电子)会在外部电场的驱动下,通过定向迁移或跳跃产生微弱电流(即泄漏电流)^[51–53]。在碳化物基复合材料中,碳成分由于其独特的结构特性,通常会形成和传输漏电流^[54]。虽然从理论上讲,强漏电流有利于高效电磁吸收,但电磁波吸收材料的实际性能并不总是取决于漏电流的强弱。通常,电磁波吸收的前提条件是电磁波能够进入损耗介质,但如果该介质没有良好的阻抗匹配,电磁波就会在传输界面上被反射掉。这也是许多单组分碳材料(如碳纳米管、碳黑、碳纤维和石墨)无法产生理想电磁吸收性能的原因^[55–57]。要实现良好的阻抗匹配,最理想的情况是电磁波吸收材料能够产生非常接近的复介电常数和复磁导率,而这只能在具有可忽略不计的吸收特性的透波材料中实现。过大的间隙会导致阻抗匹配不良和电磁吸收。

根据偶极子的类别,极化损耗一般分为电子极化、离子极化、偶极取向极化和界面极化^[58]。电子极化和离子极化是由电子或离子在外加电场作用下的位移引起的,它们在很短的时间内($10^{-15} \sim 10^{-12}$ s)完成,这意味着它们几乎不会对电磁波吸收产生明显的贡献。然而,当采用交变电磁场时,永久偶极子无法随着电磁场频率的变化而及时调整方向,尤其是随着频率的增加,滞后时间会更长,从而导致高频范围内相对复介电常数明显下降,这也被称为频率色散效应^[59–61]。界面极化是由于不同材料的电特性(如介电常数和电导率)不同而造成的一种损耗机制。由于介质中不同相之间的电特性不同,在外加电场的作用下,两相界面上的自由电荷会发生不均匀积累,从而导致整体极化响应。界面极化的形成并不局限于化学成分或

物理状态不同的两相界面,只要两相具有不同的结晶结构和结晶度,甚至可以在两相界面上形成界面极化^[62]。

除了这些传统机制外,近年来还提出了一些新的介电损耗途径。首先,缺陷诱导的极化在电磁吸收中越来越受到关注^[63]。众所周知,包括空位^[64]、杂原子^[65]、位错在内的缺陷位点可以扮演载流子陷阱的角色,这表明它们可以打破电磁波吸收材料中的电荷分布平衡,进而诱导各种极化过程以耗散电磁能量。其次,肖特基异质结是由金属和半导体组成的共同单元,不仅在催化领域广泛用于调节电子转移,而且还被发现对电磁吸收有很大的促进作用^[66]。值得注意的是,碳材料通常具有良好的导电性,而且许多类型的碳化物还具有半导体的特性,因此在碳化物基复合材料中构建肖特基异质结是非常可行的。考虑到等离子体共振通常发生在可见光或近红外区域,这仍然是通过尺寸依赖性电磁特性获得的暂时推测,还需要获得更多有说服力的数据来验证这一结论。如果这一推测属实,那么碳化物基复合材料在电磁吸收方面的应用前景将更加令人期待,因为一些过渡金属碳化物(如 WC 和 Mo_2C)与这些金属基等离子吸收体具有类似的等离子共振效应。

2 碳化物基复合吸波材料

碳材料及其复合材料由于其独特的性能,如高导电性、大表面积、重量轻、环境友好、柔性、低密度、良好的化学稳定性和优异的机械性能,被认为是非常有前途的电磁波吸收材料。碳化物作为一类典型的介电损耗材料,由于其热稳定性好、机械强度高、抗氧化性和耐腐蚀性高等显著优点,受到了研究人员的广泛关注。特别是在电磁波吸收领域,研究人员利用碳化物的半导体性质,通过与碳材料复合,有效调节碳材料的介电常数、优化阻抗匹配特性。它还提供了丰富的极化弛豫和偶极定向极化,这对电磁波衰减起到了积极作用。

2.1 共价型碳化物基复合吸波材料

2.1.1 碳化硼基复合吸波材料

碳化硼(B_4C)是一种经过巨大发展的非金属碳化物和结构陶瓷材料,因其优异的力学性能而受到科学家的关注。这种材料具有低密度、优异的机械性能、导热性和高硬度,因此在各个领域具有广泛的应用前景,特别是在超硬保护材料中。到目前为止,关于 B_4C 吸收剂的报道很少。只有几份报告显示 B_4C 与另一种材料复合。*Zhang*等^[67]首次

报道了石墨烯层包覆 B_4C 纳米片 ($B_4C@GN$ NSs) 作为高效电磁波吸收材料的应用。通过比较发现, 新型 $B_4C@GN$ 纳米粒子具有特殊的结构和独特的石墨烯外壳, 从而大大提高了电磁波吸收性能。 $B_4C@GN$ 纳米片厚度为 1.19 mm, 反射损耗 (RL_{min}) 最小为 -24.6 dB, 有效吸收带宽为 3.9 GHz。Ding 的研究小组^[68] 以 B_2O_3 、Mg、CB 和 NaCl 为原料, 采用熔盐辅助燃烧法制备了 B_4C 粉体。 B_4C 晶粒小且分布均匀, 晶界数量多, 增加了应力间和缺陷等非均质成分数量。此外, 纳米级粉末中还存在大量的缺陷、电偶极子和悬空键。上述因素均改善了吸波性能。

Gong 等^[69] 在 1600 °C 下, 采用简便的高能球磨辅助硼/碳热还原法制备了 (V, Ti, Ta, Nb) B_2-SiC (HEB-S) 高熵金属二硼化物-碳化硅复合粉体。制备的 HEB-S 粉末氧杂质含量低, 质量分数仅为 0.36%; (V, Ti, Ta, Nb) B_2 粉末具有金属二硼化物的单晶六方结构, 同时具有较高的成分均匀性。短棒状 SiC 颗粒均匀分布在 (V, Ti, Ta, Nb) B_2 基体中。通过对可能的化学反应的热力学分析, 很好地解释了形成机理。采用矢量网络分析仪研究了 HEB-S 粉末的电磁波吸收特性。在厚度为 4.4 mm 时, HEB-S 粉末的最小反射损耗为 -44.9 dB, 在厚度为 4.0 mm 时, 有效吸收带宽为 1.28 GHz (RL 为 -29.4 dB)。本研究为合成高熵金属二硼化物复合粉末开辟了一条新途径, 所制备的粉末有望在电磁波吸收应用中发挥重要作用。Wang 等^[70] 通过原位热生长法在活性炭毡 (ACF) 表面合成了碳化硼 (B_4C) 纳米线。采用场发射扫描电镜、透射电镜和 X 射线衍射对 B_4C 纳米线的微观结构进行了表征。40% (质量分数) ACF@ B_4C 混合材料在 17.2 GHz 时的 RL_{min} 值为 -36.1 dB, 在 15.9 ~ 18 GHz 的高频范围内, 吸收层厚度为 5 mm, 获得了有效吸收带宽。所有复合材料都具有出色的电磁干扰屏蔽性能, 具有令人满意的频率和热稳定性。

Tan 等^[71] 轻质石墨烯纳米板 (GNP)/碳化硼 (B_4C) 复合材料, 并在 X 波段范围内评估了 GNPs 负载对电磁干扰屏蔽效能 (SE) 的影响。结果表明, GNP/ B_4C 复合材料的 EMI SE 随 GNPs 负载的增加而增加。在体积分数 5% GNPs 的复合材料中, 实现了高达 37 ~ 39 dB 的 EMI SE。高 EMI SE 主要是由于高导电性、高介电损耗以及复合材料内部排列的 GNPs 的多次反射。随着 GNP 载荷的增加, GNP/ B_4C 复合材料的 SE 单调增加。仅以体积分数 2% 的 GNPs 即可实现接近 40 dB 的优越室温 SE, 并且在 800 °C

时仍然保持约 35 dB 的高 SE。考虑到它们相对较低的密度, GNP/ B_4C 复合材料具有 $16 \text{ dB cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比屏蔽效能 (SSE), 这是已报道的陶瓷基屏蔽复合材料中最高的值之一。特别是, GNPs 体积分数为 2% 的 GNP/ B_4C 复合材料在温度高于 200 °C 时的 SSE/ t (SSE 除以厚度) 值在所有报道的屏蔽复合材料中最高, 表明 GNP/ B_4C 复合材料属于最有前途的高温屏蔽复合材料。GNP/ B_4C 复合材料优异的屏蔽性能主要来自于高导电性、高介电损耗和高排列大尺寸 GNP 层的多次反射。GNP/ B_4C 复合材料是一种很有前途的高温微波电磁干扰屏蔽材料。

2.1.2 碳化硅基复合吸波材料

碳化硅 (SiC) 被广泛用作半导体材料和结构陶瓷; 它具有良好的性能, 如高硬度和强度、良好的抗氧化性和高的热稳定性。SiC 也是一种重要的微波吸收材料, 因为它能抵抗微波的介电损耗并适用于恶劣环境。虽然 SiC 吸波复合材料的研究取得了很大的进展, 但仍存在吸波带窄、强度低等问题。SiC 材料的性能受粒度、填充量、形貌和合成方法等诸多因素的影响。Wu 等^[72] 制备了 SiC 粒径分别为 40 nm、5、10、14 和 28 μm 的 SiC_p/PVDF 复合膜, 并对不同粒径的质量分数分别为 10%、20%、30%、40% 和 50% 的 SiC_p/PVDF 复合膜的性能、吸附性能和力学性能进行了研究。有限元模型也建立了进一步研究复合材料力学性能的方法。结果表明: SiC_p/PVDF 复合材料在较宽的带宽范围内具有良好的吸收性能, 反射损耗随粒径的减小而增大。

Deng 等^[73] 用化学气相沉积法制备了具有层状结构的 SiC_{nws}/泡沫碳 (SCF) 复合材料。SiC_{nws}@SiO₂ 的核壳结构在支架上生长, 并在碳纤维的细胞结构内部生长。成功制备了具有优异电磁波吸收性能的分层结构 SiC_{nws}/CF (SCF) 复合材料。具体而言, 采用 SiO₂ 和 Si 的粉末混合物作为硅源, 碳布 (CF) 作为框架和碳源, SiC_{nws}@SiO₂ 通过简单高效的化学气相沉积 (CVD) 方法在 CF 中原位生长。由于 SiC_{nws}@SiO₂ 的低电导率和独特的核壳结构, 可以大大改善 CF 的集肤效应的缺点。此外, SiC_{nws} 的含量受生长温度的控制, 从而可以调节 SCFs 的电磁波吸收性能。值得注意的是, SiC_{nws} 的数量可以通过生长温度来调节。得益于阻抗梯度结构, 加上界面极化主导的损耗机制, 共同促进了优异的电磁波吸收性能。当生长温度为 1400 °C 时, SCF 复合材料在 10.30 GHz 处的最佳反射损耗值为 -55.8 dB, 厚度为 4.35 mm, 在 3.71 mm 处的有效吸收带宽为

3.97 GHz。同时, SiC_{nws} 在碳纤维中的原位生长显著提高了抗压强度, 达到 21.08 MPa。Zhao 等^[74] 提出碳纤维垫具有很高的柔韧性和导电性, 很有前景。然而, 碳纤维的高介电常数导致了与自由空间的强阻抗失配。因此, 碳化硅被引入碳纤维, 因为它与自由空间具有出色的阻抗匹配。经过 SiC 纳米粒子的装饰后, 入射微波可以穿透到 SiC 装饰碳纳米纤维垫中, 并转化为内能而不被反射。碳化硅纳米颗粒和导电碳纳米纤维基体的导电损耗和极化弛豫损耗消耗了电磁能量。此外, 高柔韧性的碳纤维基体能够承受弯曲和扭转载荷, 具有优异的柔韧性和可靠性。静电纺丝是一种制造超长纤维的通用方法, 利用电磁场克服聚合物溶液的表面张力并将其拉入纤维中。通过控制前驱体的成分和加工参数, 可以控制纤维的直径、形态和组成, 从而制备出具有高比表面积和多孔结构的二维纳米纤维席子。同时, 通过在前驱体中加入填料, 纳米粒子可以在电纺丝纤维中组装。用这种方法也可以制备填充碳纳米纤维。SiC 纳米粒子(SiC_{np})装饰的碳纳米纤维垫通过电纺丝和碳化工艺制备。该材料具有良好的柔性和可靠性, 具有优异的电磁吸收性能。C-SiC 纳米纤维垫在 200 次弯曲后电阻变化小于 20%, 具有良好的电磁吸收性能, 厚度为 2.15 mm 时的 RL_{min} 为 -53.7 dB, 厚度为 2.6 mm 时的有效带宽为 7.11 GHz。Wang 等^[75] 认为 SiC 纳米线气凝胶(SNWA)由于具有优异的介电损耗性能和优异的陶瓷特性而成为一种有前途的电磁波吸收剂, 可适用于极端环境。然而, 利用单一 SiC 纳米线组件获得高性能的微波吸收是一项艰巨的挑战, 因此需要深入分析 SNWA 中的固有吸波潜力。他们通过直接、简单的化学气相沉积(CVD)方法, 合成了 SNWAs 作为纳米线直径均匀分布的基础基体。随后, 采用可控氧化调制的方法对 SiC 纳米线外表面的 SiO₂ 护套厚度进行了改性。值得注意的是, 上述对 SiO₂ 护套厚度的精确控制具有双重目的: 它可以在 SNWA 中实现最佳阻抗匹配, 同时大大提高介电损耗能力。首次强调了优化 SiC/SiO₂ 异质界面对提高 SNWA 中吸波的重要性。这种优化有望极大地促进基于 SiC 纳米线的吸波材料的设计和合成。上述技术分别获得了令人印象深刻的 -57.22 dB 的 RL_{min} 和 9.4 GHz 的宽 EAB。

Wang 的研究小组^[76] 提出以聚碳硅烷(PCS)和聚乙烯吡罗烷酮(PVP)为原料, 采用静电纺丝法制备了一维碳/SiC 纳米复合材料, 并对其进行了热解和退火处理。研究了纳米复合材料在 2~18 GHz

频率范围内的介电性能和电磁波吸收性能。通过控制前驱体 PVP 的重量比, 提高了纳米复合材料的介电损耗能力和微波吸收性能。当 PVP 质量分数为 4.3% 时, 纳米复合材料表现出优异的电磁性能, 当涂层厚度为 1.9 mm 时, 其最优反射损耗高达 -57.8 dB。此外, 在吸收层厚度为 2.7 mm 时, 纳米复合材料显示出 7.3 GHz 的超宽有效吸收带宽。研究发现, 碳缺陷、SiC 纳米晶以及碳、SiC 和非晶 SiO_xC_y 之间的异质结界面是导致纳米复合材料具有优异吸波性能的主要原因。碳/SiC 纳米复合材料的低 RL 值和宽吸收带宽使其成为恶劣条件下高效高效雷达波吸收剂的良好候选材料。

2.2 间充型碳化物基复合吸波材料

2.2.1 碳化钼基复合吸波材料

碳化钼是应用最广泛的过渡金属碳化物之一, 这是一类具有多种晶格结构的间隙合金化合物, 包括正交、面心立方、六方和六方紧密堆积。由于其优异的介电性能、化学稳定性以及可控的成分和结构, 它们在催化和电极材料中表现出了卓越的性能, 这也非常有利于电磁波的吸收。特别是, 碳基体中的碳化钼纳米颗粒可以提供更丰富的界面极化, 使碳化钼复合材料成为一类有前途的吸波材料, 具有广泛的应用前景。然而, 这部分工作现在很少被研究。Yuan 等^[77] 诱导一系列单分散的 0D 碳化钼纳米颗粒(Mo_xC NP)锚定在具有可调节晶相和原子空位的碳基体上。像差校正透射电镜、电子顺磁共振技术、密度泛函理论计算和电子全息术共同揭示了原子重建过程, 并证实了其优化局域电子态和增强异质界面相互作用的显著效果。结果表明, 碳基体上优化的 MoC/Mo₂C 异质结构能够提高介质响应, 并对低频微波(当前第五代通信频段)产生 90% 以上的吸收。原子重建的控制可能为解锁 0D 纳米材料的可调介电性能提供有效途径, 从而实现各种技术应用。Wang 等^[78] 成功地合成了 Mo₂C/Co/C 复合材料通过合理地调节 ZIF-67 的生长在 MoO₃ 纳米棒的表面和随后的热解过程。Mo₂C/Co/C 复合材料的化学成分确实在定制其电磁波功能方面起着主导作用。结果表明, 电导率损耗、极化损耗和磁损耗共同对电磁能量的衰减起作用。虽然 Mo₂C 纳米颗粒的加入在一定程度上削弱了磁损耗能力, 但通过不同组分之间的协同效应, 电导率损耗将得到正强化。此外, Mo₂C 纳米颗粒可以进一步提供相当大的偶极取向极化和界面极化。其中, 含 30.9% 碳、53.6% Mo₂C 和 15.5% Co(均指质量分数)的 MCC-50 复合材料的电磁波

吸收性能最好, 其反射损耗强度和合格的响应带宽均上一级以往研究的大多数碳化物基复合材料.

Wang 等^[79]在室温下以磷钼酸(PMo_{12})引发吡咯单体聚合, 然后在高温惰性气氛下将均相 PMo_{12} /聚吡咯($\text{PMo}_{12}/\text{PPy}$)纳米球转化为 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{C}$ 纳米球. PPy 共轭链的碳化也诱导原位形成 Mo_2C 纳米颗粒, 从而导致独特的类似于石榴状的微观结构. 热解温度对 Mo_2C 纳米颗粒的尺寸和晶相、化学组成以及碳骨架的相对石墨化度有重要影响. $\text{Mo}_2\text{C}@\text{C}$ 纳米球作为一种双电介质体系, 电导率损耗是其电磁能量消耗的主要原因, 偶极取向极化和界面极化在此过程中起到辅助作用. 研究发现, 高温热解有利于提高材料的介电损耗性能. 然而, 理想的微波吸收是在中等热解温度(700 °C)下在复合材料中建立的, 其中最强的反射损耗在 12.5 GHz 时达到-48.0 dB, 并且集成合格带宽覆盖 3.5 ~ 18.0 GHz 的频率范围. 这是因为适中的热解温度赋予 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{C}$ 纳米球适当的衰减能力和匹配的特性阻抗. Zhao 等^[80]制备了三种不同结构的 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 空心球, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 双层空心球由外层薄壳和内层粗糙厚壳组成, 具有多种电磁波损耗机制, 具有良好的微波吸收性能. 为了进一步提高材料的微波吸收性能, 制备了不同晶相碳化钼的 $\text{MoC}_{1-x}/\text{C}$ 双层空心球, 进一步优化材料的电磁波损耗能力. 含 α 相碳化钼的 $\text{MoC}_{1-x}/\text{C}$ 双层空心球具有最佳的微波吸收性能. 当填充物的质量分数为 20% 时, 1.8 mm 处的最小反射损耗为 -50.55 dB, 2 mm 处的有效吸收带宽为 5.36 GHz, 有望成为具有“薄、轻、宽、强”特点的微波吸收体. Qian 等^[81]采用双模板法成功地设计并合成了具有多孔 Sn 内层和二维 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 外层的独特双壳 $\text{Sn}@\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 管. 该复合材料具有良好的吸波性能, 有效吸收带宽为 6.76 GHz, 最大反射损耗值为 -52.1 dB. 具体地说, 合理、合适的 $\text{Sn}@\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 管结构促进了复合材料中电子的多路径传递, 优化了复合材料的介电常数, 从而提高了复合材料的电磁波能量耗散能力. 三种机制主导吸波过程: (1)由于新颖的一维中空同轴多壳结构(特别是金属 Sn 内层)导致的快速电子传输导致的导电损耗; (2)由于精确的双壳结构导致的 Sn– $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 和 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 的丰富异质界面导致的极化损耗; (3) $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ 纳米片之间的电势差导致的电容器样损耗.

2.2.2 碳化铁基复合吸波材料

Qi 等^[82]用一种简单、环保的方法制备了具有多孔结构的 $\text{Fe}_3\text{C}@\text{Fe}/\text{C}$ 复合材料. 复合材料的

反射损耗在厚度为 1.13 mm 时达到最小值, 小于 -50 dB, 最大有效吸收带宽在厚度为 1.50 mm 时达到 5.1 GHz. 稀秆纳米复合材料优异的吸波性能主要归功于复合材料优良的阻抗匹配和衰减特性, 这进一步归功于多孔微结构中多个界面的介电损耗和铁纳米颗粒的磁损耗的协同影响. Zhang 等^[83]采用形态遗传学方法制备了周期性嵌入 $\text{Fe}@\text{Fe}_3\text{C}$ 核壳纳米颗粒的生物形态多孔碳基复合粉末. 对复合粉体的形貌、微观结构、介电性能和微波吸收性能进行了表征. 结果表明, 在有序分布的情况下, 相邻核壳纳米粒子之间的耦合作用会增强, 导致介电常数的非常规增强现象. 这种耦合效应将增大复合粉体的能量消耗能力, 为轻质吸波材料的设计提供了良好的前景. 根据实验结果, 有效吸收带宽已扩大到 5.6 GHz, 最小反射损耗在 8 GHz 时达到 -50 dB. 此外, 通过在吸波材料中使用“超粉末”作为吸收剂, 吸收剂的用量可以减少一半, 而不会对微波吸收性能产生负面影响. Fang 等^[84]制备了具有章鱼触须微结构的 $\text{C}/\text{Fe}_3\text{C}$ 泡沫材料. 通过碳化三聚氰胺泡沫获得碳骨架, 并通过普鲁士蓝(PB)的碳热还原在碳骨架上原位生长充当“吸盘”的磁性 Fe_3C 颗粒. 通过对仿生网络结构施加压缩激励使其发生弯曲/折叠, 使混杂泡沫材料的触手状骨架呈现伸展/收缩状态, 并有效控制孔隙尺寸, 实现了明显的压敏吸波性能特征. 更有趣的是, 随着压缩应变的增加, 触角上的特殊接触点提供了有效的磁电耦合效应, 使吸收性能更具竞争力. 在应变为 0%、80%、90% 的情况下, 有效吸收带宽分别达到 0、7.8、0 GHz, 成功实现了“关–开–关”可调谐电磁吸收性能. 阻抗/衰减值的变化说明了电磁波在不同“关断模式”下的可能传输使命路径, 以实现“传输–吸收–反射”的适时切换过程.

Liu 等^[85]通过可行的加热诱导自组装策略成功制备了嵌入无定形碳基质中的石榴状 $\text{Fe}_3\text{C}@\text{石墨碳}$ ($\text{Fe}_3\text{C}@\text{GC/AC}$), 通过调节碳化温度, 可以获得可控的 $\text{Fe}_3\text{C}@\text{GC/AC}$ 纳米复合材料的电磁参数和阻抗匹配特性. 此外, 介电损耗和磁损耗由 GC 和 Fe_3C 提供, 而无定形碳不仅分散 $\text{Fe}_3\text{C}@\text{GC}$ 纳米粒子很好, 而且还加强了界面极化. 详细分析表明, $\text{Fe}_3\text{C}@\text{GC/AC}$ 纳米复合材料在独特的石榴状纳米结构和多种多组分损耗机制的共同作用下, 表现出优异的电磁波吸收性能. 此外, 最佳样品(RCF-700)的最强反射损耗值高达 -96.3 dB(电磁波损耗超过 99.99999%), 匹配厚度为 2.08 mm, 有效吸收带宽涵盖 6.38 GHz(11.62 ~ 18.0 GHz, 涵盖

Ku 波段). 此外, EAB 可以达到 14.08 GHz, 模拟厚度从 1.0 到 5.0 mm 不等, 覆盖了 88% 的测量频率范围. 高的研究小组成功设计并制备了负载磁性纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{C}(\text{CN}-\text{Fe}_3\text{C})$ 的二维碳基复合材料, 以确保介电损耗和磁损耗效应同时发生. 更好地实现了材料的阻抗匹配, 提高了吸波性能. 铁磁性 Fe_3C 的负载有效地提高了复合材料的磁性能. 当填充物的质量分数仅为 10% 时, 复合材料在 13.53 GHz 处的反射损耗值为 -46.78 dB, 有效吸收带宽高达 5.01 GHz. 优异的吸收性能主要是由于界面极化的增强以及碳材料的介电性能与 Fe_3C 的磁性能之间的协同作用. $\text{CN}-\text{Fe}_3\text{C}/\text{PVDF}$ 也表现出良好的电磁屏蔽效果.

Sun 等^[86] 通过静电纺丝技术随后在不同气氛中碳化来制备嵌入 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Fe 或 Fe_3C 纳米晶体的碳纳米纤维. 一维结构可以交织成三维导电网络, 有利于能量耗散. 与裸碳、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 和 Fe/C 纳米纤维相比, $\text{Fe}_3\text{C}/\text{N}$ 掺杂的碳纳米纤维显示出增强的微波吸收性能. $\text{Fe}_3\text{C}/\text{N}$ 掺杂的碳纳米纤维显示出最佳的反射损耗, 当厚度为 4.1 mm 时, 在 17.8 GHz 频率下的吸收损耗为 57.9 dB, 而厚度仅为 1.5 mm 时, 吸收体的吸收损耗为 54.5 dB. 这种上级的微波吸收特性是由于纳米晶和碳纳米纤维的协同效应引起的偶极极化、界面极化和铁磁共振. 酸浸和空气退火处理表明, $\text{Fe}_3\text{C}/\text{N}$ 掺杂碳纳米纤维具有良好的抗腐蚀和抗氧化性能.

2.2.3 碳化钛基复合吸波材料

Wang 等^[87] 采用碳热还原法制备了一种片状结构的钛碳化物(TiC). 与 TiC 球状颗粒相比, 制备的片状 TiC 表现出在 1~40 GHz 范围内出色的微波吸收性能. 在 11.8 和 3.2 GHz 处实现了 -57.0 dB 的最小反射损耗, 有效吸收带宽为 3.2 GHz. 同时, 在 35.8 GHz 处实现了 -57 dB 的最佳反射损耗, 并且在 34.2 到 40 GHz 之间(总计 5.8 GHz)还具有更宽的吸收带宽. 这出色的微波吸收性能归因于片状形态, 显著提高了多重极化损耗. 利用石墨烯片作为引导剂来制备片状 TiC 的方法不仅为制备具有特定形态的过渡金属碳化物提供了新策略, 而且也为微波吸收应用提供了有吸引力的候选材料.

Yu 等^[88] 通过调整反应氛围实现了具有不同露出晶面的 TiC 的可控制备, 这是基于不同晶面的生长速率和表面能. 实验证明, 由于在 TiC(111)/石墨界面处产生的极化电荷的强烈局部化, 介电损耗能力得到了提高. 由于钛碳化物中存在金属、离子和共价键的共存, 导致钛碳化物中存在各种

类型的极化电荷, 为增加界面的极化损耗提供了潜在可能性. 由于极化电荷丰富, 钛碳化物(MXene)纳米片的介电损耗因子在 12~18 GHz 几乎保持稳定, 导致 MXene 纳米片在 12~18 GHz 和 1.4 mm 时的反射损耗值超过 -12 dB. 通过调整形态以获得良好的界面极化损耗, TiC 纳米线在 1.7 mm 处表现出 -51 dB 的最佳 RL, 带宽为 3.0 GHz(RL<-10 dB); 碳包覆的 TiC 纳米立方体的最小 RL 约为 -28 dB. Yang 等^[89] 通过简单的胶带铸造工艺制备了层状 PVB/ $\text{Co}_2\text{Z}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene 复合材料, 以改善阻抗匹配. 聚醋丙酮醇酯(PVB) 主要作为复合材料中的基体. 层状结构使电磁波能够依次穿过两层吸收材料, 从而导致电磁波的衰减. 合成的 PVB/ $\text{Co}_2\text{Z}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene 复合材料表现出高效的电磁波衰减. 二维 Ti_3C_2 MXene 可能为吸波材料提供介电损耗. 制备的复合材料在最大反射损耗值和吸收带宽方面都表现出较高的阻抗匹配和增强的电磁吸收性能. PVB/ $\text{Co}_2\text{Z}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene 复合材料的最大反射损耗值在 5.8 GHz 处可达 -46.3 dB, 厚度仅为 2.8 mm, 反射损耗低于 -10 dB 的带宽为 1.6 GHz(从 4.9 到 6.6 GHz). Yuan 等^[90] 通过使用碳纳米球作为初始结构引导剂, 制备了钛碳化物纳米颗粒装饰的碳纳米球(C@TiC), 并通过合理设计 TiC 含量来调节其吸收带. 然后在 Ar 气氛中碳化形成球形的 C@TiC 复合材料. 通过调整 TBT 的量, 具有不同 TiC 比例的复合材料的吸收带从高频到低频进行了调整. 这些混合材料的最小反射损耗值在较薄的厚度下都约为 -50 dB, 且 C@TiC-1.0/石蜡在 1.5 mm 时的最大等效吸收带宽为 4.32 GHz, C@TiC-1.5/石蜡在 1.6 mm 时为 4.5 GHz, C@TiC-2.0/石蜡在 2.0 mm 时为 4.2 GHz. 优异的性能归功于碳球和 TiC 纳米颗粒之间的协同效应, 导致了良好的阻抗匹配. 这种原位相变诱导的纳米异质结构为具有可调带宽的微波吸收器提供了一种途径.

Liu 等^[91] 通过热压烧结工艺制备了 TiC/堇青石复合陶瓷. 研究了 TiC 含量和烧结温度对复合陶瓷性能的影响. 在烧结过程中, TiC 和堇青石之间没有发生化学反应. 对于在 1300 °C 烧结的陶瓷, 随着 TiC 含量的增加, 体密度和抗弯强度均减小. 而在 1350 °C 烧结的陶瓷中, 陶瓷的体密度不受分散的 TiC 颗粒的影响, 但抗弯强度随 TiC 含量的增加而增加. 随着 TiC 的质量分数从 5% 到 20% 的增加, TiC 颗粒的距离减小, 有助于形成导电网络并提高复介电常数. 随着烧结温度和 TiC 含量的升高, 复介电常数的实部和虚部均增加. 对于在

1350 °C 烧结的陶瓷, 随着 TiC 的质量分数从 15% 到 20% 的增加, 复介电常数显著提高, 这归因于导电网络的形成。含有质量分数 15% TiC 的陶瓷表现出最有利的微波吸收性能。在 8.6~11.8 GHz 的频率范围内, 其在 -5 dB 以下的吸收带宽, 最小值在 10 GHz 处为 -11.4 dB。Zhang 等^[92] 利用四丁基钛酸酯(TBT)改性的聚硅氧烷(PSO)作为前驱体, 制备了聚合物衍生的 TiC/SiC/SiOC 陶瓷。研究了热处理温度和前驱体中 TBT 含量对 TiC/SiC/SiOC 陶瓷微观结构、相组成和微波吸收性能的影响。陶瓷的结晶度随着热处理温度的增加而增加。随着 TBT 含量的增加, 陶瓷中 TiC 的含量增加, 而 SiC 的含量减少。当 TBT 的质量分数在 1% 到 5% 范围内时, TBT 含量的增加对 TiC/SiC/SiOC 陶瓷的介电常数实部影响较小。当 TBT 的质量分数为 7% 时, 陶瓷的介电常数虚部发生变化。对于由带有 7% TBT 的 PSO-TBT 前驱体热解得到的 TiC/SiC/SiOC 陶瓷, 其介电常数在目标电磁参数范围内。因此, 它具有 4.2 GHz 的有效吸收带宽, 覆盖整个 X 波段, 显示出卓越的微波吸收性能。

Zhou 等^[93] 报告了一种制备独特的 (TiC/Ni)@C 三元复合材料的简便方法。将 Ni 引入 TiC/C 基质形成异质界面不仅改善了阻抗匹配, 还引入了额外的界面极化以调整介电损耗容量。属镍具有良好的磁导率和强的铁磁共振行为, 这两者对电磁波吸收和衰减都是有利的。在 TiC@C 复合材料中, 其高介电常数和低磁导率导致了较差的微波吸收性能。相比之下, 对于 (TiC/Ni)@C 复合材料, 磁性镍直接与介电性的 TiC/C 接触, 构建了一个独特的原子尺度上的异质界面, 不仅在约 3.0 GHz 和约 11.0 GHz 处引入了磁响应, 而且还可以有效减弱 TiC/C 源自的高介电损耗容量。在 (TiC/Ni)@C 复合材料中, 通过改善磁损耗和减弱介电损耗之间取得了显著的平衡, 其最佳吸收性能在 7.0 GHz 时可达到 -43.4 dB, 厚度为 3.4 mm。

2.3 其他碳化物基复合吸波材料

2.3.1 MXene 基复合吸波材料

MXene 作为一种新型的二维过渡金属碳化物和/或氮化物材料, 具有类金属导电性、丰富的表面改性基团和高比表面积, 是电磁屏蔽、超级电容器、传感器、生物医学和吸电磁波吸收中不可替代的材料。MXene 具有高度可定制的结构和表面性能, 这意味着它可以与其他材料复合和反应, 实现结构和性能的一站式优化。显然, 这些优势证明了我们将 MXene 作为先进吸波材料基底的候选材

料的合理性。此外, MXene 的高电导率和结构坍塌引起的团聚现象限制了其电磁波吸收性能提高的可能性。然后, 值得注意的是将 MXene 与磁性物质结合可以最大限度地解决这一问题。

(1) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 基复合吸波材料

二维层状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 纳米片具有良好的导电性和层状结构, 在电磁波吸收方面具有广阔的应用前景。但由于其无磁损耗、微波频带窄等缺点, 限制了其广泛应用。Zhou 等^[94] 设计并通过肼存在下的原位还原法成功制备了 $\text{CoFe}@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料。 $\text{CoFe}@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的微波吸收增强源于其独特的三明治结构, 良好的阻抗匹配特性, 和诱导的界面极化。 $\text{CoFe}@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的 RL 值在 8.56 GHz 处达到 -36.29 dB, 厚度为 2.2 mm。增强的吸波性能归因于类金属的 $\text{CoFe}@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料的多次反射和散射。 CoFe 的改性使复合材料的磁损耗、阻抗匹配和界面极化增强。良好的散热能力使 $\text{CoFe}@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 涂层中产生的热量能够迅速扩散到周围空气中, 从而提高吸收效率, 增加实际应用能力。

Guo 等^[95] 采用表面静电自组装和冷冻干燥技术制备了均匀锚定的 NiFe_2O_4 纳米粒子复合 MXene 纳米片 ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$)。有趣的是, 质量分数 3% 的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ 的石蜡基复合材料的最小反射损耗低至 -41.83 dB, 在相同的负载水平下, 表现出比 MXene 纳米片 ($\text{RL}_{\min} = -5.03 \text{ dB}$) 更强的电磁波吸收性能。这主要归因于 NiFe_2O_4 纳米粒子的存在, 它可以有效地阻止 MXene 纳米片的自堆叠, 从而改善传导损耗。此外, NiFe_2O_4 纳米颗粒与 MXene 之间存在大量的异质界面, 也会产生额外的界面极化损耗。更重要的是, 磁性纳米颗粒 NiFe_2O_4 引起的磁损耗有利于良好的阻抗匹配, 使更多的电磁波进入复合材料的内部被耗散。此外, 通过调整 5% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ 复合材料的匹配厚度, 可以获得 3.44~18 GHz 的有效吸收带宽。该研究为在超低负载水平下制备高性能 MXene 基电磁波吸收剂奠定了基础。Hou 等^[96] 以 CoNi-MOF 74@少层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 为前驱体, 采用溶剂热法、静电自组装和热处理工艺合成了具有多个异质界面的 $\text{CoNi}@\text{C}@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_2$ (CNCTT) 纳米复合材料。通过简单地控制磁性金属源的比例, 全面研究了 CNCTT 纳米复合材料的组成、微观结构和电磁波吸收性能的调制。分级多孔结构同时通过四元 $\text{CoNi}/\text{C}/\text{MXene}/\text{TiO}_2$ 界面促进界面极化, 通过 CoNi 纳米颗粒耦合网络提高磁损耗, 通过石墨碳层/MXene/TiO₂ 三联

网络增大传导损耗, 并通过介电损耗和磁损耗的协同效应优化阻抗匹配。值得注意的是, 观察到 $\text{C}_3\text{N}_3\text{CTT}$ 纳米复合材料, 其中 $\text{Co} : \text{Ni}$ 的摩尔比为 3 : 3, 填料填充质量分数为 30%, 在 15.92 GHz 下表现出令人印象深刻的最小反射损耗为 -70.26 dB, 有效吸收带宽为 4.19 GHz, 吸收层厚度为 1.7 mm。此外, RL_{\min} 保持显著的 -40.50 dB, 扩展 EAB 为 5.17 GHz, 厚度为 1.8 mm。这一突破可以为金属有机框架(MOF)衍生复合材料在高效电磁波吸收领域的潜在应用提供重要见解。Wu 等^[97] 通过溶液沉淀、热处理和静电自组装等方法合成了 CoNi 金属有机骨架(MOFs)衍生的杨梅状磁性多孔碳(CoNiMPC)@碳纳米管(CNTs)/MXene(CNCM)杂化材料。如所预期的, 通过调节 $\text{CoNiMPC}@CNT$ 和 MXene 的比率来实现优异的电磁波吸收特性。由零维多孔碳、一维碳纳米管和二维 MXene 组成的多异质界面、电/磁耦合效应以及由丰富的异质界面引起的极化损耗赋予所制备的 CNCM 杂化物高性能的电磁波吸收。值得注意的是, CNCM-7 混合材料在 6.8 GHz 下具有最小反射损耗为 -65.3 dB, 厚度仅为 2.7 mm, 有效吸收带宽为 5.0 GHz, 厚度为 1.27 mm。因此, 这项工作提出了一种独特的方法, 用于开发具有可调性能和宽 EAB 的高性能 MXene 基电磁波吸收材料。Guo 等^[98] 通过简易的溶剂热方法构建多异质结构的混合物组成的二维 MXene 纳米片和零维 CoFe_2O_4 纳米颗粒。原位生长的 CoFe_2O_4 纳米颗粒由于强烈的界面相互作用而紧密地锚定在 MXene 纳米片的表面和层间, 从而构建了具有丰富异质界面的多维/多组分结构。 CoFe_2O_4 纳米粒子的引入不仅改善了阻抗失配, 而且引起了附加磁损耗和界面极化损耗。手风琴状 MXene 纳米片可以通过多次反射和散射有效地延长电磁波的传播路径, 并依靠丰富的缺陷和表面官能团触发偶极极化损耗。此外, 重叠的 CM 混合物可以形成互连的导电网络, 从而促进导电损耗。上述优点协同赋予所制备的 CM 杂化材料高效的电磁波吸收性能。CM3 混合电路在 9.59 GHz 时实现了出色的 RL_{\min} (-58.8 dB), 厚度仅为 2.36 mm。CM4 混合电路在 2.03 mm 的薄厚度下获得了 6.3 GHz(11.7 ~ 18.0 GHz) 的宽 EAB, 覆盖了整个 Ku 频段。此外, 通过调节匹配厚度, CM3 混合电路和 CM4 混合电路的 EAB 几乎包含了整个测量频带。雷达横截面(RCS)仿真结果表明, CM 杂化材料在实际环境中可以作为高效的电磁波吸收材料。Bao 等^[99] 本工作采用简单、绿色的方法制备了一种新型的

$\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 气凝胶纳米复合材料。由于氢键相互作用, 在 rGO 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 层之间产生一种面对面的形式。此外, 我们展示了宏观和微观结构, 介电性能, 阻抗匹配, 和电磁波吸收性能。原始的轻质 rGO 和 MXene 的质量比为 1 : 0.5 气凝胶纳米复合材料显示出优异的电磁波吸收性能, 在 14.77 GHz 下的最小 RL 值为 -74.01 dB, 厚度为 1.80 mm(在同轴测试下填料质量分数为 5%)。EAB 值覆盖了整个 C 波段、X 波段以及拱形测试下的大部分 C 波段。可见, $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 气凝胶纳米复合材料独特的蜂窝状空间结构、丰富的界面和良好的导电性能对提高其电磁波吸收性能起着重要作用。此外, 计算机模拟技术(CST)数据进一步表明, rGO 和 MXene 的质量比为 1 : 0.5 的气凝胶纳米复合材料覆盖的模型具有比完美导电层(PEC)和其他样品模型更小的雷达截面(RCS)值, 展示了优异的电磁波吸收性能。因此, 蜂窝状 $\text{rGO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 气凝胶纳米复合材料在电磁波吸收领域具有巨大的应用前景。

Su 等^[100] 开发了一个简单的一步溶剂热法制备不同 Fe_2O_3 浓度的复合材料。扫描电子显微镜显微照片显示, Fe_2O_3 颗粒覆盖的 Ti_3C_2 表面, 也被插入到 Ti_3C_2 层。X 射线衍射分析表明, Fe_2O_3 颗粒的存在有利于 Ti_3C_2 的分层。高衰减常数和适当的阻抗匹配提供宽范围的微波吸收特性。当厚度为 2.6 mm 时, 样品 S₃ 表现出最佳的吸波性能, 在 9.8 GHz 处 RL 最小为 14.7 dB, 在整个测量频率范围内 RL 小于 -11.5 dB。其优异的吸波性能主要归因于界面极化、微电流损耗和多次反射。然而, 最小 RL 值相对较高。为了同时实现宽带宽和强吸收, 我们设计了一种多层结构的吸收体。当厚度为 1.9 mm 时, 四层结构吸波材料的吸波性能最佳, 在 9.922 GHz 处的 RL 值最小, 为 -49.68 dB, 在整个测量频率范围内 RL 小于 10.82 dB。因此, 合成的多层结构的 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料可以用于实际应用, 作为一个高性能的微波吸收剂在 X 波段的区域。

(2) Nb_2CT_x MXene 基复合吸波材料

Nb_2CT_x 是一种新兴的 MXene 吸波材料, 由于其独特的层状结构和极薄的单层厚度, 有望成为克服电磁波污染的理想吸波材料, 但目前还缺乏系统的研究。Song 等^[101] 通过简单的一步溶剂热/水热方法对 Nb_2CT_x MXene 进行进一步处理。因此, Nb_2CT_x MXene 的层间空间和表面官能团得到增强, 这导致显著改善的电磁波吸收性能。在 Nb_2CT_x MXene 的溶剂热/水热处理过程中, 采用了低毒溶

剂乙醇(Et)或去离子水(DI)代替 N,N-二甲基甲酰胺(DMF). 结果表明, 以 Et 为溶剂处理的 Nb_2CT_x 具有更上级的电磁波吸收性能, 尤其是在低频(2.0~4.0 GHz). 在 3.93 GHz 处, 厚度仅为 2.90 mm 的复合材料的反射损耗最小值可达 52.2 dB, 尤其是在低频(2.0~4.0 GHz). 这些应该是由于增强的介电损耗、增大的层间距以及 Et- Nb_2CT_x 的样品表面上的增加的表面基团和缺陷. 这些结果表明 Nb_2CT_x 作为电磁波吸收材料具有很大的潜力, 为二维吸波材料的发展提供了新的思路. Jin 等^[102] 采用微波辅助水热法原位合成了不同形貌(柱状和不规则颗粒状)的 Nb_2O_5 , 并将其注入 Nb_2CT_x MXene 层间. $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{CT}_x$ 杂化材料由不完全反应生成的 Nb_2O_5 和 Nb_2CT_x 组成. 与纯 Nb_2CT_x 相比, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{CT}_x$ 复合材料具有更好的吸波性能. $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{CT}_x$ (c- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{CT}_x$) 复合材料具有优异的吸波性能, 在 2.8 GHz 处, 厚度为 5 mm 时, 最小反射损耗达到 44.1 dB, 这主要得益于良好的阻抗匹配、增大的层间距、有效的多反射和散射以及大量异质界面引起的极化损耗. 我们认为, 简单的制备方法和优异的吸波性能使 c- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{CT}_x$ 复合材料成为高性能微波吸收剂的理想替代品.

Cui 等^[103] 采用多孔结构工程技术制备了一种具有隔热和阻燃性能的高性能电磁波吸收复合材料. 制备了由竹源碳气凝胶、二维 Nb_2CT_x 和 ZIF-67 衍生的 Co 纳米颗粒组成的具有多孔结构的多功能 Co/ Nb_2CT_x /碳气凝胶. 以竹纤维素和少量 Nb_2CT_x MXene 构筑气凝胶的三维结构, 通过化学沉积法将 ZIF-67 均匀锚定在气凝胶骨架上, 最后通过热解法制备 Co/ Nb_2CT_x /炭气凝胶. 三维互连网络异质结构不仅增加了传导损耗, 而且消除了电磁波的多重反射和散射路径, 提高了介电损耗. Nb_2CT_x 和 Co 纳米粒子由于具有丰富的偶极子/界面极化损耗和补充磁损耗, 在调制阻抗匹配和提高电磁波衰减能力方面发挥着重要作用. 所获得的 Co/ Nb_2CT_x /碳气凝胶具有低密度($54.03 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$), 并且在 1.67 mm 的厚度和 10% 质量分数的超低填充含量下实现了优异的反射损耗和宽的有效吸收带宽(分别为 -60.25 dB 和 4 GHz). 雷达散射截面减小值可达 $31.24 \text{ dB}\cdot\text{m}^{-2}$, 表明吸波体能有效降低目标被雷达探测器探测到的概率. 多孔建筑工程学的研究思路为设计具有隔热和阻燃性能的生物质基电磁波吸收材料提供了指导.

(3) $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ MXene 基复合吸波材料.

$\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 是一种新兴的二维 MXenes, 由于

其有趣的层状结构, 成为解决电磁波污染问题的一种有前途的吸波材料. Hu 等^[104] 采用氢氟酸蚀刻和嵌入层脱层相结合的方法合成了一种上升分层 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ MXene(d- $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$). 随后, 通过不同的溶剂热还原途径将球形和花状 Ni 负载在 d- $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 上. 微观形貌表明, MXene 表面丰富的官能团和有限的层间空间可以减小 Ni 的尺寸, 促进弥散. 此外, 花状 Ni 负载 MXene(NM-2) 具有最佳的吸收性能, 其最小反射损耗值为 -50.36 dB (1.4 mm), 对应于 13.28 GHz, 带宽为 3.04 GHz. 同时, 负载 Ni 的 MXene 能够有效吸收 2 mm 厚度内 X 和 Ku 波段(8~18 GHz)的电磁波, 这是由于增强的介电/磁损耗以及 2D/2D 结构的匹配阻抗和多重散射的协同效应. 因此, 新型 Ni/ $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 粉末有望成为一种非常有前途的薄而强大的吸波材料. Ling 等^[105] 报道了微波吸收用三维 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 基微球的可控制备方法. 在充分考虑还原氧化石墨(RGO)和 MXene 性能优点的基础上, 系统研究了碳化温度对制备的 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ /RGO 内部晶体结构和有效微波材料相互作用面的影响. 深入探讨了表观形貌和晶体结构与微波吸收性能之间的构效关系, 并提出了吸波机理. 由于良好的阻抗匹配和较强的微波损耗能力, 在 700 °C 下碳化的 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ /RGO-2(RGO 和 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 质量比为 5:1) 表现出了出色的吸收性能, 在仅有 15% 质量分数的填料负载的情况下, RL_{\min} 超过 -55.1 dB, 对应于 5.7 GHz 的 EAB 和 2.1 mm 的匹配厚度. 这项研究证实了 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 是一种前景广阔的二维微波吸收材料, 为可控制备先进的复合微波吸收体提供了一种新方法. Hu 的研究小组^[106] 通过退火处理获得了不同氧化水平的 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2/\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 复合材料. 通过对多层 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ (m- $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$) 进行退火处理, 获得了不同氧化程度的 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2/\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 复合材料. 将 MoO_3 和 TiO_2 生成的大量非均相界面成功引入二维 m- $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 中, 构建 0D/2D 非均相结构. 同时, MoO_3 和 TiO_2 可以优化 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ MXene 的阻抗匹配, 从而大大提高 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ MXene 的 EAB. 在 300 °C 下处理的 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2/\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ 层状杂化材料 10.18 GHz 时的最小 RL_{\min} 值为 -30.76 dB (2.3 mm), 超宽 EAB 为 8.6 GHz (1.8 mm). 分析表明, 良好的阻抗匹配情况、介质损耗增强以及 0D/2D 结构导致的多重散射和反射是二维 MXene 复合材料的主要电磁干扰机制. Hu 等^[107] 用纯氢氟酸(S3)刻蚀的 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ MXene 无需其他处理或负载磁性材料就可直接制成吸收

体,由于其具有最大的层间空隙而表现出优异的吸波性能。通过对 $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$ 粉末进行化学蚀刻,规划并有效排列了新型二维 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ MXene,并探索了其电磁波吸收特性。用无暇氢氟酸(S3)雕刻的 $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ MXene 显示出出色的吸波性能。此外,最佳 RL_{\min} 值为 -25.39 dB (1.6 mm),对应 17.04 GHz ,EAB 为 3.2 GHz ($14.8 \sim 18 \text{ GHz}$)。这些都归因于良好的阻抗匹配和多种损耗机制,如偶极子极化、传导损耗以及通过高频蚀刻处理的层状结构的多重散射和反射。

2.3.2 高熵 MAX 相碳化物基复合吸波材料

三元过渡金属碳化物/氮化物 MAX 相具有层状结构和优异的传导损耗能力。然而,阻抗匹配不良和单一极化损耗类型严重阻碍了它们对微波吸收性能的改善。高熵工程有望成为同时解决上述问题的有效策略。Qiao 的研究团队^[108]采用新提出的两步固相反应法制备了一种新型的高熵 MAX 相 $(\text{Mo}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})_3\text{AlC}_2$ 粉体。氧化实验表明,在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右分别形成了 $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 和金红石型 TiO_2 的氧化产物。此外,还考察了 $(\text{Mo}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})_3\text{AlC}_2$ 粉末及其在不同温度氧化后的介电和电磁波吸收性能。结果表明,合成的 $(\text{Mo}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})_3\text{AlC}_2$ 粉体具有优异的电磁波吸收性能,其最小反射损耗为 -45.80 dB (厚度为 1.7 mm),最大有效吸收带宽为 3.6 GHz (厚度为 1.5 mm)。在 $400 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 氧化后,由于电导率损失和极化损失的耦合作用, $(\text{Mo}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})_3\text{AlC}_2$ 粉体在一定频率范围内仍能保持良好的电磁波吸收性能。结果表明,合成的 $(\text{Mo}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})_3\text{AlC}_2$ 粉体具有优异的电磁波吸收性能,最小 RL 为 -45.80 dB (厚度为 1.7 mm),最大 EAB 为 3.6 GHz (厚度为 1.5 mm)。在 $400 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 氧化后, $(\text{Mo}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})_3\text{AlC}_2$ 粉末在一定频率范围内仍能保持良好的电磁波吸收性能。Shen 等^[109]成功合成了一系列具有 Ti_2AlC 结构的低、中、高熵 MAX 相,并对它们的结构、组成和形貌进行了全面表征。高熵 MAX 相 $(\text{Ti}_{1/5}\text{Zr}_{1/5}\text{V}_{1/5}\text{Nb}_{1/5}\text{Ta}_{1/5})_2\text{AlC}$ 具有优异的微波吸收性能,在 11.92 GHz 频率(厚度为 2.4 mm)下的最佳最小反射损耗为 -47 dB ,在 8.48 和 12.4 GHz 频率(厚度为 2.78 mm)之间的最佳有效吸收带宽为 3.92 GHz 。如此优异的微波吸收性能归功于高熵工程,它不仅通过调节介电常数优化了阻抗匹配,还引入了更多的极化损耗类型和数量。这项工作揭示了高熵工程不仅是提高 MAX 相微波吸收性能的可行方法,也是在单相系统中通过成分设

计定制阻抗匹配和损耗能力平衡的有效策略。Chen 等^[110]通过多元素 $(\text{Ti}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Ta}_{1/3})_2\text{AlC}$ 和 $(\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})_2\text{AlC}$ MAX 相与路易斯酸盐(FeCl_2)的同构取代反应,成功合成了两种新的多元素磁性 MAX 相。 $(\text{Ti}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Ta}_{1/3})_2\text{FeC}$ 和 $(\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})_2\text{FeC}$,其中 Fe 原子取代了 A 位上的 Al 原子。 $(\text{Ti}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Ta}_{1/3})_2\text{FeC}$ 和 $(\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})_2\text{FeC}$ 表现出铁磁性,居里温度(T_c)分别为 302 和 235 K 。在这些多主 MAX 相中实现了包括介电损耗和磁损耗在内的双重电磁吸收机制。厚度为 3 mm 的 $(\text{Ti}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Ta}_{1/3})_2\text{FeC}$ 在 6.56 GHz 时的最小反射损耗为 -44.4 dB ,有效带宽为 2.48 GHz 。此外,磁性 MAX 相的电磁波吸收特性表明,除了介电损耗外,磁损耗也起着重要作用。这项研究表明,通过同时调节介电损耗和磁损耗,开发出具有良好电磁波吸收性能的 MAX 相,是一种很有前途的成分设计策略。

Luo 等^[111]提出了一种熵驱动方法,即从不规则晶粒(低熵)到片状结构(高熵)的过渡,来调节 MAX 相的形态。理论计算表明,形态演变可归因于 (1100) 面和 (0001) 面之间能量差的扩大。丰富的结构缺陷和优化的形貌产生了显著的偶极极化、界面极化、多重反射和散射,这些都增强了 $(\text{V}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Mo}_{0.25})_2\text{GaC}$ 的电磁波吸收性能。具体来说,其在 12.13 GHz 时的最小反射损耗可达 -47.12 dB ,最佳有效吸收带宽为 4.56 GHz (2.03 mm)。同时, $(\text{V}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Mo}_{0.25})_2\text{GaC}$ 还具有明显的隔热性能,在恶劣的工作环境中具有良好的可靠性。这项工作为设计和调节高熵 MAX 相的形态提供了一种新方法,也为阐明熵与电磁波吸收性能之间的关系提供了机会。

3 总结与展望

综上所述,文章从电磁波吸收材料的工作原理出发,对共价型碳化物基复合材料、间充型碳化物基复合材料、MXene 基复合材料、高熵 MAX 相碳化物基复合材料等的国内外对吸波材料的研究和进展进行了综述。根据这些报告,与碳化物相结合确实是显著增强电磁波吸收的良好途径,因为碳化物基复合材料组分之间的协同作用可以产生丰富的电磁波损耗机制并改善阻抗匹配。迄今为止,应用最广泛的碳化物包括 SiC 、 Mo_2C 和 MXene 等。

不同类型的材料有各自的优势,也有各自的局限性,吸波材料所选用的材料应当是不仅仅局限于某一种或者某一类别的物质,而是不同类别

不同维度的材料相互复合而形成的综合性能优异的吸波材料。正如本文在正文中所介绍的, 碳化物基复合材料在过去十年中取得了显著的发展, 但在电磁吸收方面的改进仍远远落后于实际应用的要求。大多数复合材料通常在一两个方面具有一定优势, 很少有复合材料能同时具备吸收体厚度小、密度低、响应频率宽、吸收能力强等所有特点。这种情况表明, 碳化物基复合材料的成分和微结构设计仍面临一些挑战。首先, 碳化物基复合材料的成分优化在很大程度上依赖于测试结果的反馈, 而这一过程不仅耗时, 还会因人为和仪器误差导致与最佳成分存在一定偏差。其次, 碳化物基复合材料的电磁特性是成分和微结构联动效应的结果, 但迄今为止还没有一种可用的方法来定量区分各因素的贡献, 这在一定程度上阻碍了高性能电磁波吸收材料的设计。第三, 已报道的碳化物基复合材料的微观结构设计大多是在微米/纳米尺度上进行的。虽然各种独特的微结构能在一定程度上增强入射电磁波的能量衰减, 但其效果远不及宏观三维结构元表面设计所产生的效果。第四, 碳化物基复合材料的潜在优势之一是其优异的环境耐受性, 而目前大多数复合材料更注重其电磁吸收性能, 并未充分发挥其各自的特性。例如碳材料具有良好的介电损耗能力, 但在有氧存在的高温条件下会被烧毁; 相比之下, 碳化物一般以在高温条件下具有良好的稳定性而闻名, 但其介电损耗能力相对较弱。因此, 同时具有良好热稳定性和介电损耗能力的复合材料是非常理想的。

参 考 文 献

- [1] Lv H L, Yang Z H, Pan H G, et al. Electromagnetic absorption materials: Current progress and new frontiers. *Prog Mater Sci*, 2022, 127: 100946
- [2] Zhang Y L, Ruan K P, Zhou K, et al. Controlled distributed $Ti_3C_2T_x$ hollow microspheres on thermally conductive polyimide composite films for excellent electromagnetic interference shielding. *Adv Mater*, 2023, 35(16): 2211642
- [3] Wu Y, Chen L, Han Y X, et al. Hierarchical construction of CNT networks in aramid papers for high-efficiency microwave absorption. *Nano Res*, 2023, 16(5): 7801
- [4] Jalali A, Zhang R Y, Rahmati R, et al. Recent progress and perspective in additive manufacturing of EMI shielding functional polymer nanocomposites. *Nano Res*, 2023, 16(1): 1
- [5] Zhang Y, Kong J, Gu J. New generation electromagnetic materials: Harvesting instead of dissipation solo. *Sci Bull (Beijing)*, 2022, 67(14): 1413
- [6] Zhao J, Wei Y, Zhang Y, et al. 3D flower-like hollow CuS@PANI microspheres with superb X-band electromagnetic wave absorption. *J Mater Sci Technol*, 2022, 126: 141
- [7] Gao S T, Zhang Y C, Zhang X Z, et al. Synthesis of hollow $ZnFe_2O_4$ /residual carbon from coal gasification fine slag composites for multiband electromagnetic wave absorption. *J Alloys Compd*, 2023, 952: 170016
- [8] Gao S T, Zhang Y C, He J, et al. Coal gasification fine slag residual carbon decorated with hollow-spherical Fe_3O_4 nanoparticles for microwave absorption. *Ceram Int*, 2023, 49(11): 17554
- [9] Lv H L, Yao Y X, Li S C, et al. Staggered circular nanoporous graphene converts electromagnetic waves into electricity. *Nat Commun*, 2023, 14: 1982
- [10] Pan Y L, Zhu Q Q, Zhu J H, et al. Macroscopic electromagnetic synergy network-enhanced N-doped Ni/C gigahertz microwave absorber with regulable microtopography. *Nano Res*, 2023, 16(7): 10666
- [11] Jiang X N, Chen S, Zhang X R, et al. Carbon-doped flower-like Bi_2WO_6 decorated carbon nanosphere nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic degradation of tetracycline. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2023, 6(1): 47
- [12] Pang H, Duan Y, Huang L, et al. Research advances in composition, structure and mechanisms of microwave absorbing materials. *Compos Part B Eng*, 2021, 224: 109173
- [13] Yang J M, Chen Y J, Yan X, et al. Construction of *in situ* grid conductor skeleton and magnet core in biodegradable poly (butylene adipate-co-terephthalate) for efficient electromagnetic interference shielding and low reflection. *Compos Sci Technol*, 2023, 240: 110093
- [14] Cao X L, Jia Z R, Hu D Q, et al. Synergistic construction of three-dimensional conductive network and double heterointerface polarization via magnetic FeNi for broadband microwave absorption. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2022, 5(2): 1030
- [15] Qin M, Zhang L, Zhao X, et al. Defect induced polarization loss in multi-shelled spinel hollow spheres for electromagnetic wave absorption application. *Adv Sci (Weinh)*, 2021, 8(8): 2004640
- [16] Xu C Y, Wang L, Li X, et al. Hierarchical magnetic network constructed by CoFe nanoparticles suspended within “tubes on rods” matrix toward enhanced microwave absorption. *Nano Micro Lett*, 2021, 13(1): 47
- [17] Zhao J, Gu Z, Zhang Q G. Stacking MoS₂ flower-like microspheres on pomelo peels-derived porous carbon nanosheets for high-efficient X-band electromagnetic wave absorption. *Nano Res*, 2024, 17(3): 1607
- [18] Li C P, Li D, Zhang L, et al. Boosted microwave absorption performance of transition metal doped TiN fibers at elevated temperature. *Nano Res*, 2023, 16(2): 3570
- [19] Jiang Z Y, Gao Y J, Pan Z H, et al. Pomegranate-like ATO/SiO₂ microspheres for efficient microwave absorption in wide

- temperature spectrum. *J Mater Sci Technol*, 2024, 174: 195
- [20] Pang X, Geng H, Dong S, et al. Medium-entropy-alloy FeCoNi enables lithium-sulfur batteries with superb low-temperature performance. *Small*, 2023, 19(5): e2205525
- [21] Ren L G, Wang Y Q, Zhang X, et al. Efficient microwave absorption achieved through *in situ* construction of core-shell CoFe₂O₄@mesoporous carbon hollow spheres. *Int J Miner Metall Mater*, 2023, 30(3): 504
- [22] Zhang H X, Sun K G, Sun K K, et al. Core–shell Ni₃Sn₂@C particles anchored on 3D N-doped porous carbon skeleton for modulated electromagnetic wave absorption. *J Mater Sci Technol*, 2023, 158: 242
- [23] Wang J E, Song T L, Ming W, et al. High MXene loading, nacre-inspired MXene/ANF electromagnetic interference shielding composite films with ultralong strain-to-failure and excellent Joule heating performance. *Nano Res*, 2024, 17(3): 2061
- [24] Wang C, Liu Y, Jia Z, et al. Multicomponent nanoparticles synergistic one-dimensional nanofibers as heterostructure absorbers for tunable and efficient microwave absorption. *Nanomicro Lett*, 2022, 15(1): 13
- [25] Zhang Y L, Ruan K P, Guo Y Q, et al. Recent advances of MXenes-based optical functional materials. *Adv Photonics Res*, 2023, 4(12): 2300224
- [26] Hou Z L, Du K R, Zhang Y Q, et al. Nanoarchitectonics of MnO₂ nanotubes as sea urchin-like aggregates for dielectric response and microwave absorption with a wide concentration domain. *Nano Res*, 2023, 16(2): 2604
- [27] Wang L, Yu X F, Li X, et al. MOF-derived yolk-shell Ni@C@ZnO Schottky contact structure for enhanced microwave absorption. *Chem Eng J*, 2020, 383: 123099
- [28] Zhou J X, Jia Z R, Zhang Y, et al. Construction of 3D conductive network by flower-like V₂O₃ synergy with magnetic NiCo for superior electromagnetic wave absorption performance. *Mater Today Phys*, 2022, 29: 100902
- [29] Liu X, Cao K Y, Chen Y Z, et al. Shape-dependent magnetic and microwave absorption properties of iron oxide nanocrystals. *Mater Chem Phys*, 2017, 192: 339
- [30] Liu P Z, Gao T D, He W J, et al. Electrospinning of hierarchical carbon fibers with multi-dimensional magnetic configurations toward prominent microwave absorption. *Carbon*, 2023, 202: 244
- [31] Yang B, Fang J, Xu C, et al. One-dimensional magnetic FeCoNi alloy toward low-frequency electromagnetic wave absorption. *Nanomicro Lett*, 2022, 14(1): 170
- [32] Qin M, Zhang L M, Zhao X R, et al. Lightweight Ni foam-based ultra-broadband electromagnetic wave absorber. *Adv Funct Materials*, 2021, 31(30): 2103436
- [33] Cheng J Y, Zhang H B, Ning M Q, et al. Emerging materials and designs for low- and multi-band electromagnetic wave absorbers: The search for dielectric and magnetic synergy? *Adv Funct Materials*, 2022, 32(23): 2200123
- [34] Zhang S J, Pei Y X, Zhao Z W, et al. Simultaneous manipulation of polarization relaxation and conductivity toward self-repairing reduced graphene oxide based ternary hybrids for efficient electromagnetic wave absorption. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 630: 453
- [35] Wang J, Jia Z, Liu X, et al. Construction of 1D heterostructure NiCo@C/ZnO nanorod with enhanced microwave absorption. *Nanomicro Lett*, 2021, 13(1): 175
- [36] Jin C, Wu Z, Zhang R, et al. 1D electromagnetic-gradient hierarchical carbon microtube via coaxial electrospinning design for enhanced microwave absorption. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(13): 15939
- [37] Dou Y, Zhang W, Kaiser A. Electrospinning of metal-organic frameworks for energy and environmental applications. *Adv Sci (Weinh)*, 2020, 7(3): 1902590
- [38] Shi S S, Li Z, Shen L Y, et al. Electrospun free-standing FeP@NPC film for flexible sodium ion batteries with remarkable cycling stability. *Energy Storage Mater*, 2020, 29: 78
- [39] Bai Q, Shen F C, Li S L, et al. Cobalt@Nitrogen-doped porous carbon fiber derived from the electrospun fiber of bimetal–organic framework for highly active oxygen reduction. *Small Meth*, 2018, 2(12): 1800049
- [40] Rutledge G C, Fridrikh S V. Formation of fibers by electrospinning. *Adv Drug Deliv Rev*, 2007, 59(14): 1384
- [41] Liu Q, Zhu J H, Zhang L W, et al. Recent advances in energy materials by electrospinning. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 81: 1825
- [42] Xu C, Wu F, Duan L, et al. Dual-interfacial polarization enhancement to design tunable microwave absorption nanofibers of SiC@C@PPy. *ACS Appl Electron Mater*, 2020, 2: 1505
- [43] Feng J, Zong Y, Sun Y, et al. Optimization of porous FeNi₃/N-GN composites with superior microwave absorption performance. *Chem Eng J*, 2018, 345: 441
- [44] Wang J Q, Liu L, Jiao S L, et al. Hierarchical carbon Fiber@MXene@MoS₂ core-sheath synergistic microstructure for tunable and efficient microwave absorption. *Adv Funct Materials*, 2020, 30(45): 2002595
- [45] Peng R F, Zhang S, Yao Y Y, et al. MOFs meet electrospinning: New opportunities for water treatment. *Chem Eng J*, 2023, 453: 139669
- [46] Lei H, Ma L, Wan Q X, et al. Porous carbon nanofibers confined NiFe alloy nanoparticles as efficient bifunctional electrocatalysts for Zn-air batteries. *Nano Energy*, 2022, 104: 107941
- [47] Hu J P, Qin Y Z, Sun H, et al. Combining multivariate electrospinning with surface MOF functionalization to construct tunable active sites toward trifunctional electrocatalysis. *Small*, 2022, 18: 2106260
- [48] Gao M, Zeng L W, Nie J, et al. Polymer–metal–organic

- framework core–shell framework nanofibers *via* electrospinning and their gas adsorption activities. *RSC Adv*, 2016, 6(9): 7078
- [49] Zeng Y X, Sun P X, Pei Z H, et al. Nitrogen-doped carbon fibers embedded with zincophilic Cu nanoboxes for stable Zn-metal anodes. *Adv Mater*, 2022, 34(18): e2200342
- [50] Wang X H, Huang F F, Rong F, et al. Unique MOF-derived hierarchical MnO₂ nanotubes@NiCo–LDH/CoS₂ nanocage materials as high performance supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2019, 7(19): 12018
- [51] Zhu F F, Liu W J, Liu Y, et al. Construction of porous interface on CNTs@NiCo–LDH core-shell nanotube arrays for supercapacitor applications. *Chem Eng J*, 2020, 383: 123150
- [52] Zhang Z W, Cai Z H, Wang Z Y, et al. A review on metal-organic framework-derived porous carbon-based novel microwave absorption materials. *Nanomicro Lett*, 2021, 13(1): 56
- [53] Hu S C, Zhou Y M, He M, et al. Hollow Ni–Co layered double hydroxides-derived NiCo-alloy@g-C₃N₄ microtubule with high-performance microwave absorption. *Mater Lett*, 2018, 231: 171
- [54] Liu J K, Jia Z R, Zhou W H, et al. Self-assembled MoS₂/magnetic ferrite CuFe₂O₄ nanocomposite for high-efficiency microwave absorption. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132253
- [55] Zhang S, Jia Z R, Zhang Y, et al. Electrospun Fe_{0.64}Ni_{0.36}/MXene/CNFs nanofibrous membranes with multicomponent heterostructures as flexible electromagnetic wave absorbers. *Nano Res*, 2023, 16(2): 3395
- [56] Liu J K, Jia Z R, Dong Y H, et al. Structural engineering and compositional manipulation for high-efficiency electromagnetic microwave absorption. *Mater Today Phys*, 2022, 27: 100801
- [57] Liu Y, Liu X H, E X, et al. Electrospun. Synthesis of Mn_xO_y@C hybrid composites for optimal electromagnetic wave absorption capacity and wideband absorption. *J Mater Sci Technol*, 2022, 103: 157
- [58] Sun C H, Li Q Y, Jia Z R, et al. Hierarchically flower-like structure assembled with porous nanosheet-supported MXene for ultrathin electromagnetic wave absorption. *Chem Eng J*, 2023, 454: 140277
- [59] Hou T Q, Jia Z R, Wang B B, et al. Metal-organic framework-derived NiSe₂–CoSe₂@C/Ti₃C₂T_x composites as electromagnetic wave absorbers. *Chem Eng J*, 2021, 422: 130079
- [60] Zardkhoshou A M, Ameri B, Davarani S S H. Fabrication of hollow MnFe₂O₄ nanocubes assembled by CoS₂ nanosheets for hybrid supercapacitors. *Chem Eng J*, 2022, 435: 135170
- [61] Nai J W, Lu Y, Yu L, et al. Formation of Ni–Fe mixed diselenide nanocages as a superior oxygen evolution electrocatalyst. *Adv Mater*, 2017, 29(41): 1703870
- [62] Xu H W, Liu B, Liu J Y, et al. Revealing the surface structure–performance relationship of interface-engineered NiFe alloys for oxygen evolution reaction. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 622: 986
- [63] Wei Y, Zhang L, Gong C H, et al. Fabrication of TiN/Carbon nanofibers by electrospinning and their electromagnetic wave absorption properties. *J Alloys Compd*, 2018, 735: 1488
- [64] Zuo X D, Xu P, Zhang C Y, et al. Porous magnetic carbon nanofibers (P-CNF/Fe) for low-frequency electromagnetic wave absorption synthesized by electrospinning. *Ceram Int*, 2019, 45(4): 4474
- [65] Su Z Q, Li J F, Li Q, et al. Chain conformation, crystallization behavior, electrical and mechanical properties of electrospun polymer-carbon nanotube hybrid nanofibers with different orientations. *Carbon*, 2012, 50: 5605
- [66] Feng X T, Jiao Q Z, Chen W X, et al. Cactus-like NiCo₂S₄@NiFe LDH hollow spheres as an effective oxygen bifunctional electrocatalyst in alkaline solution. *Appl Catal B Environ*, 2021, 286: 119869
- [67] Zhang B X, Prikhna T, Hu C P, et al. Graphene-layer-coated boron carbide nanosheets with efficient electromagnetic wave absorption. *Appl Surf Sci*, 2021, 560: 150027
- [68] Ding D H, Bai B, Xiao G Q, et al. Molten-salt-assisted combustion synthesis of B₄C powders: Synthesis mechanism and dielectric and electromagnetic wave absorbing properties. *Ceram Int*, 2021, 47(13): 18708
- [69] Gong Y B, Yang Z G, Wei X G, et al. Synthesis and electromagnetic wave absorbing properties of high-entropy metal diboride–silicon carbide composite powders. *J Mater Sci*, 2022, 57(20): 9218
- [70] Wang B B, Fu Q G, Song Q, et al. In situ growth of B₄C nanowires on activated carbon felt to improve microwave absorption performance. *Appl Phys Lett*, 2020, 116(20): 203101
- [71] Tan Y Q, Luo H, Zhang H B, et al. Lightweight graphene nanoplatelet/boron carbide composite with high EMI shielding effectiveness. *AIP Adv*, 2016, 6(3): 035208
- [72] Wu Q, Gao H J, Zhang Y D, et al. Microwave absorption and mechanical properties of cross-scale SiC composites. *Compos Part B Eng*, 2018, 155: 83
- [73] Deng W B, Li T H, Li H, et al. In situ construction of hierarchical core–shell SiC_{nws}@SiO₂–carbon foam hybrid composites with enhanced polarization loss for highly efficient electromagnetic wave absorption. *Carbon*, 2023, 202: 103
- [74] Zhao Y J, Zhang Y N, Yang C R, et al. Ultralight and flexible SiC nanoparticle-decorated carbon nanofiber mats for broad-band microwave absorption. *Carbon*, 2021, 171: 474
- [75] Wang Z, Liu J X, Hao H Q, et al. Microwave absorption enhancement by SiC nanowire aerogels through heat treatment-based oxidation modulation. *Carbon*, 2024, 217: 118622
- [76] Wang P, Cheng L F, Zhang L T. One-dimensional carbon/SiC nanocomposites with tunable dielectric and broadband electromagnetic wave absorption properties. *Carbon*, 2017, 125:

- 207
- [77] Yuan M Y, Lv H L, Cheng H W, et al. Atomic and electronic reconstruction in defective 0D molybdenum carbide heterostructure for regulating lower-frequency microwaves. *Adv Funct Materials*, 2023, 33(33): 2302003
- [78] Wang Y H, Li X D, Han X J, et al. Ternary Mo₂C/Co/C composites with enhanced electromagnetic waves absorption. *Chem Eng J*, 2020, 387: 124159
- [79] Wang Y H, Han X J, Xu P, et al. Synthesis of pomegranate-like Mo₂C@C nanospheres for highly efficient microwave absorption. *Chem Eng J*, 2019, 372: 312
- [80] Zhao T B, Jia Z R, Zhang Y, et al. Multiphase molybdenum carbide doped carbon hollow sphere engineering: The superiority of unique double-shell structure in microwave absorption. *Small*, 2023, 19(6): e2206323
- [81] Qian X, Zhang Y H, Wu Z C, et al. Multi-path electron transfer in 1D double-shelled Sn@Mo₂C/C tubes with enhanced dielectric loss for boosting microwave absorption performance. *Small*, 2021, 17(30): 2100283
- [82] Qi G Y, Liu Y, Chen L L, et al. Lightweight Fe₃C@Fe/C nanocomposites derived from wasted cornstalks with high-efficiency microwave absorption and ultrathin thickness. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2021, 4(4): 1226
- [83] Zhang Z D, Li Z H, Zhao Y H, et al. Dielectric enhancement effect in biomorphic porous carbon-based iron@iron carbide ‘meta-powder’ for light-weight microwave absorption material design. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2022, 5(4): 3176
- [84] Fang G, He T A, Hu X X, et al. Bionic octopus structure Inspired Stress-Driven reconfigurable microwave absorption and multifunctional compatibility in infrared stealth and De-icing. *Chem Eng J*, 2023, 467: 143266
- [85] Liu M Y, Huang L X, Duan Y P, et al. Heating induced self-assemble pomegranate-like Fe₃C@Graphite magnetic microspheres on amorphous carbon for high-performance microwave absorption. *Compos Part B Eng*, 2023, 260: 110767
- [86] Sun Y, Wang Y J, Ma H J, et al. Fe₃C nanocrystals encapsulated in N-doped carbon nanofibers as high-efficient microwave absorbers with superior oxidation/corrosion resistance. *Carbon*, 2021, 178: 515
- [87] Wang S S, Li J J, Sun X X, et al. Microwave absorption enhancement via graphene sheet-guided preparation of flake-like titanium carbide. *J Appl Phys*, 2021, 130(22): 224301
- [88] Yu J Y, Su R, Yu J H, et al. Regulation of dielectric loss by different exposed crystal facets in graphite-coated titanium carbide nanocomposites. *Ceram Int*, 2020, 46(11): 18339
- [89] Yang H B, Dai J J, Liu X, et al. Layered PVB/Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁/Ti₃C₂ MXene composite: Enhanced electromagnetic wave absorption properties with high impedance match in a wide frequency range. *Mater Chem Phys*, 2017, 200: 179
- [90] Yuan X Y, Huang S Y, Li B, et al. Tunable microwave absorption band via rational design of C@TiC nanospheres. *Ceram Int*, 2022, 48(11): 15576
- [91] Liu Y, Li Y Y, Luo F, et al. Mechanical, dielectric and microwave absorption properties of TiC/cordierite composite ceramics. *J Mater Sci Mater Electron*, 2017, 28(16): 12115
- [92] Zhang Q, Ye F, Duan W Y, et al. Dielectric and microwave absorption properties of polymer-derived TiC/SiC/SiOC multiphase ceramics in X band. *Int J Appl Ceram Technol*, 2022, 19(3): 1185
- [93] Zhou Y L, Muhammad J, Zhou T H, et al. Incorporation of magnetic component to construct (TiC/Ni)@C ternary composite with heterogeneous interface for enhanced microwave absorption. *J Alloys Compd*, 2019, 778: 779
- [94] Zhou C L, Wang X X, Luo H, et al. Interfacial design of sandwich-like CoFe@Ti₃C₂T_x composites as high efficient microwave absorption materials. *Appl Surf Sci*, 2019, 494: 540
- [95] Guo Y, Wang D D, Bai T T, et al. Electrostatic self-assembled NiFe₂O₄/Ti₃C₂T_x MXene nanocomposites for efficient electromagnetic wave absorption at ultralow loading level. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2021, 4(3): 602
- [96] Hou Y Z, Liu K R, Chen J S, et al. Bimetallic MOFs/MXene derived CoNi@C@Ti₃C₂T_x/TiO₂ nanocomposites for high-efficiency electromagnetic wave absorption. *Carbon*, 2024, 216: 118587
- [97] Wu T, Ren F, Guo Z Z, et al. Bayberry-like bimetallic CoNi-MOF-74 derivatives/MXene hybrids with abundant heterointerfaces toward high-efficiency electromagnetic wave absorption. *J Alloys Compd*, 2024, 976: 172984
- [98] Guo Z Z, Luo P E, Zong Z, et al. Construction of CoFe₂O₄/MXene hybrids with plentiful heterointerfaces for high-performance electromagnetic wave absorption through dielectric-magnetic cooperation strategy. *Mater Today Phys*, 2023, 38: 101277
- [99] Bao Y, Guo S, Li Y, et al. Lightweight honeycomb rGO/Ti₃C₂T_x MXene aerogel without magnetic metals toward efficient electromagnetic wave absorption performance. *ACS Appl Electron Mater*, 2023, 5(1): 227
- [100] Su J B, Zhao X L, Zhou W C, et al. Fe₂O₃-decoration and multilayer structure design of Ti₃C₂ MXene materials toward strong and broadband absorption of electromagnetic waves in the X-band region. *J Mater Sci Mater Electron*, 2021, 32(21): 25919
- [101] Song S W, Liu J Q, Zhou C L, et al. Nb₂O₅/Nb₂CT_x composites with different morphologies through oxidation of Nb₂CT_x MXene for high-performance microwave absorption. *J Alloys Compd*, 2020, 843: 155713
- [102] Jin Z Y, Fang Y F, Wang X X, et al. Ultra-efficient electromagnetic wave absorption with ethanol-thermally treated two-dimensional Nb₂CT_x nanosheets. *J Colloid Interface Sci*,

- 2019, 537: 306
- [103] Cui C, Geng L, Jiang S, et al. Architecture design of a bamboo cellulose/Nb₂CT_x MXene/ZIF-67-derived lightweight Co/Nb₂CT_x/carbon aerogel for highly efficient electromagnetic wave absorption, thermal insulation, and flame retardant. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62(21): 8297
- [104] Hu F Y, Wang X H, Bao S, et al. Tailoring electromagnetic responses of delaminated Mo₂TiC₂T_x MXene through the decoration of Ni particles of different morphologies. *Chem Eng J*, 2022, 440: 135855
- [105] Ling M Y, Ge F J, Wu F, et al. Effect of crystal transformation on the intrinsic defects and the microwave absorption performance of Mo₂TiC₂T_x/RGO microspheres. *Small*, 2024, 20(9): e2306233
- [106] Hu F Y, Zhang F, Wang X H, et al. Ultrabroad band microwave absorption from hierarchical MoO₃/TiO₂/Mo₂TiC₂T_x hybrids via annealing treatment. *J Adv Ceram*, 2022, 11(9): 1466
- [107] Hu F Y, Wang X H, Niu H H, et al. Synthesis and electromagnetic wave absorption of novel Mo₂TiC₂T_x MXene with diverse etching methods. *J Mater Sci*, 2022, 57(16): 7849
- [108] Qiao L J, Bi J Q, Liang G D, et al. Synthesis and electromagnetic wave absorption performances of a novel (Mo_{0.25}Cr_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25})₃AlC₂ high-entropy MAX phase. *J Mater Sci Technol*, 2023, 137: 112
- [109] Shen J B, Zhang M, Lin S, et al. High-entropy enhanced microwave absorption in MAX phases. *J Appl Phys*, 2023, 133(23): 235101
- [110] Chen L, Li Y B, Zhao B, et al. Multiprincipal element M₂FeC (M = Ti, V, Nb, Ta, Zr) MAX phases with synergistic effect of dielectric and magnetic loss. *Adv Sci*, 2023, 10(10): e2206877
- [111] Luo W, Jiang X, Liu Y, et al. Entropy-driven morphology regulation of MAX phase solid solutions with enhanced microwave absorption and thermal insulation performance. *Small*, 2024, 20(8): 2305453