



MXene及其复合吸波材料的制备与性能研究进展

吴梦 饶磊 张建峰 李月霞 纪子影 应国兵

Research progress in preparation and performance of MXene and its composite absorbing materials

WU Meng, RAO Lei, ZHANG Jianfeng, LI Yuexia, JI Ziyang, YING Guobing

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211018.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铁氧体及其复合吸波材料的研究进展

Research progress of ferrite and its composite absorbing materials

复合材料学报. 2020, 37(11): 2684–2699 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200727.002>

吸波超材料研究进展

Research progress in metamaterial absorber

复合材料学报. 2021, 38(1): 25–35 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200921.004>

MXene基水凝胶复合材料的研究进展

Research progress of MXene-based hydrogel composites

复合材料学报. 2021, 38(7): 2010–2024 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210302.004>

新型碳基磁性复合吸波材料的研究进展

Research progress of new carbon based magnetic composite electromagnetic waveabsorbing materials

复合材料学报. 2020, 37(12): 3004–3016 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200825.002>

石墨烯/酞菁铁复合材料的制备与吸波性能

Preparation and wave absorption properties of graphene/iron phthalocyanine composites

复合材料学报. 2019, 36(1): 39–50 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180524.002>

Ti基MXene及其复合材料在金属离子电池中的进展

Research progress of Ti-based MXene and its composites in metal-ion batteries

复合材料学报. 2020, 37(12): 2984–3003 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200717.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20211018.001

MXene 及其复合吸波材料的制备与性能研究进展



分享本文

吴梦, 饶磊, 张建峰, 李月霞, 纪子影, 应国兵*

(河海大学 力学与材料学院, 南京 211100)

摘要: 信息时代迅猛发展的同时也给人们带来了日益严重的电磁污染问题, 发展先进微波吸收材料不仅可以减少电磁波污染, 也对军事安全有着重要意义。MXene 是一种新型二维材料, 独特的二维结构、丰富且可控的表面官能团、高比表面积、高导电率和低密度等特点使其成为一种理想的高性能微波吸收材料。本文讨论了 MXene 及其复合吸波材料的制备方法, 介绍了和吸波性能密切相关的 MXene 的电磁性能, 然后按照损耗机制对 MXene 及其复合材料的吸波性能进行总结与分析。最后从种类、结构、应用方面对 MXene 及其复合吸波材料的发展方向进行了展望。

关键词: MXene; 吸波; 复合材料; 电损耗; 磁损耗

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)03-0942-14

Research progress in preparation and performance of MXene and its composite absorbing materials

WU Meng, RAO Lei, ZHANG Jianfeng, LI Yuexia, JI Ziyang, YING Guobing*

(College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, China)

Abstract: The problem of electromagnetic pollution is becoming more and more serious with the rapid development of the information age. The development of advanced microwave absorbing materials can not only reduce electromagnetic pollution, but also have important implications for military security. MXene is a new type of two-dimensional material. The unique two-dimensional structure, abundant and controllable surface functional groups, high specific surface area, high conductivity and low density make it an ideal high-performance microwave absorbing material. This paper first discussed the preparation methods of MXene and its composite absorbing composites, then introduced the electromagnetic performance of MXene, which is closely related to the absorbing performance. In addition, MXene and its composite microwave absorbing materials are summarized and analyzed according to the loss mechanism. Finally, the development direction of MXene and its composite absorbing materials is prospected from the aspects of type, structure and application.

Keywords: MXene; wave absorption; composites; electrical loss; magnetic loss

电磁波是伴随着信息技术发展产生的无法避免的新污染源, 对人体、环境、设备等都会产生不良影响^[1], 使用电磁干扰屏蔽和微波吸收材料是应对电磁波污染的主要途径。相比于电磁屏蔽材料, 电磁波吸收材料能减少电磁波在环境中的二次污染, 而且在军事领域有着重要的作用, 如

在现代国防军事中可以利用吸波材料制备的隐身设备躲避敌方雷达检测。传统的吸波材料主要包括磁性材料^[2-4]、聚合物^[5-6]、陶瓷材料^[7-8]、碳基材料^[9-11]、金属粉末^[12]、纳米材料^[13-14]等。随着科技的发展, 传统吸波材料已经很难满足当今“薄、轻、宽、强”的要求, 为此具有高比表面积和质

收稿日期: 2021-07-06; 修回日期: 2021-08-19; 录用日期: 2021-08-27; 网络首发时间: 2021-10-18 17:34:35

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211018.001>

基金项目: 国家自然科学基金(11872171; 51775167)

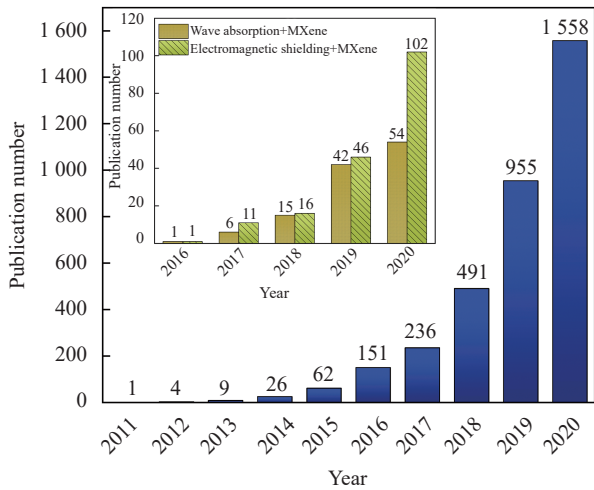
通信作者: 应国兵, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为特种复合材料与力学行为 E-mail: yinggb2010@126.com

引用格式: 吴梦, 饶磊, 张建峰, 等. MXene 及其复合吸波材料的制备与性能研究进展 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(3): 942-955.

WU Meng, RAO Lei, ZHANG Jianfeng, et al. Research progress in preparation and performance of MXene and its composite absorbing materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(3): 942-955(in Chinese).

轻的二维纳米材料成为具有良好应用前景的吸波材料。

MXene 是 2011 年发现的新型二维纳米材料^[15], 从前相 MAX 中刻蚀 A 层制备得到。MAX 可以写作 $M_{n+1}AX_n$, 其中 M 为早期过渡金属元素, A 为第 IIIA、第 IVA 族元素, X 为 C 或 N 或 CN, $n=1、2、3$ 或 4^[15-16]。M—A 之间的键合力小于 M—X 的键合力, 因此采取合适的处理方法去掉 A 层可以得到 M—X 结构^[17]。二维层状结构和丰富的表面官能团 (—F、—O、—OH、—Cl 等)^[18] 使 MXene 被应用于多种领域, 如电池^[19-21]、超级电容器^[22-24]、储氢^[25-26]、吸附^[27-28]、压力传感器^[29-30]、气敏传感器^[31-32]、电磁屏蔽^[33-34] 和吸收^[35] 等领域。MXene 自发现以来受到人们广泛关注, 根据 Web of Science 数据, 2011~2020 年, MXene 相关论文发表数量呈指数上升, 如图 1。



Inside is a summary of the number of MXene papers in the field of wave absorption (left) and electromagnetic shielding (right)

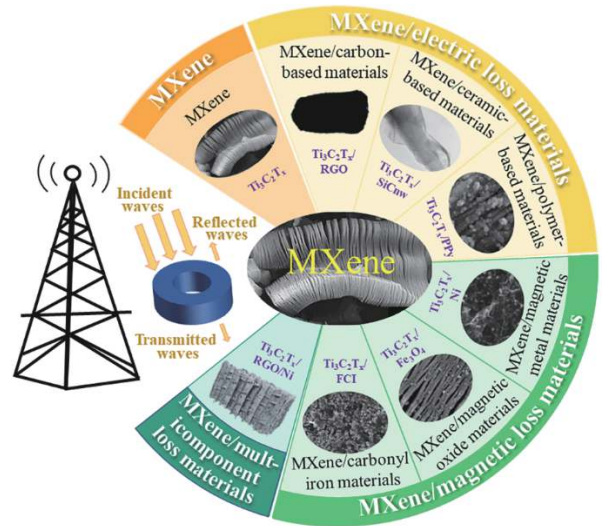
图 1 Web of Science 上发表的 MXene 文章数量总结 (2011-2020)

Fig. 1 Number of MXene papers published on Web of Science (2011-2020)

MXene 在微波吸收方面有着巨大的潜力: (1) MXene 具有数量可控的层状结构, 多层材料层间距可根据制备方法的不同实现灵活调整, 单层和少层材料为构建三维结构提供前提, 层间结构也可实现电磁波在材料之间的多次反射和散射; (2) MXene 的高导电率使其具有较强的介电损耗和极化损耗^[36]; (3) MXene 刻蚀过程中会产生表面缺陷和官能团, 这些缺陷和官能团在电磁场作用下可以产生偶极子, 增加材料的介电损耗能力^[37]; (4) MXene 种类繁多, 现已有 40 多种^[38], 有些种类尤其是“M”为 Cr 和 Mn 的 MXenes 具有磁损

耗潜力。但是, MXene 的高导电性导致界面反射高阻抗匹配差, 为了提高材料的阻抗匹配和电磁衰减能力, 常将 MXene 与其他材料复合以提高微波吸收性能。

本文综述了国内外 MXene 吸波研究进展, 归纳了 MXene 及其复合吸波材料的制备方法, 按照损耗机制将其进行分类, 包括 MXene、MXene/电损耗材料、MXene/磁损耗材料、MXene/多组分损耗材料 (图 2)。最后针对目前研究的不足进行讨论, 并对今后的研究发展方向提出了展望。



RGO—Reduced graphene oxide; SiCnw—SiC nanowire; PPy—Polypyrrole; FCI—Flaky carbonyl iron

图 2 MXene 微波吸收复合材料的分类: MXene、MXene/电损耗材料、MXene/磁损耗材料、MXene/多组分损耗材料

Fig. 2 Classification of MXene microwave absorbing composites: Pure MXene, MXene/electric loss materials, MXene/magnetic loss materials, MXene/multicomponent loss materials

1 MXene 及其复合吸波材料的制备

1.1 MXene 的制备

M—A 之间存在相对 M—X 而言较弱的键合力, A 层原子反应活性相对较高, 采用合适的处理方法可以达到去除 A 层原子而达到保留 M—X 结构的目的 (MAX 和 MXene 的电子结构和 SEM 形貌如图 3)。下面介绍几种目前制备 MXene 常见的方法。

(1) 氢氟酸刻蚀。2011 年 Naguib 等^[15] 将 Ti_3AlC_2 -MAX 相室温下浸泡在质量分数为 50% 的氢氟酸中 2 h, 选择性刻蚀 Al 层, 首次得到了新型二维 $Ti_3C_2T_x$ MXene。HF 刻蚀制备的 MXene 层片清晰、层间距均匀, 但 HF 制备的 MXene 片往往会产生一些孔洞缺陷, 且强腐蚀性酸 HF 对人体和环境都会带来危害。

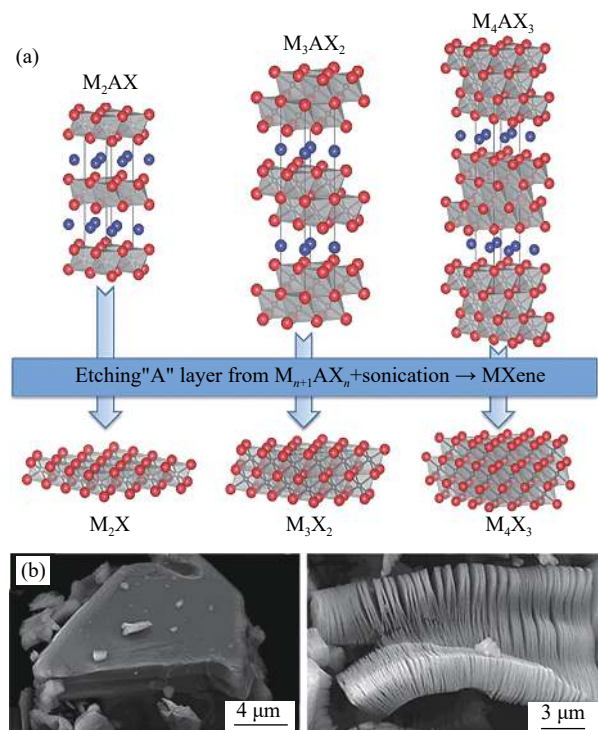


图3 MAX 和对应的 MXene 的电子结构图 (a)^[39] 和 SEM 图 (b)^[40]

Fig. 3 Electronic structure (a)^[39] and SEM images (b) of MAX phase and the corresponding MXene^[40]

(2) 氟盐加盐酸刻蚀。2014 年 Ghidiu 等^[41] 采用 LiF 和 HCl 混合溶液代替 HF 在 40℃ 下对 Ti₃AlC₂ 进行刻蚀, 成功制备了 Ti₃C₂T_x, 然后经过插层和超声得到了高质量、大尺寸的 Ti₃C₂T_x 单层纳米片。该方法采用更加温和的刻蚀剂, 避免了相对危险的 HF 的使用, 为之后 MXene 的制备提供了一种新思路, 同时也是目前广泛应用的方法。类似的方法还有利用 NH₄F^[42]、NaF^[19]、KF^[43] 等氟盐与盐酸混合当作刻蚀剂。

(3) 熔盐刻蚀法。2016 年, Urbankowski 等^[44] 提出一种刻蚀新方法, 即使用熔融氟盐在 550℃ 氟气气氛下从 Ti₄AlN₃ 中剥离出 Al 原子, 制备了二维层状材料 Ti₄N₃T_x, 这也是首次实验合成氮化 MXene。

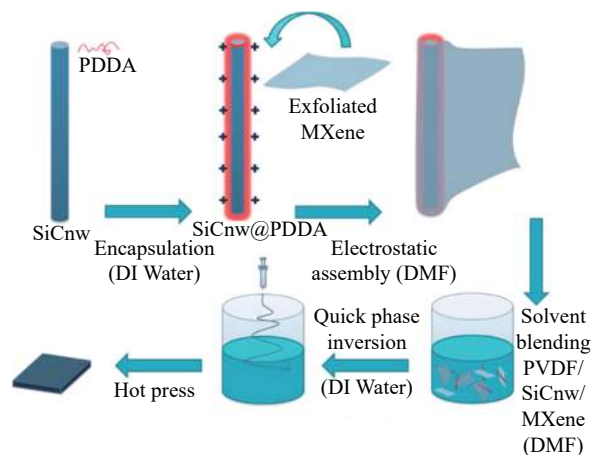
传统方法制备出的 MXene 含有丰富且不可控的官能团, 如—F、—O、—OH、—Cl 等, 为了得到可控官能团, 中科院黄庆小组^[45] 利用 Lewis 酸熔盐刻蚀法制备 Ti₃C₂Cl₂ MXene, 将 Ti₃AlC₂ 与 ZnCl₂ 粉末混合, 在氟气保护下 550℃ 热处理 7 天后再用 HCl 溶液对产物进一步处理 2 h, 最后用去离子水洗涤以去除金属 Zn, 得到了只含 Cl 端的 MXene。此外, 还有 Li 等^[46] 利用水热碱刻蚀方法得到了不含 F 的高纯 Ti₃C₂T_x(T=—O、—OH)。Yang

等^[47] 利用电化学阳极腐蚀的方法溶解 Al 制备出了 Ti₃C₂T_x(T=—O、—OH), 也是一种无氟刻蚀方法。

1.2 MXene 复合吸波材料的制备

1.2.1 静电自组合法

MXene 因—OH 等表面官能团的存在显示负电 (pH 为 7 时 Ti₃C₂T_x 的 Zeta 电位是 -42 mV^[48]), 可以与经过阳离子聚合物 (如聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDPA)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 等) 修饰的材料利用静电自组合法原理进行复合。Li 等^[49] 在制备出的磁性纳米花状 FeCo 中滴加 PDPA 以修饰带正电, 与 MXene 溶液通过静电作用结合再通过真空抽滤辅助成膜, 研究复合材料的吸波性能。Ma 等^[50] 在 SiC 纳米线 (SiCnw) 中加入低浓度的 PDPA 溶液进行搅拌以修饰电荷, 干燥后在 DMF 溶液中分散, 再与带负电的 MXene 一起超声通过静电作用进行自组装, 之后在聚偏二氟乙烯 (PVDF) 中溶液浇筑和热压制备 PVDF/SiCnw/MXene 复合吸波材料 (图 4)。Deng 等^[51] 将经过低浓度 CTAB 修饰的空心 Fe₃O₄ 与 MXene 振荡 20 h, 再通过离心辅助得到复合吸波材料。



PDPA—Poly(diallyl dimethylammonium chloride); DI—Deionized; DMF—N, N-Dimethylformamide; PVDF—Poly(vinylidene fluoride)
图 4 静电自组合法制备聚偏二氟乙烯 (PVDF)/SiCnw/MXene 的示意图^[50]

Fig. 4 Schematic illustrations of the preparation process of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/SiCnw/MXene by electrostatic self-assembly method^[50]

1.2.2 水热或溶剂热法

水热或溶剂热法是将 MXene 与另一种材料的前相经过一次水热或其他溶剂热, 得到的产物均匀, 方法较为简单便利。Hou 等^[52] 将 Co(NO₃)₂、硫代乙酰胺、间苯二酚、多层 MXene 粉末和甲醇在水热反应釜中 180℃ 放置 24 h, 再经过干燥退火得到 Co₉S₈/C/Ti₃C₂T_x 复合材料, 并对比加入不

同量 $Ti_3C_2T_x$ 材料的吸波性能。Liu 等^[53] 将多层 $Ti_3C_2T_x$ 粉末与 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 、硫脲与乙二醇分别搅拌均匀后一起置于水热反应釜中 $180^\circ C$ 反应 12 h, 合成 $CoS@Ti_3C_2T_x$ 复合物(图 5)。Qian 等^[54] 将 ZnO 晶种层提前固定在 $Ti_3C_2T_x$ 表面, 再通过水热法在 $Ti_3C_2T_x$ 表面生长 ZnO 纳米棒, 制备得到了类海胆状的 ZnO-MXene, 以 MXene 纳米片为基底、以表面基团作为复合中心构建了独特的半导体网络。

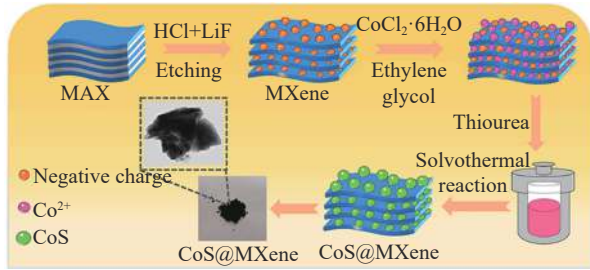


图 5 溶剂热法制备 $CoS@Ti_3C_2T_x$ 的示意图^[53]

Fig. 5 Schematic illustrations of the preparation process of $CoS@Ti_3C_2T_x$ by solvothermal method^[53]

1.2.3 冷冻干燥法

三维多孔结构可以提高材料的电磁波吸收频率宽度, 也可以平衡介电损耗和阻抗匹配, 增强杂化材料的极化损耗, 从而获得优异的微波吸收性能^[55], 冷冻干燥法是制备多孔 MXene 吸波材料最常用的方法。Liang 等^[56] 将一定比例的 MXene、GO(氧化石墨烯)和 Ni 纳米链搅拌后倒入带有铜底板的特氟龙模具中液氮定向冷冻, 然后冷冻干燥 2 天, 构建三维多孔结构, 之后经脲还原和 NH_3 气氛下退火得到多孔 Ni/MXene/RGO(还原氧化石墨烯), 最后在材料外部包裹聚二甲基硅氧烷(PDMS)(图 6(a)), 定向冷冻干燥制备的气凝胶具有超低密度、疏水性、隔热性和不可燃性等优异性能。Wang 等^[57] 将 RGO 和 $Ti_3C_2T_x$ 放置在

$-90^\circ C$ 、10 Pa 条件的冷冻干燥机中形成 $Ti_3C_2T_x@RGO$ 三维多孔复合气凝胶(图 6(b))。Yang 等^[58] 将 $Ti_3C_2T_x$ 加入明胶溶液中搅拌均匀, 再加入甲醛使明胶分子交联, 将混合溶液倒至铝基聚四氟乙烯模具中浸入液氮进行定向冷冻, 再将材料在 $-60^\circ C$ 冷冻干燥 5 天得到轻质多孔复合气凝胶。

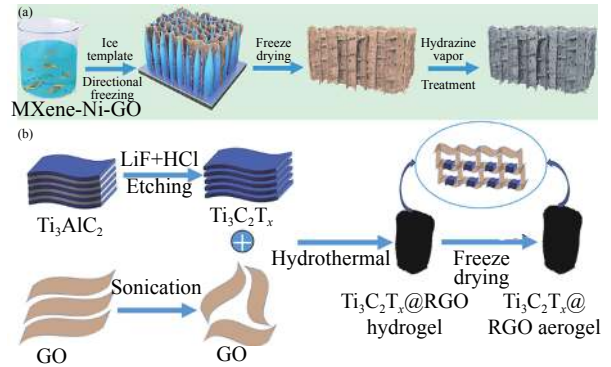
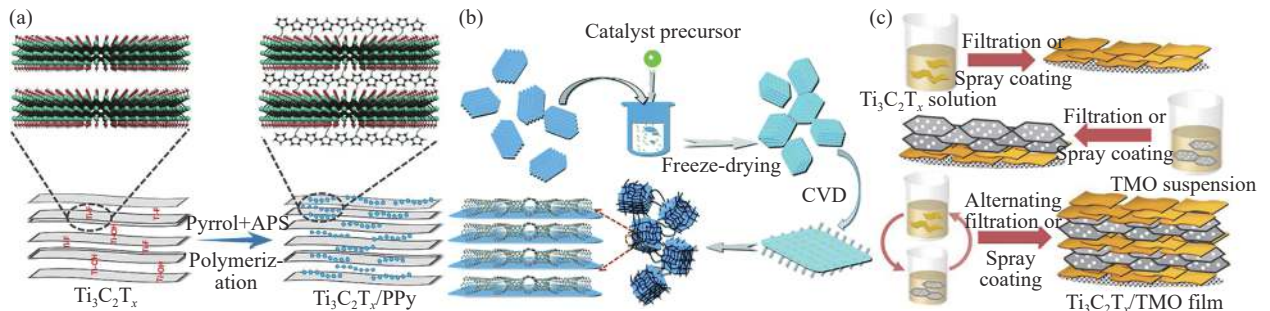


图 6 冷冻干燥法制备 Ni/MXene/RGO 气凝胶(a)^[56] 和 $Ti_3C_2T_x@RGO$ 气凝胶(b)^[57] 的流程示意图

Fig. 6 Schematic illustrations of the preparation process of Ni/MXene/RGO aerogel (a)^[56] and $Ti_3C_2T_x@RGO$ aerogel (b)^[57] by freeze drying method

1.2.4 原位聚合法

导电高聚物的导电性可以在绝缘体、半导体、导体之间变化, 不同电导率的高聚物具有不同的吸波性能和吸收频宽。原位聚合法是将小分子单体、引发剂或者固化剂与 MXene 混合, 小分子会原位聚合形成大分子, 而 MXene 也会均匀分布在其间。Wei 等^[59] 将酸化后的苯胺单体、过硫酸铵(APS)和 MXene 冰浴搅拌 12 h 原位聚合形成了 MXene/聚苯胺(PANI)复合吸波材料。Tong 等^[60] 将 APS 作为引发剂引发聚合吡咯单体, 原位聚合形成了聚吡咯(PPy)/MXene 复合材料(图 7(a)), 表现出优异的微波吸收性能。



APS—Ammonium persulfate; CVD—Chemical vapor deposition; TMO—Transition metal oxide

图 7 原位聚合制备的 $Ti_3C_2T_x/PPy$ (a)^[60]、CVD 法制备的 $Ti_3C_2T_x/CNT$ (b)^[62] 和交替抽滤或喷涂法制备的 $Ti_3C_2T_x/TMO$ (c)^[64] 的工艺流程图

Fig. 7 Schematic illustrations of the preparation process of $Ti_3C_2T_x/PPy$ by in-situ polymerization (a)^[60], $Ti_3C_2T_x/CNT$ by CVD (b)^[62] and $Ti_3C_2T_x/TMO$ (c)^[64] by alternating filtration or spray coating methods

除了上述四种制备方法, MXene 微波吸收复合材料常见的制备方法还有简单搅拌^[61]、化学气相沉积法^[62](图 7(b))、静电纺丝^[63]、交替抽滤/喷涂^[64](图 7(c))等。

2 MXene 的电磁性能

2.1 导电性能

良好的导电性是 MXene 的一大重要特点。MXene 的种类繁多, 不同种类的 MXene 具有不同的导电性能。此外, MXene 的导电率还受到其他因素的影响, 如表面官能团^[65]、层数^[66]、堆叠程度^[67]和环境^[66-68]等。

没有官能团的情况下, 所有的裸 MXene 均具有金属导电性, 而表面功能化后的一些 MXene 将会变为半导体^[69]。根据密度泛函理论, 表面官能团的存在会对 MXene 的费米能级态密度产生强烈影响, 从而影响 MXene 的导电率^[70]。Xiong 等^[71]利用第一性原理对带不同官能团(T=—O、—OH 和—F)的 Sc_2CT_2 进行研究, 发现 $\text{Sc}_2\text{CO}_2\text{-I}$ 是金属, 而当官能团是—OH 或—F, 则是半导体。以 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 为代表的多数 MXenes 具有金属导电性, —O 增加或—F 减少有利于提高 MXene 的导电率^[65]。

2.2 介电性能

MXene 的介电性能通常与导电率有关。刻蚀时间^[72]、刻蚀温度^[73]和退火处理^[74]等也会影响 MXene 的介电性能。Han 等^[74]对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 退火处理后发现, 热处理后的 MXene 由于无定型碳的存在具有高介电常数和电损耗性能。Tong 等^[75]发现刻蚀时间对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的介电性能和吸波性能有着显著影响。相比于刻蚀 0 h, 刻蚀 24 h 的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的介电常数和介电损耗显著提高, 吸波效果也达到最佳。超过 24 h 以后, 由于 Ti 原子的损失和 C 原子的暴露, MXene 的介电性能下降。

适当提高 MXene 的介电性能可以有效改善材料的吸波性能, 但过高的介电常数会导致阻抗失配, 从而降低吸波性能。

2.3 磁性能

理论上, 一些裸 MXenes 被预测为铁磁性, 但实际制备中的 MXene 表面通常携带丰富的官能团而显示非磁性, 在磁场中的磁导率不会随着磁场频率而发生变化^[35, 76]。当“M”是 Cr 或 Mn 时, 此类 MXene 可以表现出磁性^[77-78]。此外, 适当的处理也会影响 MXene 的磁性, Zhang 等^[79]将单层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 H_2 中退火得到了弱顺磁性 MXene。

3 MXene 及其复合材料的吸波性能

3.1 MXene 吸波材料

2016 年, Qing 等^[80]首次研究了 MXene 的微波吸收性能, 文章比较了经过 HF 刻蚀制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和相同含量 Ti_3AlC_2 原相的微波吸收性能, 发现刻蚀后的 MXene 在 12.4~18 GHz 频率范围的反射损耗超 -11 dB, 具有优良的电磁波吸收率, 是一种非常有前途的微波吸收候选材料。同时指出 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 良好的吸波性能是由于其丰富的官能团、表面缺陷和较大的层间距引起的偶极子极化作用产生的介电损耗。石蜡拥有低介电常数和低介电损耗, 通常作为良好的透波剂与待测材料按照一定比例混合来检测材料的吸波性能。Zhang 等^[81]将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和石蜡按照 4:6、5:5、6:4 不同质量比例混合, 发现当质量比为 5:5 时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 显示出良好的阻抗匹配和全 Ku 波段的吸收宽度, 12 GHz 时最小反射损耗值 (Reflection loss, RL) 为 -34.4 dB, 厚度仅为 1.7 mm, 为后续制备 MXene/石蜡测试样比例提供了参考。

MXene 的结构和性能受制备条件的影响很大, 不少文章研究不同制备条件对 MXene 吸波性能的影响。Zhang 等^[73]和 Fan 等^[82]分别研究了 HF 刻蚀不同时间对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层间距和微波吸收性能的影响。Tong 等^[75]以 HF 作为刻蚀剂研究了刻蚀时间对结构、形态、表面终止和介电性能的影响。Cui 等^[83]以 LiF 和 HCl 作为刻蚀剂研究了反应时间、温度和反应物浓度三个因素对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 形貌和介电性能的影响, 发现随着剥离程度的增加, MXene 的多层结构发生变化, 从而进一步影响微波吸收性能。Xu 等^[84]研究了不同溶剂二甲基甲酰胺 (DMF)、乙醇和二甲基亚砜 (DMSO) 对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 吸波性能的影响, 发现在 DMF 溶液中热处理后的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 具有比在乙醇和 DMSO 中更大的层间距和更小的氧化程度, 材料具有更好的电磁波吸收效果。

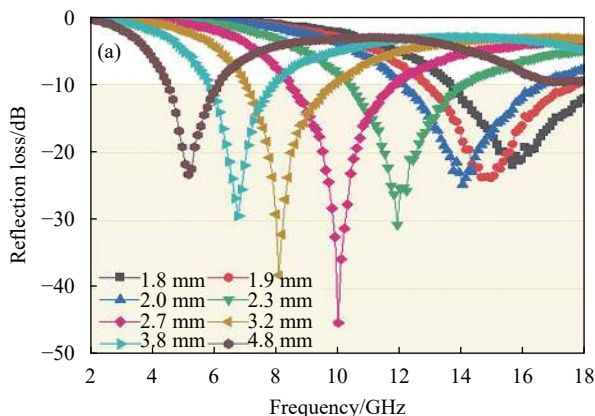
MXene 是一种较易氧化的材料, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 Ti_2CT_x 的常见氧化产物都是 TiO_2 。Li 等^[85]将制备的多层 Ti_2CT_x 粉末在 CO_2 气氛下以不同温度 (500℃、800℃ 和 900℃) 煅烧 1 h 分别制备出了 $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{TiO}_2$ 、 C/TiO_2 和 TiO_2 , 发现 800℃ 得到的退火样品 $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{TiO}_2$ 表现出最佳的微波吸收性能, 证明在 Ti_2CT_x 上嵌入低浓度的 TiO_2 有助于提高 MXene 的吸波性能。Fan 等^[86]也对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进行不同温度 (100℃、200℃、300℃、400℃ 和 500℃) 的煅烧, 并通过密度泛函理论证明, 在测试范围内, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_2$ 杂

化物表现出增强的电磁波吸收性能。Iqbal 等^[87] 2020 年在 *Science* 发表了 Ti_3CNT_x 退火后的微波屏蔽吸收性能研究, 文章对比了 Ti_3CNT_x 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 两种 MXenes 各自在不同退火温度下 (150°C、250°C 和 350°C) 的电磁吸收屏蔽性能, 发现 Ti_3CNT_x 经过退火后表现出异常优异的微波吸收性能, 原因是退火后 Ti_3CNT_x 的电导率、空隙率和偶极极化率的显著增加所致, 此外, Ti_3CNT_x 在 350°C 退火温度下还生成了 TiO_2 , 其退火后的表面剩余官能团和 TiO_2 会产生偶极极化损耗来进一步增加电磁波的吸收。

MXene 的导电性提供了高介电损耗, 片层结构能使电磁波在层间进行多次反射, 表面缺陷和官能团增加了介电损耗, 因此 MXene 是一种有前途的微波吸收材料。但是高导电性和介电性能使其更倾向于反射电磁波而不是吸收。研究人员为了提高纯 MXene 的阻抗匹配, 通常会对 MXene 进行氧化或调整制备工艺, 然而效果依旧十分有限。为了得到优异的吸波材料, 引入其他电/磁损耗材料才是 MXene 吸波材料的发展方向。

3.2 MXene/电损耗吸波材料

按照损耗类型不同, 微波吸收材料可以分为电损耗型和磁损耗型。研究发现 MXene 本身的吸波是以介电损耗为主的^[88], 但是 MXene 过高的电导率和介电常数会导致电磁波界面发射高、阻抗匹配差, 影响电磁波的吸收。因此, MXene 常常加入其他类型电损耗材料来提高微波吸收能力。



3.2.1 MXene/碳基吸波材料

碳材料具有密度小、导电性高、稳定性好、柔韧性强的特点。常见的碳材料主要有炭黑、导电石墨、碳纤维、碳纳米管、石墨烯及其衍生物等。Wang 等^[89] 将三聚氰胺泡沫 1100°C 真空烧结 2 h 碳化制备碳泡沫骨架, 在不同浓度的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 中真空浸渍再冷冻干燥制备出一种新型柔性轻质碳泡沫/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合物, 不仅有着优异的微波吸收性能还具有良好的柔韧性和应变回弹性。Cui 等^[90] 通过简单的超声喷涂工艺将一维羧化碳纳米管 (C-CNTs) 和二维 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米组装成三维多孔 MXene/C-CNTs (MCM) 再经过碳化得到 C-MCM。最佳质量比例下 (MXene : CNTs=3 : 1, 记为 C-MCM-3) 最小 RL 值为 -45 dB ($f=10$ GHz), 对应匹配厚度为 2.7 mm (图 8)。

Li 等^[91] 将氧化石墨烯和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 混合后静电纺丝再辅助冷冻干燥形成三维多孔结构材料。GO 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 之间的电导率差异和新生成的异质界面以及丰富的表面官能团使得复合物显示出优秀的阻抗匹配和微波吸收性能, 在整个 S 波段显示出有效的微波吸收, RL 值在 2.1 GHz 达到 -38.3 dB。Wang 等^[57] 利用维生素 C 的还原性水热还原 GO 得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{RGO}$, 再冷冻干燥制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x@\text{RGO}$ 多孔复合气凝胶。最小 RL 值在 8.2 GHz 达到 -31.2 dB, 有效频率宽度在 2.05 mm 厚度时达到 5.4 GHz。多孔结构构建的高导电网络、多重散射、界面极化和偶极极化对其吸波性能起着重要的作用。

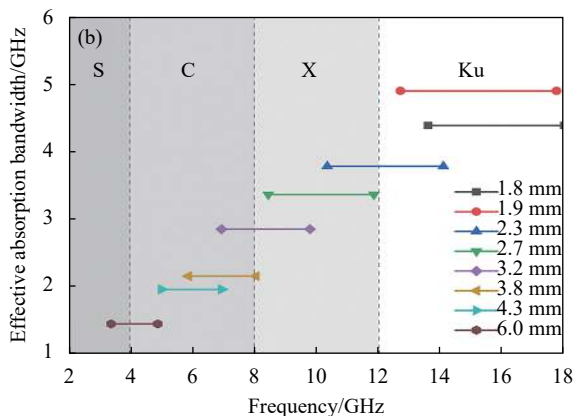


图 8 C-MCM-3 的微波吸收性能测试: (a) 反射损耗; (b) 有效吸收宽带^[90]

Fig. 8 Microwave absorption properties of C-MCM-3: (a) Reflection loss; (b) Effective absorption band^[90]

碳材料的加入为 MXene 提供了更多的异质界面和导电路径, 提高材料的吸波能力。此外, 一维碳材料 (碳纤维和碳纳米管) 和二维碳材料 (石墨烯及其衍生物) 也有利于和二维 MXene 片层构

建轻质多孔高效复合吸波材料。

3.2.2 MXene/陶瓷基吸波材料

陶瓷材料具有耐高温、硬度高、耐候性强、膨胀系数小的特点。常见的陶瓷类吸波材料有碳

化硅、钛酸钡等。其中 SiC 是一种典型的陶瓷材料，不仅具有良好的吸波效能，而且具有耐高温、相对密度小、强度高和电阻率高的特点，是国内发展迅速的吸波剂之一^[1]。Li 等^[92]利用静电自组装和双向冷冻工艺制备处理超低密度的有序层状 $Ti_3C_2T_x/SiCnw$ 混合泡沫，发现该泡沫具有优异的微波吸收性能，且优于当前大多数基于泡沫结构的复合物。Ma 等^[50]利用静电自组装原理再辅助溶液浇铸和热压法在 PVDF 中制备了 $SiCnw/MXene$ 异质纳米结构(制备流程示意图如图 4)，2D MXene 纳米片和 1D SiCnw 的协同作用与结构中的大量堆垛层错在复合物基质中产生大量异质界面，优化了复合物的电磁波吸收性能。材料表现出在 Ku 波段上 5.0 GHz 的有效宽带，在 1.45~1.5 mm 的匹配厚度区间的最小 RL 值为 -75.8 dB。

3.2.3 MXene/导电聚合物基吸波材料

导电聚合物由于自身的高介电、低密度、柔韧性、耐腐蚀、成本低廉和吸波频率宽度可调等性能，通常也和 MXene 复合作为优良吸波剂。Liu 等^[93]使用甲苯磺酸 (ρ -TSA) 用作掺杂剂来调节 PPy 的电导率，使导电 PPy 在 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片上原位聚合形成一种新的核壳状分层结构复合材料 $Ti_3C_2T_x@PPy$ ，10wt% 的吸波材料的石蜡样品中在 7.6 GHz、厚度为 3.6 mm 时显示出最小 RL 值为 -49.5 dB，在 6.44~11.58 GHz 范围内的有效吸收宽带为 5.14 GHz，此外复合材料在 2~5.5 mm 的匹配厚度可以覆盖 4~18 GHz 宽度(图 9(a))。Wei 等^[59]利用原位聚合的方法制备了 MXene/PANI 复合材料，多层结构、 $Ti_3C_2T_x$ 的官能团和表面缺陷使得材料产生偶极极化，加之 $Ti_3C_2T_x$ 和 PANI 的介电性能以及 $Ti_3C_2T_x$ 和 PANI 之间的协同作用，使得所制备的复合材料显示出优异的微波吸收性能(图 9(c))，有效吸收宽带涵盖 X 波段到 Ku 波段，可调厚度范围为 1.5~2.6 mm(图 9(b))。MXene/导电聚合物基吸波材料具有界面极化、偶极极化和多导电路径等特点，有利于改善阻抗匹配和提高电磁波的吸收。总之，电损耗材料的引入将会与 MXene 形成大量的异质界面和更多的导电网络，从而优化阻抗匹配，提高吸波效果。

3.3 MXene/磁损耗吸波材料

优异的吸波材料往往同时具备电损耗和磁损耗。MXene 的介电性能优异，磁损耗很弱，当“M”为 Cr 或 Mn 时，这些 MXenes 可以具有磁性，但对于更多种类的 MXenes 而言，增加磁损

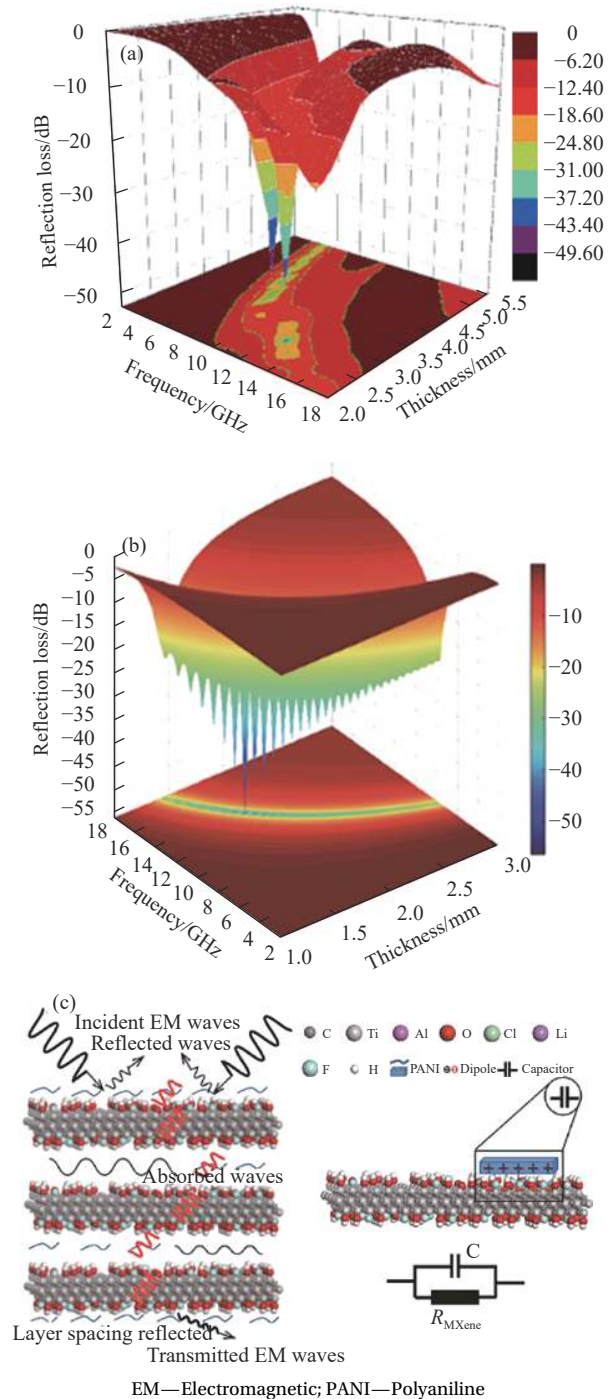


图 9 (a) $Ti_3C_2T_x@PPy$ 的 RL 值^[93]; (b) MXene/PANI 的 RL 值; (c) 微波吸收机制图^[59]

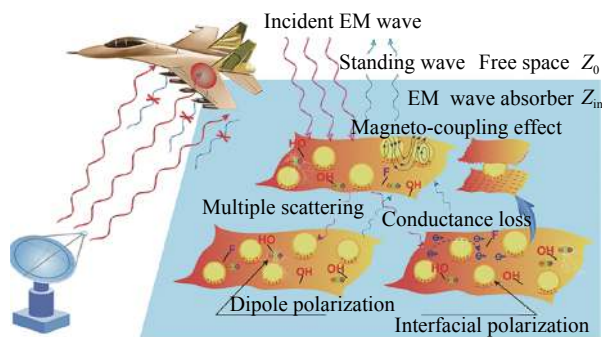
Fig. 9 (a) RL values of $Ti_3C_2T_x@PPy$ ^[93]; (b) RL values of MXene/PANI; (c) Microwave absorbing mechanism^[59]

耗的最简单的方法是添加磁性材料。

3.3.1 MXene/磁性金属粒子吸波材料

常见的磁性金属粒子有铁、钴、镍以及它们的合金。Liu 等^[94]利用化学镀的方法制备了一种双损耗 Ti_3C_2/Ni 纳米复合材料，研究了 8.2~12.4 GHz

频率宽度范围的电磁波吸收性能。Liang 等^[34]采用共溶剂热法通过调节材料比例在 MXene 表面原位均匀生长了尺寸可控的镍、钴或镍钴合金磁性粒子,再结合 PVDF 优异的介电性能,得到 PVDF 中含量 10wt% 的 Ni@Ti₃C₂(8:1) 在 3 mm 处的最小 RL 值为 -52.6 dB,而且通过调整试样厚度,材料的吸波范围可以完全覆盖整个 X 波段。吸收机制如图 10 所示,总结来说,Ni 的引入使复合物电阻增高,阻抗匹配增加;Ni 粒子产生磁耦合效应且在交变磁场作用下引起自然共振和交换共振衰减电磁能量;MXene 的层状结构有助于电磁波在材料中的多次反射和散射;Ni、MXene 和 PVDF 之间的异质界面在电磁波作用下产生界面极化、偶极极化等作用。He 等^[95]用水热法在 MXene 表面原位生成 FeCo,制备的 Ti₃C₂@FeCo 复合材料在厚度仅为 1.6 mm 处显示出 9.2~18.0 GHz 的有效带宽。



Z_0 —Impedance of free space; Z_{in} —Intrinsic impedance of sample

图 10 MXene/Ni 的电磁波损耗机制示意图^[34]

Fig. 10 Schematic illustration of EM wave loss mechanism of MXene/Ni^[34]

Liang 等^[96]通过软模版和磁场辅助来制备镍纳米链,再将一定量的 Ni 链和 MXene 水热反应辅助冷冻干燥制备 MXene/Ni 纳米链复合物。Pan 等^[36]利用原位生长制备 MXene/Co 纳米链,发现与相似工艺制备的 MXene/Co 纳米粒子相比, MXene/Co 纳米链表现出更加优异的微波吸收性能,在 16.75 GHz、厚度仅为 1.02 mm 时的最小 RL 值为 -46.48 dB。

构建具有特殊结构的粒子也是提高吸波性能的方法之一。MOF 是一种新型多孔材料,具有孔隙率高、比表面积大、热稳定性好等特点。Han 等^[97]制备了 Co-ZIF 和 Ni-ZIF 两种磁性材料,分别与 Ti₃C₂T_x 进行复合再经过热解得到了 MXene/MOF 复合材料。MOF 的加入改善了层状 MXene 的阻抗匹配,此外复合材料独特的结构、磁性-介电协

同效应、多次散射以及偶极极化也为高性能吸波材料的制备提供了新思路。

3.3.2 MXene/磁性氧化物吸波材料

除了金属磁性粒子,磁性氧化物的加入也是一种提高 MXene 磁损耗的方法。Zhang 等^[98]在溶剂热系统中通过还原反应制备 Fe₃O₄@Ti₃C₂T_x 复合物,含有 25wt% Fe₃O₄ 的样品表现出 15.7 GHz 下 -57.2 dB 的最小 RL 值,有效吸收带宽为 1.4 GHz (厚度为 4.2 mm)。Gao 等^[99]通过原位溶剂热法合成了纳米花状 Ni(NiO)/Ti₃C₂T_x/TiO₂,除了磁性粒子和 MXene 之间的作用,花状 Ni(NiO) 形成的锯齿型路径在交变电磁波的作用下产生涡流,对电磁波也产生很大的损耗作用。Deng 等^[51]采用水热法制备空心 Fe₃O₄(HFO),再利用静电自组装原理与 Ti₃C₂T_x 进行复合,得到了质轻且具有高吸波性能的材料。Shan 等^[100]通过原位化学共沉淀法制备 Ti₃C₂T_x/NiFe₂O₄,磁性粒子在 MXene 表面及层间附着,复合材料在厚度仅为 1.5 mm 下表现出 7.68 GHz 的最佳有效吸收带宽。类似的还有 Ti₃C₂T_x@NiCo₂O₄^[101]、Ti₃C₂T_x@CoFe₂O₄^[102] 等。

3.3.3 MXene/羧基铁吸波材料

羧基铁 (FCI) 是目前最为常用的雷达吸波剂之一,材料自身的电损耗和磁损耗较大且具有可大规模制造和低成本的优点。Yan 等^[103]通过高能球磨制备了片状 FCI,采用超声混合法制备了不同质量比的 Ti₃C₂/FCI,研究其在 2~18 GHz 下的微波吸收性能,20wt% Ti₃C₂ 和 40wt% FCI 含量的涂层在厚度为 1.0 mm 时有效吸收宽带为 8.16 GHz,其优异的吸波性能归因于良好的阻抗匹配和衰减能力。

总之,磁性材料与电磁场会产生自然共振、交换共振和涡流损耗等多种相互作用,从而带来优异的磁损耗。与高导电 MXene 复合将产生电磁协同损耗、多次散射、偶极极化和界面极化等作用,增加吸收宽带,提高吸波效果。另一方面,磁性材料的结构优化(多孔结构、壳层结构、中空结构等)不仅降低材料密度,也会增加材料内部多重反射损耗,是提高吸波效果的另一重要途径。

此外,为了获得综合微波吸收性能更加优异的材料,有时也会在 MXene 中同时加入电损耗和磁损耗材料以形成多组分电磁损耗材料,比如 Ti₃C₂T_x/Fe₃O₄/PANI^[104]、RGO/Nb₂CT_x/Fe₃O₄^[105]、PVB/Ti₃C₂T_x/Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁^[106],还有利用 MXene 为基础制备的 Ni/TiO₂/C^[107] 和 Fe/TiO₂/C^[108] 等。

与单一材料相比，电损耗和磁损耗材料的同时引入可以更好地提高 MXene 的吸波性能，将是未来

衰减电磁波的主要途径。表 1 对 MXene 及其复合材料的吸波性能进行了总结。

表 1 MXene 及其复合材料的吸波性能
Table 1 Microwave absorption properties of MXene and its composite materials

Type	Materials	Methods	Microwave absorbing performance			Ref.
			RL _{min} /dB	Band width/GHz	Thickness/mm	
MXene	Ti ₃ C ₂ T _x	Etching MAX phase	-17	5.6 (12.4-18)	1.4	[80]
	Ti ₃ C ₂ T _x	Etching MAX phase	-34.4	4.7 (12.4-17.1)	1.7	[81]
	Ti ₃ C ₂ T _x	Etching MAX phase	-45.2	3.66	1.68	[83]
	C/TiO ₂	Annealing process	-50.3	4.7	2.1	[85]
	Ti ₃ C ₂ T _x /TiO ₂	Annealing process	-40.07	3.6	1.5	[86]
	Ti ₃ C ₂ T _x /CNTs	Ultrasonic spray	-45	4.9	1.9	[90]
	Ti ₃ C ₂ /CNTs	Chemical vapor deposition	-52.9	4.46	1.55	[62]
MXene/electric loss materials	Ti ₃ C ₂ T _x @GO	Electrostatic-spinning + Freeze drying	-49.1	2.9 (12.9-15.8)	1.2	[91]
	Ti ₃ C ₂ T _x @RGO	Hydrothermal method + Freeze drying	-31.2	5.4 (11.4-16.8)	2.05	[57]
	Ti ₃ C ₂ T _x /SiCnw	Electrostatic self-assembly+ Freeze drying	-55.7	4.2 (8.2-12.4)	3.5-3.8	[92]
	Ti ₃ C ₂ T _x /SiCnw	Electrostatic self-assembly+ Solution casting+ Hot-pressing	-75.8	5.0	1.5	[50]
	Ti ₃ C ₂ T _x @PPy	In-situ polymerization	-49.5	6.63 (8.55-15.18)	2.7	[93]
	Ti ₃ C ₂ T _x /PANI	In-situ polymerization	-56.3	5.95	2.4	[59]
	Ti ₃ C ₂ /Ni	Electroless plating	-24.3	2.6 (8.66-11.26)	2.2	[94]
MXene/magnetic loss materials	Ti ₃ C ₂ T _x @Ni	Co-solvothermal	-52.6	6.1	3.0	[34]
	Ti ₃ C ₂ T _x /Ni chain	Hydrothermal method	-49.9	2.1	1.75	[96]
	FeCo-Ti ₃ C ₂	Hydrothermal method	-17.86	8.8 (9.2-18.0)	1.6	[95]
	Fe ₃ O ₄ @Ti ₃ C ₂ T _x	Solvothermal method	-57.2	1.4	4.2	[98]
	NiFe ₂ O ₄ -Ti ₃ C ₂ T _x	Chemical coprecipitation	-24.7	7.68 (10.32-18.0)	1.5	[100]
	CoFe ₂ O ₄ -Ti ₃ C ₂	In-situ solvothermal	-30.9	8.5 (8.3-16.8)	1.5	[102]
	Ti ₃ C ₂ /FCI	Ultrasonic mixing	-15.52	8.16 (9.84-18)	1.0	[103]
MXene/multicomponent loss materials	Ti ₃ C ₂ /Fe ₃ O ₄ /PANI	Coprecipitation + In-situ polymerization	-40.3	5.2 (12.8-18)	1.9	[104]
	RGO/Nb ₂ CT _x /Fe ₃ O ₄	Hydrothermal method + Electrostatic self-assembly	-59.17	6.8 (9.76-16.56)	2.5	[105]
	PVB/Ti ₃ C ₂ /Ba ₃ Co ₂ Fe ₂₄ O ₄₁	Tape casting	-46.3	1.6 (4.9-6.5)	2.8	[106]
	Ni/TiO ₂ /C	Microwave heating	-39.91	3.04 (14.24-17.28)	1.5	[107]
	Fe&TiO ₂ @C	Microwave heating + Heat treatment	-51.8	6.5 (11.5-18)	1.6	[108]

Notes: RL_{min}—Minimum reflection loss; GO—Graphene oxide; CNTs—Carbon nanotubes; PVB—Polyvinyl butyral.

4 结论与展望

本文综述了近年来 MXene 及其微波吸收复合材料的研究进展。讨论了 MXene 及其复合吸波材料常见的制备方法，介绍了 MXene 电磁性能，接着根据损耗机制将 MXene 及其复合吸波材料分为 MXene 吸波材料、MXene/电损耗吸波材料、MXene/磁损耗吸波材料并进行分类总结及机制解释。相比于传统吸波材料，MXene 作为一种表面携带可控官能团、组成元素种类丰富的新型二维类石墨烯材料具有更大的研究价值。然而，单一的 MXene 材料由于高导电性、阻抗匹配较差，通常与其他电磁损耗材料复合。目前，MXene 吸波

材料还处于研究阶段，基于吸波材料“薄、轻、宽、强”的应用要求，MXene 吸波材料未来的发展方向可以从以下几个方面尝试。

(1) 种类方面。对 MXene 本身而言，目前 MXene 吸波方面的研究仍然以 Ti₃C₂T_x MXene 为主，需要进一步扩大其他种类 MXene 的吸波性能研究，尤其是对本身带有磁性的“M”为 Cr 和 Mn 的 MXenes(如 Cr₂CT_x、Mn₂CT_x等)进行研究；不同种类官能团对 MXene 性能有着很大影响，调控 MXene 的表面官能团进行吸波性能的研究也是一大方向。对添加的材料而言，应寻找更多有效适合的材料与 MXene 进行复合，以及研究基于

MXene 的多组分损耗材料, 提高材料的吸波性能并对其吸波机制进行充分解释说明。

(2) 结构方面。构建特殊形貌(如三维多孔结构、多层吸波结构、壳层结构、花状结构等)可以提高材料对电磁波的吸收和多重反射等能力。此外, 对单一材料本身结构的构建也有利于多重反射和质轻的需求, 如设计中空、多孔或壳层结构磁性粒子代替实心磁性粒子。

(3) 应用方面。目前 MXene 制备产率较低, 尤其是单少层的产率, 应该研究更加环保高效的 MXene 制备工艺, 为之后工业化生产做基础。此外, 制备厚度薄、质量轻、频率宽、耐候性强、力学性能优良的吸波材料, 朝向更加实用的方向发展, 如军事隐身材料、人体可穿戴吸波材料、墙体或建筑物可填充价格低廉的吸波材料等方向。

参考文献:

- [1] 刘顺华, 刘军民, 董星龙, 等. 电磁波屏蔽及吸波材料[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2013.
LIU Shunhua, LIU Junmin, DONG Xinglong, et al. Electromagnetic shielding and absorbing materials[M]. 2th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2013(in Chinese).
- [2] YU G, YANG C, CHI H J, et al. Facile synthesis of FeCo/Fe₃O₄ nanocomposite with high wave-absorbing properties[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, 14(7): 14204-14213.
- [3] SUI M X, SUN X D, LOU H F, et al. Synthesis of hollow Fe₃O₄ particles via one-step solvothermal approach for microwave absorption materials: Effect of reactant concentration, reaction temperature and reaction time[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(9): 7539-7550.
- [4] PAN Y, MA G, LIU X, et al. Electromagnetic and microwave absorption properties of coatings based on spherical and flaky carbonyl iron[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(19): 18123-18134.
- [5] ONO K, SHINTANI H, YANO O, et al. Absorption of 10-MHz to 110-MHz ultrasonic waves by solutions of polystyrene[J]. *Polymer Journal*, 1973, 5(2): 164-175.
- [6] YE Z, LI Z, ROBERTS J A, et al. Electromagnetic wave absorption properties of carbon nanotubes-epoxy composites at microwave frequencies[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(5): 054315.
- [7] GREEN M, LIU Z, XIANG P, et al. Doped, conductive SiO₂ nanoparticles for large microwave absorption[J]. *Light: Science & Applications*, 2018, 7(1): 87-96.
- [8] MEI H, ZHAO X, ZHOU S, et al. 3D-printed oblique honeycomb Al₂O₃/SiCw structure for electromagnetic wave absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372(31): 940-945.
- [9] CUI L, HAN X, WANG F, et al. A review on recent advances in carbon-based dielectric system for microwave absorption[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(18): 10782-10811.
- [10] LI B, JI Z, XIE S, et al. Electromagnetic wave absorption properties of carbon black/cement-based composites filled with porous glass pellets[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(13): 12416-12425.
- [11] XU J, QI X, LUO C, et al. Synthesis and enhanced microwave absorption properties: A strongly hydrogenated TiO₂ nanomaterial[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(42): 425701.
- [12] DOSOUDIL R, FRANEK J, SLAMA J, et al. Electromagnetic wave absorption performances of metal alloy/spinel ferrite/polymer composites[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2012, 48(4): 1524-1527.
- [13] ABDALLA I, ELHASSAN A, YU J, et al. A hybrid comprised of porous carbon nanofibers and rGO for efficient electromagnetic wave absorption[J]. *Carbon*, 2020, 157(14): 703-713.
- [14] YE Z, LIU W, LIU Z, et al. The effect of GO loading on electromagnetic wave absorption properties of Fe₃O₄/reduced graphene oxide hybrids[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(16): 13146-13153.
- [15] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals: Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4248-4253.
- [16] VAHIDMOHAMMADI A, ROSEN J, GOGOTSI Y, et al. The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes)[J]. *Science*, 2021, 372(6547): 1581
- [17] LI Z, WANG L, SUN D, et al. Synthesis and thermal stability of two-dimensional carbide MXene Ti₃C₂[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2015, 191: 33-40.
- [18] XIE Y, NAGUIB M, MOCHALIN V N, et al. Role of surface structure on Li-ion energy storage capacity of two-dimensional transition-metal carbides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(17): 6385-6394.
- [19] KHAZAEI M, RANJBAR A, ARAI M, et al. Electronic properties and applications of MXenes: A theoretical review[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(10): 2488-2503.
- [20] LIU F, JIE Z, WANG S, et al. Preparation of high-purity V₂C MXene and electrochemical properties as Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017,

- 164(4): 709-713.
- [21] SUN D, HU Q, CHEN J, et al. Structural transformation of MXene (V_2C , Cr_2C , and Ta_2C) with O groups during lithiation: A first-principles investigation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(1): 74-81.
- [22] ZHANG C J, KREMER M P, SERAL-ASCASO A, et al. Stamping of flexible, coplanar micro-supercapacitors using MXene Inks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(9): 1705506.
- [23] HE H, XIA Q, WANG B, et al. Two-dimensional vanadium carbide (V_2CT_x) MXene as supercapacitor electrode in seawater electrolyte[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(4): 984-987.
- [24] LIU S, LIU J, LIU X, et al. Hydrogen storage in incompletely etched multilayer Ti_2CT_x at room temperature[J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16(3): 331-336.
- [25] YADAV A, DASHORA A, PATEL N, et al. Study of 2D MXene Cr_2C material for hydrogen storage using density functional theory[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 88-95.
- [26] WANG B, ZHOU A, LIU F, et al. Carbon dioxide adsorption of two-dimensional carbide MXenes[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2018, 7(3): 237-245.
- [27] ZHANG Y J, ZHOU Z J, LAN J H, et al. Theoretical insights into the uranyl adsorption behavior on vanadium carbide MXene[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 426: 572-578.
- [28] DING L, WEI Y, WANG Y, et al. A two-dimensional lamellar membrane: MXene nanosheet stacks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(7): 1825-1829.
- [29] WANG K, LOU Z, WANG L, et al. Bioinspired interlocked structure-induced high deformability for two-dimensional titanium carbide (MXene)/natural microcapsule-based flexible pressure sensors[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(8): 9139-9147.
- [30] LIU L, WANG L, LIU X, et al. High-performance wearable strain sensor based on MXene@cotton fabric with network structure[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(4): 889-899.
- [31] KIM S J, KOH H J, REN C E, et al. Metallic $Ti_3C_2T_x$ MXene gas sensors with ultrahigh signal-to-noise ratio[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 986-993.
- [32] WU M, HE M, HU Q, et al. Ti_3C_2 MXene-based sensors with high selectivity for NH_3 detection at room temperature[J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(10): 2763-2770.
- [33] JIA X, SHEN B, ZHANG L, et al. Construction of compressible polymer/MXene composite foams for high-performance absorption-dominated electromagnetic shielding with ultra-low reflectivity[J]. *Carbon*, 2021, 173(5): 932-940.
- [34] LIU Q, HE X, YI C, et al. Fabrication of ultra-light nickel/graphene composite foam with 3D interpenetrating network for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 182(11): 107614.
- [35] 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(2): 2644-2654.
- [36] ZHANG Z, CAI Z, ZHANG Y, et al. The recent progress of MXene-based microwave absorption materials[J]. *Carbon*, 2021, 174(2): 484-499.
- [37] PAN F, YU L, XIANG Z, et al. Improved synergistic effect for achieving ultrathin microwave absorber of 1D Co nanochains/2D carbide MXene nanocomposite[J]. *Carbon*, 2021, 172(19): 506-515.
- [38] WU M, AN Y, YANG R, et al. V_2CT_x and $Ti_3C_2T_x$ MXenes nanosheets for gas sensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(6): 6257-6268.
- [39] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, et al. 25th Anniversary article: MXenes: A new family of two-dimensional materials[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(7): 992-1005.
- [40] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, et al. Two-dimensional transition metal carbides[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1322-1331.
- [41] GHIDIU M, LUKATSKAYA M, ZHAO M Q, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance[J]. *Nature*, 2014, 516(7529): 78-81.
- [42] WANG L, ZHANG H, WANG B, et al. Synthesis and electrochemical performance of $Ti_3C_2T_x$ with hydrothermal process[J]. *Electronic Materials Letters*, 2016, 12(5): 702-710.
- [43] WANG L, LIU D, LIAN W, et al. The preparation of V_2CT_x by facile hydrothermal-assisted etching processing and its performance in lithium-ion battery[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(1): 984-993.
- [44] URBANKOWSKI P, ANASORI B, MAKARYAN T, et al. Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti_4N_3 (MXene)[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11385-11391.
- [45] LI M, LU J, LUO K, et al. Element replacement approach by reaction with lewis acidic molten salts to synthesize nanolaminated MAX phases and MXenes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(11): 4730-4737.
- [46] LI T, YAO L, LIU Q, et al. Fluorine-free synthesis of high-purity $Ti_3C_2T_x$ (T=OH, O) via alkali treatment[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(21):

- 6115-6119.
- [47] YANG S, ZHANG P, WANG F, et al. Fluoride-free synthesis of two-dimensional titanium carbide (MXene) using a binary aqueous system[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(47): 15717-15721.
- [48] HU K, WANG H, ZHANG X, et al. Ultralight $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene foam with superior microwave absorption performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127283.
- [49] LI X, WEN C, YANG L, et al. MXene/FeCo films with distinct and tunable electromagnetic wave absorption by morphology control and magnetic anisotropy[J]. *Carbon*, 2021, 175(28): 509-518.
- [50] MA L, HAMIDINEJAD M, LIANG C, et al. Enhanced electromagnetic wave absorption performance of polymer/SiC-nanowire/MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) composites[J]. *Carbon*, 2021, 179(6304): 408-416.
- [51] DENG B, LIU Z, PAN F, et al. Electrostatically self-assembled two-dimensional magnetized MXene/hollow Fe_3O_4 nanoparticle hybrids with high electromagnetic absorption performance and improved impedance matching[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(6): 3500-3510.
- [52] HOU T, JIA Z, WANG B, et al. MXene-based accordion 2D hybrid structure with $\text{Co}_3\text{S}_8/\text{C}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ as efficient electromagnetic wave absorber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414(3): 128875.
- [53] LIU H, LI L, CUI G, et al. Heterostructure composites of CoS nanoparticles decorated on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanosheets and their enhanced electromagnetic wave absorption performance[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(9): 1666-1681.
- [54] QIAN Y, WEI H, DONG J, et al. Fabrication of urchin-like ZnO-MXene nanocomposites for high-performance electromagnetic absorption[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(14): 10757-10762.
- [55] SONG Q, YE F, KONG L, et al. Graphene and MXene nanomaterials: Toward high-performance electromagnetic wave absorption in gigahertz band range[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(31): 2000475.
- [56] LIANG L, LI Q, YAN X, et al. Multifunctional magnetic $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/graphene aerogel with superior electromagnetic wave absorption performance[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 6622-6632.
- [57] WANG L, LIU H, LV X, et al. Facile synthesis 3D porous MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ @RGO composite aerogel with excellent dielectric loss and electromagnetic wave absorption[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 828: 154251.
- [58] YANG M, YUAN Y, LI Y, et al. Anisotropic electromagnetic absorption of aligned $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/gelatin nanocomposite aerogels[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(29): 33128-33138.
- [59] WEI H, DONG J, FANG X, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/polyaniline (PANI) sandwich intercalation structure composites constructed for microwave absorption[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 169(8): 52-59.
- [60] TONG Y, HE M, ZHOU Y, et al. Hybridizing polypyrrole chains with laminated and two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ toward high-performance electromagnetic wave absorption[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434: 283-293.
- [61] TAN K H, SAMYLINGAM L, ASLFATTAHI N, et al. Optical and conductivity studies of polyvinyl alcohol-MXene (PVA-MXene) nanocomposite thin films for electronic applications[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 136: 106772.
- [62] LI X, YIN X, HAN M, et al. Ti_3C_2 MXenes modified with in situ grown carbon nanotubes for enhanced electromagnetic wave absorption properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(16): 4068-4074.
- [63] WANG Z, YANG L, ZHOU Y, et al. NiFe LDH/MXene derivatives interconnected with carbon fabric for flexible electromagnetic wave absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(14): 16713-16721.
- [64] ZHAO M Q, TORELLI M, REN C E, et al. 2D Titanium carbide and transition metal oxides hybrid electrodes for Li-ion storage[J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 603-613.
- [65] HART J L, HANTANASIRISAKUL K, LANG A C, et al. Control of MXenes' electronic properties through termination and intercalation[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 522-532.
- [66] LIPATOV A, ALHABEB M, LUKATSKAYA M, et al. Effect of synthesis on quality, electronic properties and environmental stability of individual monolayer Ti_3C_2 MXene flakes[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2016, 2(12): 1600255.
- [67] DU F, TANG H, PAN L, et al. Environmental friendly scalable production of colloidal 2D titanium carbonitride MXene with minimized nanosheets restacking for excellent cycle life lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 235: 690-699.
- [68] HALIM J, LUKATSKAYA M R, COOK K M, et al. Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(7): 2374-2381.
- [69] KHAZAEI M, ARAI M, SASAKI T, et al. Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(17): 2185-2192.
- [70] ZHU J, HA E, ZHAO G, et al. Recent advance in MXenes: A promising 2D material for catalysis, sensor and chemical adsorption[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017,

- 352: 306-327.
- [71] XIONG K, WANG P, YANG G, et al. Functional group effects on the photoelectronic properties of MXene (Sc_2CT_2 , $T = \text{O}, \text{F}, \text{OH}$) and their possible photocatalytic activities[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 15095.
- [72] CUI G, SUN X, ZHANG G, et al. Electromagnetic absorption performance of two-dimensional MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ exfoliated by HCl + LiF etchant with diverse etching times[J]. *Materials Letters*, 2019, 252: 8-10.
- [73] ZHANG Z, HE Y, LV Y, et al. Effect of surface structure and composition on the electromagnetic properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes for highly efficient electromagnetic wave absorption[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(36): 19666-19674.
- [74] HAN M, YIN X, WU H, et al. Ti_3C_2 MXenes with modified surface for high-performance electromagnetic absorption and shielding in the X-band[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(32): 21011-21019.
- [75] TONG Y, HE M, ZHOU Y, et al. Electromagnetic wave absorption properties in the centimetre-band of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes with diverse etching time[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2018, 29(10): 8078-8088.
- [76] XIE Y, KENT P R C. Hybrid density functional study of structural and electronic properties of functionalized $\text{Ti}_{(n+1)}\text{X}_{(n)}$ ($X=\text{C}, \text{N}$) monolayers[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(23): 235441.
- [77] ZHANG Y, LI F. Robust half-metallic ferromagnetism in Cr_3C_2 MXene[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 433: 222-226.
- [78] AKINOLA O, CHAKRABORTY I, CELIO H, et al. Synthesis and characterization of Cr_2C MXenes[J]. *Journal of Materials Research*, 2021, 36(10): 1980-1989.
- [79] ZHANG K, DI M, FU L, et al. Enhancing the magnetism of 2D carbide MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ by H_2 annealing[J]. *Carbon*, 2020, 157: 90-96.
- [80] QING Y, ZHOU W, LUO F, et al. Titanium carbide (MXene) nanosheets as promising microwave absorbers[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(14): 16412-16416.
- [81] ZHANG J, XUE W, CHEN X Y. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes as thin broadband absorbers[J]. *Nanotechnology*, 2020, 31(27): 275301.
- [82] FAN B, LI N, DAI B, et al. Investigation of adjacent spacing dependent microwave absorption properties of lamellar structural $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes[J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(2): 808-815.
- [83] CUI G, ZHENG X, LV X, et al. Synthesis and microwave absorption of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene with diverse reactant concentration, reaction time, and reaction temperature[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(17): 23600-23610.
- [84] XU G, GONG S, WEI S, et al. Solvent-regulated preparation of well-intercalated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets and application for highly effective electromagnetic wave absorption[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(35): 355201.
- [85] LI X, YIN X, HAN M, et al. A controllable heterogeneous structure and electromagnetic wave absorption properties of Ti_2CT_x MXene[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(30): 7621-7628.
- [86] FAN B, SHANG S, DAI B, et al. 2D-Layered $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ hybrids derived from Ti_3C_2 MXenes for enhanced electromagnetic wave absorption[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 17085-17092.
- [87] IQBAL A, SHAHZAD F, HANTANASIRISAKUL K, et al. Anomalous absorption of electromagnetic waves by 2D transition metal carbonitride Ti_3CNT_x (MXene)[J]. *Science*, 2020, 369(6502): 446-450.
- [88] FENG W, LUO H, WANG Y, et al. Ti_3C_2 MXene: A promising microwave absorbing material[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(5): 2398-2403.
- [89] WANG Y, YANG J, CHEN Z, et al. A new flexible and ultralight carbon foam/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene hybrid for high-performance electromagnetic wave absorption[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(70): 41038-41049.
- [90] CUI Y, WU F, WANG J, et al. Three dimensional porous MXene/CNTs microspheres: Preparation, characterization and microwave absorbing properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 145: 106378.
- [91] LI Y, MENG F, MEI Y, et al. Electrospun generation of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene@graphene oxide hybrid aerogel microspheres for tunable high-performance microwave absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123512.
- [92] LI X, YIN X, XU H, et al. Ultralight MXene-coated, interconnected SiCnws three-dimensional lamellar foams for efficient microwave absorption in the X-band[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(40): 34524-34533.
- [93] LIU T, LIU N, AN Q, et al. Designed construction of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ @PPY composites with enhanced microwave absorption performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 802: 445-457.
- [94] LIU Y, ZHANG S, SU X, et al. Enhanced microwave absorption properties of Ti_3C_2 MXene powders decorated with Ni particles[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(24): 10339-10350.
- [95] HE J, SHAN D, YAN S, et al. Magnetic FeCo nanoparticles-decorated Ti_3C_2 MXene with enhanced microwave absorption performance[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 492: 165639.

- [96] LIANG L, HAN G, LI Y, et al. Promising $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/Ni chain hybrid with excellent electromagnetic wave absorption and shielding capacity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(28): 25399-25409.
- [97] HAN X, HUANG Y, DING L, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheet/metal-organic framework composites for microwave absorption[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(1): 691-701.
- [98] ZHANG X, WANG H, HU R, et al. Novel solvothermal preparation and enhanced microwave absorption properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene modified by in situ coated Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 484: 383-391.
- [99] GAO Y, DU H, LI R, et al. Multi-phase heterostructures of flower-like Ni(NiO) decorated on two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{TiO}_2$ for high-performance microwave absorption properties[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(8): 10764-10772.
- [100] SHAN D, HE J, DENG L, et al. The underlying mechanisms of enhanced microwave absorption performance for the NiFe_2O_4 -decorated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene[J]. *Results in Physics*, 2019, 15: 102750.
- [101] HOU T, WANG B, MA M, et al. Preparation of two-dimensional titanium carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) and NiCo_2O_4 composites to achieve excellent microwave absorption properties[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 180: 107577.
- [102] HE J, LIU S, DENG L, et al. Tunable electromagnetic and enhanced microwave absorption properties in CoFe_2O_4 decorated Ti_3C_2 MXene composites[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504: 144210.
- [103] YAN S, CAO C, HE J, et al. Investigation on the electromagnetic and broadband microwave absorption properties of Ti_3C_2 MXene/flaky carbonyl iron composites[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(7): 6537-6543.
- [104] WANG Y, GAO X, ZHANG L, et al. Synthesis of $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ hierarchical architecture composite as an efficient wide-band electromagnetic absorber[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 830-838.
- [105] CUI C, GUO R, REN E, et al. MXene-based rGO/ $\text{Nb}_2\text{CT}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite for high absorption of electromagnetic wave[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405(3): 126626.
- [106] YANG H, DAI J, LIU X, et al. Layered PVB/ $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene composite: Enhanced electromagnetic wave absorption properties with high impedance match in a wide frequency range[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 200: 179-186.
- [107] ZHOU C, WANG X, LUO H, et al. Rapid and direct growth of bipyramid TiO_2 from $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene to prepare Ni/ TiO_2/C heterogeneous composites for high-performance microwave absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123095.
- [108] DENG B, XIANG Z, XIONG J, et al. Sandwich-like $\text{Fe}\&\text{TiO}_2@\text{C}$ nanocomposites derived from MXene/ Fe-MOFs hybrids for electromagnetic absorption[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(1): 55-71.