

Ti₄O₇/CoNi/CNT 异质结构的界面调控及吸波机制研究

李 阳¹, 陈佳宁², 卿玉长³, 范冰冰²

(1. 郑州大学 橡塑模具国家工程研究中心, 郑州 450002; 2. 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001; 3. 西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

摘 要: 面对日益复杂的电磁环境和多频谱探测威胁, 开发高性能隐身材料具有重要紧迫性。虽然含氧缺陷的 Ti₄O₇ 具备较高电导率和电磁衰减能力, 但其过高的介电常数易导致阻抗失配, 限制其实际应用。为克服这一局限, 可将 Ti₄O₇ 与具有不同电磁特性的磁性或介电材料复合, 从而进一步增强铁磁共振及介电损耗性能。本研究首先通过氢气还原法调控 TiO₂ 的电子结构与晶体缺陷, 成功合成纯相 Ti₄O₇; 进而采用溶剂热法在其表面包覆了磁性 CoNi 合金和碳纳米管(CNT), 构建了 Ti₄O₇/CoNi/CNT 复合吸收剂。该结构中, 磁性 CoNi 层有助于增强界面极化和磁损耗, 引入 CNT 则有效提高了电导损耗, 减轻了材料整体质量, 从而实现了介电损耗与磁损耗的协同增强。实验结果表明, 当 Ti₄O₇/CoNi/CNT 复合吸收剂(CNT 质量分数为 4%)在石蜡基体中添加量为 45%(质量分数)、厚度为 2.03 mm 时, 最小反射损耗可达 -80.6 dB, 有效吸收频宽为 2.0 GHz。综上, Ti₄O₇/CoNi/CNT 复合吸收剂展现出优异的电磁波吸收性能, 为无人机等装备的隐身防护提供了重要的参考价值。

关 键 词: Ti₄O₇; 氧缺陷; 介电损耗; 阻抗匹配; 电磁波吸收

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号:

Interface Modulation and Microwave Absorbing Mechanism of Ti₄O₇/CoNi/CNT Heterostructures

LI Yang¹, CHEN Jianing², QING Yuchang³, FAN Bingbing²

(1. National Engineering Research Center of Rubber and Plastic Mould, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 2. College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. School of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: In light of increasingly complex electromagnetic (EM) environments and growing multi-spectrum detection threats, the development of high-performance stealth materials has become critically urgent. Although oxygen-deficient Ti₄O₇ exhibits relatively high electrical conductivity and EM attenuation capability, its excessively high dielectric constant often leads to impedance mismatch, thereby limiting its practical applicability. To address this challenge, Ti₄O₇ can be integrated with magnetic or dielectric materials possessing complementary EM properties, enabling enhanced ferromagnetic resonance and dielectric loss performance. In this study, the electronic structure and crystal defects of TiO₂ were initially modulated *via* a hydrogen reduction method, successfully yielding phase-pure Ti₄O₇. Subsequently, a magnetic CoNi alloy and carbon nanotube (CNT) were deposited onto its surface through a solvothermal process, forming a Ti₄O₇/CoNi/CNT composite absorber. Within this architecture, the CoNi layer contributes to enhanced interfacial polarization and magnetic loss, while the incorporation of CNT effectively increases conductive loss and reduces overall material density, thus achieving a synergistic improvement in both dielectric and magnetic loss mechanisms. Experimental results demonstrate that when the Ti₄O₇/CoNi/CNT composite with a CNT mass fraction of 4% is incorporated into a paraffin matrix at a loading content of 45% (in mass) and a thickness of 2.03 mm, the minimum reflection loss reaches -80.6 dB, with an effective absorption bandwidth of 2.0 GHz. In conclusion, the Ti₄O₇/CoNi/CNT composite

收稿日期: 2025-11-11; 收到修改稿日期: 2025-12-10; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家自然科学基金(52572086, 52502371)

National Natural Science Foundation of China (52572086, 52502371)

作者简介: 李 阳 (1993-), 男, 副研究员. E-mail: liyang119@zzu.edu.cn

LI Yang (1993-), male, associate research. E-mail: liyang119@zzu.edu.cn

通信作者: 卿玉长, 教授. E-mail: qingyuchang@nwpu.edu.cn; 范冰冰, 教授. E-mail: fanbingbing@zzu.edu.cn

QING Yuchang, professor. E-mail: qingyuchang@nwpu.edu.cn; FAN Bingbing, professor. E-mail: fanbingbing@zzu.edu.cn

exhibits exceptional EM wave absorption performance, offering significant implications for the stealth protection of advanced platforms such as unmanned aerial vehicles.

Key words: Ti_4O_7 ; oxygen defect; dielectric loss; impedance matching; microwave absorption

随着雷达、红外等探测技术的飞速发展, 各类武器系统面临被侦测与拦截的严峻挑战, 隐身能力已成为衡量武器装备先进性的关键指标^[1-4]。早期隐身材料(如铁氧体、金属微粉等)存在吸收频带窄、密度大等局限, 难以满足现代装备对宽频、高效、轻量化隐身的迫切需求^[5-7]。在此背景下, 非化学计量比钛氧化物 $\text{Ti}_x\text{O}_{2x-1}$ ($1 \leq x \leq 10$) 因其独特的晶体结构引起广泛关注^[8-9], 其每 x 层存在一个缺氧层, 赋予材料优异的电子传导特性, 且导电性可随 x 值调节, 展现出作为新一代电磁波吸收剂的潜力。

早期研究指出^[10], TiO_2 在微波频段的表面电子极化能力较弱, 电磁损耗性能有限, 这限制了其在吸波材料中的应用。而通过气相还原或固相高温烧结处理 TiO_2 可获得黑色 TiO_2 , 作为一类 $\text{Ti}_x\text{O}_{2x-1}$ 材料, 其吸波性能显著改善。例如, 2013 年 Xia 等^[11]首次在 450 °C 氢气气氛中还原 TiO_2 , 发现形成的晶体-非晶核壳结构可诱发界面极化, 但由于还原反应仅发生于颗粒表面, 吸波性能仍有提升空间。后续研究^[12-14]在 600 °C、 Al/H_2 等气氛中进行热处理, 显著增强了 TiO_2 材料的导电性与界面缺陷密度, 在 2.0 mm 厚度下反射损耗达到 -52.5 dB。为进一步优化性能, 研究者将黑色 TiO_2 与碳材料复合。Xu 等^[15-16]制备的非晶态黑色 TiO_2/C 纳米颗粒借助碳涂层来改善阻抗匹配, 在 1.5 mm 厚度下反射损耗达 -73.2 dB。Shi 等^[17]将氧化还原石墨烯(rGO)与黑色 TiO_2 纳米线复合, 同样获得了良好的吸波性能。另一种策略是复合磁性材料。如 Shi 等^[18]构建的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{黑色 TiO}_2$ 异质结, 不仅增强了介电极化, 还通过磁耦合作用提升了磁损耗能力, 反射损耗为 -47.6 dB。尽管黑色 TiO_2 展现出优异的吸波潜力, 其具体的物相组成及相应的本征电磁特性仍缺乏系统研究。

在 $\text{Ti}_x\text{O}_{2x-1}$ 系列材料中, Ti_4O_7 具有最高的导电性, 其单晶电导率达 $1.5 \times 10^5 \text{ S/m}$, 约为石墨 ($7.27 \times 10^4 \text{ S/m}$) 的两倍^[19]。根据自由电子理论可知^[20-22], Ti_4O_7 的高电导率有助于形成较高的介电常数虚部(ϵ''), 从而有望获得更强的电磁损耗能力。本研究团队前期通过氢气还原 TiO_2 成功制备了 Ti_4O_7 ^[23], 其在 1.77 mm 厚度下的反射损耗为 -46.2 dB, 性能明显优于 TiO_2 。然而, 单组分 Ti_4O_7 材料因介电常数过高, 存在阻抗失配问题。为此, 本研究团队^[24-25]

进一步引入磁性组分, 分别制备了 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ni}$ 和 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}$ 复合吸收剂, 其中 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}$ 在 1.85 mm 厚度下反射损耗低至 -69.1 dB, 有效吸收频宽达 2.6 GHz, 表现出优异的吸波性能。然而, 高导电性磁性金属容易在交变电磁场中产生涡流效应, 导致 GHz 频段的磁导率显著下降; 此外, 金属组分密度较大, 过重的吸波涂层不仅增加飞行器重量负荷, 也对基材附着力提出更高要求。

为实现轻质、高效、宽频的吸波目标, 本研究从结构设计与组分调控两方面入手: 一方面构建核壳结构以优化材料的电磁响应特性; 另一方面引入具有低密度、高导电性和大比表面积等优势 CNT, 在增强电导损耗的同时减轻材料整体质量, 为轻量化吸波材料的设计提供新思路。本研究以 Ti_4O_7 为基体, 结合磁性金属盐与 CNT, 采用静电组装与原位还原法制备 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 异质结构, 系统探究 CNT 包覆量对 Ti_4O_7 /磁性/介电复合吸收剂性能的影响, 并深入分析其电磁损耗机制。

1 实验部分

1.1 Ti_4O_7 粉末的制备

将 TiCl_3 、 TiF_4 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 按摩尔比 1:1:2 进行配比, 采用溶剂热法和氢气还原工艺制备 Ti_4O_7 。首先, 将所需量的 TiCl_3 和 TiF_4 加入 100 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中, 在室温下不断搅拌, 直到溶液变成灰蓝色; 然后, 将得到的溶液转移至反应釜中, 在 180 °C 下保温 12 h, 之后用去离子水和无水乙醇离心收集沉淀物; 最后, 将沉淀物在 60 °C 真空烘箱中干燥, 得到 TiO_2 产物。将合成的 TiO_2 粉末置于管式炉中, 在纯 H_2 气氛、850 °C 下热处理 2 h (升温速度为 2 °C/min), 得到 Ti_4O_7 。

1.2 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 复合吸收剂的制备

先将一定含量的 CNT (2%、4% 和 6%, 均为质量分数) 加入至 60 mL 去离子水中, 超声分散 1 h。然后, 将上述合成的 1 g Ti_4O_7 粉末、1.5 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.5 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 依次加入至上述溶液中, 剧烈搅拌 30 min。之后, 缓慢滴加 6 mL $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 持续搅拌后将混合溶液转移至反应釜中, 并在 160 °C 下保温 15 h。最后, 将反应后的沉淀物

离心、清洗并干燥收集, 得到 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 产物, 制备过程如图 1 所示。此外, 不添加 CNT, 其余实验条件保持一致, 制备得到对比样品 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}$ 。为了方便描述, 将得到的不同 CNT 含量(2%、4%和

6%, 均为质量分数)的 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 复合吸收剂分别标记为 TCNC-2、TCNC-4 和 TCNC-6。样品表征部分详见补充材料 S1。

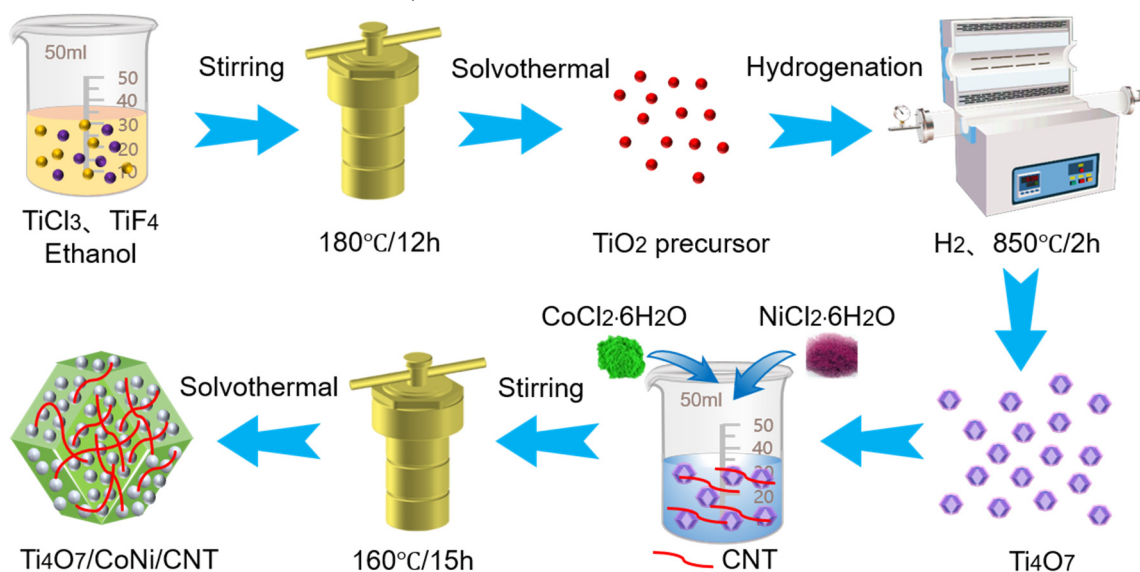


图 1 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 复合吸收剂的合成过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the synthesis process of $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ absorbents

2 结果与讨论

2.1 物相分析及结构表征

以 TCNC-4 样品为例, 通过 XRD 对其物相组成进行分析。从图 S1 观察可知, 通过高温氢气还原成功合成了 Ti_4O_7 (PDF#50-0787), 其中较强衍射峰 $2\theta=20.8^\circ$ 、 26.4° 和 29.6° 分别对应(102)、(120)和(122)晶面。此外, 在面心立方 Co 和面心立方 Ni 的衍射峰之间出现了三个较强的特征峰($2\theta=44.7^\circ$ 、 52.1° 和 76.6°), 分别对应(111)、(200)和(220)晶面, 由于产物中 Co、Ni 单质处于互相固融状态^[25], 说明存在 CoNi 合金。上述结果表明成功制备了 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 材料。

不同 CNT 含量 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 样品的微观形貌如图 2 所示。当 CNT 质量分数为 2% 时, 球形 CoNi 颗粒尺寸约 100 nm, 与 Ti_4O_7 颗粒和 CNT 随机分布; 同时, 可以发现 Ti_4O_7 颗粒表面较为粗糙(图 2(a, b))。当 CNT 质量分数为 4% 时, 球形 CoNi 颗粒均匀地包裹在 Ti_4O_7 表面, 粒径约为 800 nm(图 2(c, d))。随着 CNT 含量的进一步增加, CoNi 颗粒的包覆效果变差, 使得 Ti_4O_7 颗粒的部分光滑表面裸露; 同时, CoNi 颗粒的尺寸减小至 300 nm 左右, 且 CNT 出现了严重的团聚现象(图 2(e, f))。TCNC-4 复

合吸收剂的元素映射图(图 2(g~l))证实了 Ti、O、Co 和 Ni 元素均匀分布。另外, Co 和 Ni 比 Ti 和 O 占据的面积更大, 说明 Ti_4O_7 在核心, 而 Co 和 Ni 在壳层。

能带结构通常由晶体结构和界面性质共同决定。为了探究组分变化对 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 电导率的影响规律, 利用紫外-可见漫反射光谱计算了不同样品的禁带宽度, 如图 S2 所示。图 S2(a, b)为 Ti_4O_7 ^[23]和 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}$ ^[25]样品的 UV-Vis 光谱和 Tauc 曲线。从图中可以看出, Ti_4O_7 和 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}$ 样品的禁带宽度分别为 1.16 和 0.94 eV。相比于 3.2 eV 禁带宽度的纯 TiO_2 , 经过高温还原得到的 Ti_4O_7 的禁带宽度明显降低, 这一结果与 Ti_4O_7 的电子结构和高电导率吻合。此外, CoNi 合金和 Ti_4O_7 的功函数差异会导致电子能带混合, 进而影响外电场下界面处的电荷运输行为^[11], 因此引入 CoNi 合金后, $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}$ 样品的禁带宽度进一步减小。上述结果表明 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}$ 样品具有较高的电导率, 有助于优化其介电性能。如图 S2(c, d)所示, 随着 CNT 含量的增加, $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 样品的禁带宽度逐渐减小, 但整体变化趋势非常接近, 约为 0.90 eV。 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 的禁带宽度比 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}$ 的禁带宽度小, 意味着其电导率更高, 有助于获得更好的介电性能。

对于核-壳结构复合材料, CoNi -CNT 壳与 Ti_4O_7 核的复合可以实现能带结构变化诱导的电磁衰减。一方面, Ti_4O_7 和 CNT 之间的功函数差异会导致其界面上形成肖特基势垒, 引起大接触电阻, 有助于促进极化弛豫^[26]。同时, 由于电子能带的能量偏移,

晶体/无序晶体界面上的不平衡电荷可以在微波频率下激发界面等离子体, 增强电磁波吸收。此外, $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 异质结促进了载流子穿过势垒层中导电通道的形成, 提高了电导损耗能力^[27]。

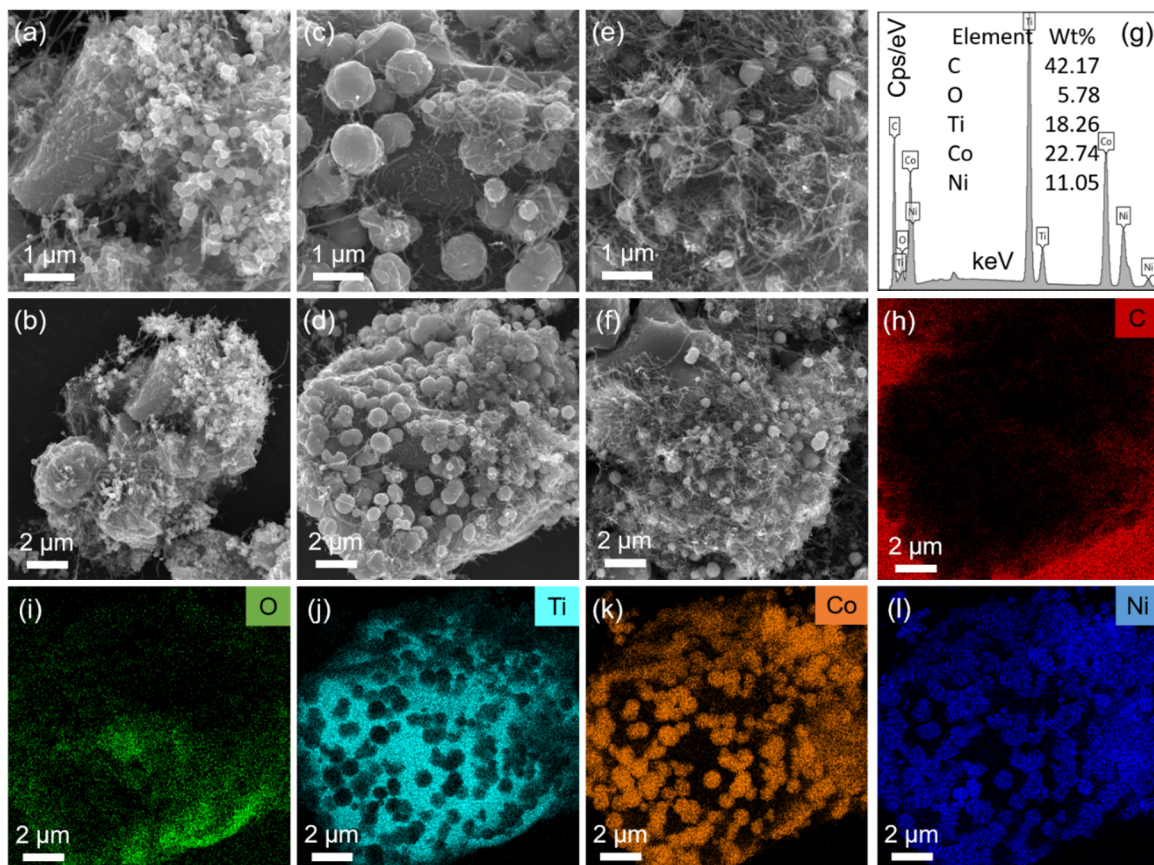


图2 (a, b)TCNC-2、(c, d)TCNC-4 和(e, f)TCNC-6 样品的 SEM 照片;(g~l)TCNC-4 样品的 EDS 图谱

Fig. 2 SEM images of (a, b) TCNC-2, (c, d) TCNC-4, and (e, f) TCNC-6 samples; (g-l) EDS images of TCNC-4 sample

2.2 电磁性能

图 S3 为不同 CNT 含量 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 复合吸收剂的电磁特性。从图 S3(a~c)中可以看出, 随着 CNT 含量的增加, $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 样品的 ϵ' 和 ϵ'' 值均呈现逐渐增大的趋势。TCNC-2、TCNC-4 和 TCNC-6 样品的 ϵ' 值分别为 11.7~12.0、15.3~15.5、18.3~18.8, ϵ'' 值分别为 2.2~2.3、4.0~5.1、5.3~5.4。当 CNT 质量分数从 2% 增加至 6% 时, 处于 ~8.6 GHz 处的介电弛豫峰先增强后减弱, 说明过高的电导损耗掩盖了极化弛豫损耗行为。可以推测, 通过优化 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 复合吸收剂中的导电相含量, 可以使极化弛豫损耗和电导损耗在最大程度上维持平衡, 从而获得优化的介电损耗, 增强材料对电磁波的耗散能力。

由图 S3(d~e)可知, TCNC-2, TCNC-4 和 TCNC-6 样品的 μ' 和 μ'' 值几乎无变化, 表明 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 复合吸收剂的介电损耗能力大于

磁损耗能力。在电磁场中, 磁损耗通常主要来源于磁滞损耗、涡流损耗、自然共振、交换共振以及畴壁共振等机制^[28]。首先, CoNi 合金具有较高的磁晶各向异性, 根据自然共振公式 $f_r = \gamma \cdot H_a / 2\pi$ (其中 γ 是旋磁比, H_a 是各向异性场, f_r 是共振频率) 可知^[29], 较高的各向异性场 H_a 会导致共振频率 f_r 向高频移动。其次, 由于纳米尺度的 CoNi 颗粒尺寸小于单磁畴临界尺寸, 每个颗粒都是一个单磁畴, 能够消除畴壁位移带来的损耗, 使得自然共振效应更加显著。在 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 复合吸收剂中, CoNi 以纳米颗粒的形式附着在 Ti_4O_7 表面。这些纳米颗粒具有较大的比表面积, 强烈的表面效应使得交换共振成为可能。这种共振通常发生在比自然共振更高的频率, 有助于拓宽吸收频带。此外, 引入 CoNi , 并将其与高导电的 Ti_4O_7 和 CNT 结合, 可能会在局部形成微电路, 增强整体的涡流效应。然而, 在微波频段, 纳米颗粒的涡流损耗不是主要机制。根据上述讨论可

知, 磁损耗、电导损耗和极化损耗的协同作用有助于增强 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 复合吸收剂的吸波性能。根据极化弛豫理论可知, 每个 Cole-Cole 半圆对应一个或多个德拜弛豫过程, 通过 Cole-Cole 半圆的数量判断材料极化类型, ε' 与 ε'' 的关系如下所示:

$$(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)^2 + (\varepsilon'')^2 = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)^2 \quad (1)$$

式中, ε_∞ 和 ε_s 分别是高频和低频极限下的介电常数。 ε' - ε'' 曲线中的半圆线段表示极化损耗, 直线线段示电导损耗, 直线的斜率可以反映电导损耗的强度^[30]。图 S3(g~i) 为不同 CNT 含量 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 样品的 Cole-Cole 曲线。通过对比, 直线的斜率大小为 $\text{TCNC-2} < \text{TCNC-4} < \text{TCNC-6}$, 说明增加 CNT 含量可以有效增强材料的电导损耗。此外, Cole-Cole 曲线中的半圆反映了极化损耗。从图中可以发现, 所有样品都呈现出明显的半圆, 表明该复合吸收剂同时具有一定的极化损耗能力。可以推测, 石蜡基体中的 Ti_4O_7 、CoNi 和 CNT 均可以提供偶极极化和界面极化。从图 S3(e) 中的介电损耗角正切值可以看出,

随着 CNT 含量的增加, 样品的介电损耗能力逐渐增大, 这主要归因于 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 材料的电导损耗起主要作用。图 3 显示了不同 CNT 含量 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 样品的吸波性能随吸波层厚度和频率的变化趋势。图 3(a, b) 显示, TCNC-2 样品在 12.1 GHz 和 1.72 mm 涂层厚度下的最小反射损耗达 -15.1 dB, 对应的有效吸收频宽为 1.3 GHz。图 3(c, d) 显示, TCNC-4 样品在 9.0 GHz 和 2.03 mm 涂层厚度下的最小反射损耗达 -80.6 dB, 对应的有效吸收频宽为 2.0 GHz。TCNC-6 样品在 10.4 GHz 和 1.59 mm 涂层厚度下的最小反射损耗为 -31.2 dB, 对应的有效吸收频宽为 2.5 GHz (图 3(e, f))。根据上述结果发现, TCNC-6 的 ε'' 值大于 TCNC-4, 但是吸收性能变差, 这是因为 TCNC-6 中含有更多的 CNT, 较高的电导率容易导致阻抗失配, 进而降低了电磁波吸收能力。如表 S1 所示^[18, 20, 23-25, 31-32], 在相同添加量的情况下, 与 Ti_4O_7 、 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ni}$ 、 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}$ 相比, $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 复合吸收剂具有最小的反射损耗。

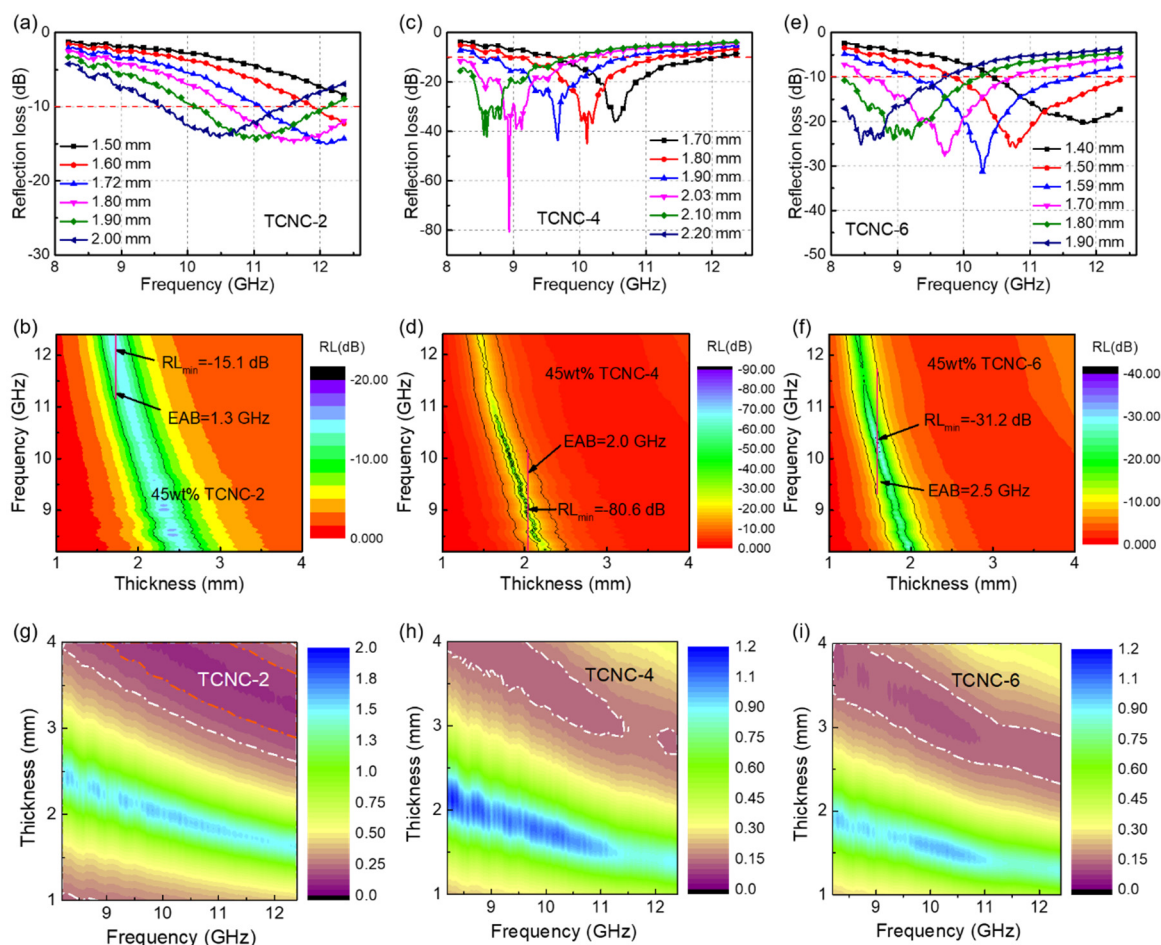


图 3 不同 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 样品的反射损耗

Fig. 3 Reflection loss of different $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ samples

(a, b) TCNC-2; (c, d) TCNC-4; (e, f) TCNC-6; (g-i) 2D Impedance matching of different $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ samples

2.3 吸波机理分析

图 3(g~i)为不同 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 样品在 1~4 mm 厚度下的 Z 值计算结果。从图中可以看出, TCNC-4 样品的 Z 值最接近 1, 其次是 TCNC-6 样品, 最后是 TCNC-2 样品, 表明 TCNC-4 样品具有较好的阻抗匹配。图 4 为不同 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 样品的衰减常数(α)计算结果。衰减常数与介电常数、吸波性能的变化趋势相似, 随着 CNT 含量的增加, α 值逐渐升高。然而, TCNC-6 样品尽管具有最大的电磁衰减能力, 但吸波性能较弱, 表明良好的吸波性能取决于电磁损耗能力和阻抗匹配的协同作用。对于 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 复合吸收剂, 其对电磁波能量损耗除了靠极化弛豫损耗和电导损耗外, 磁损耗也起到了重要作用。

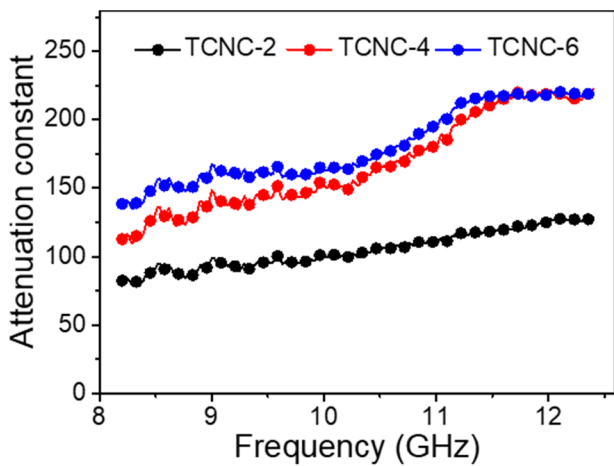


图 4 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 样品的衰减常数

Fig. 4 Attenuation constants of $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ samples

如图 5 所示, $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 复合材料可能的吸波机理可归纳为以下四个方面。(1)一维 CNT 具备类似天线的功能特性, 其巨大的长径比有利于在宽频段内捕获电磁能; 同时, CNT 具有金属导电性, 可以产生较强的电导损耗, 有效耗散电磁能量。(2) $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 中存在大量缺陷与丰富官能团, 可作为偶极子中心, 引起电荷不对称分布, 诱发偶极子极化^[33]。此外, 引入 CNT 显著增强了 Ti_4O_7 与 CoNi 之间的相互作用, 促进电荷离域与迁移, 进一步导致能量损耗^[31]。(3)核壳结构能够对入射电磁波进行高效的多重反射与散射, 有助于延长电磁波的传输路径; 此外, 在微波频段下, 自由电子易于在界面内转移和聚集, 引发界面极化。该复合材料中存在 Ti_4O_7 -CoNi、CoNi-CNT、 Ti_4O_7 -CNT 以及各组分与石蜡之间的多重界面。由于各组分之间的电导率差异, 在外加电磁场作用下, 自由电子在界面处聚集, 产生显著的界面极化与弛豫现象, 将电磁能转化为热能。同时, ϵ'' 值在整个频率范围内波动较小, 有助于实现良好的频散特性与稳定的电磁衰减能力, 从而拓宽有效吸收频段^[34-36]。(4)CNT 与 Ti_4O_7 侧表面聚集载流子, 而功函数较高的 CoNi 合金带负电, 导致在 CNT-CoNi 与 Ti_4O_7 -CoNi 界面处形成空间电荷区与内建电场, 直至费米能级平衡^[37-38]。该动态平衡促使 CNT- Ti_4O_7 与 Ti_4O_7 -CoNi 在相界附近发生正负电荷分离, 形成局部偶极电场^[39-42]。在交变电磁场中, 电子的定向运动进一步引起异质界面处电荷重新排布, 从而增强介电损耗能力^[43-44]。

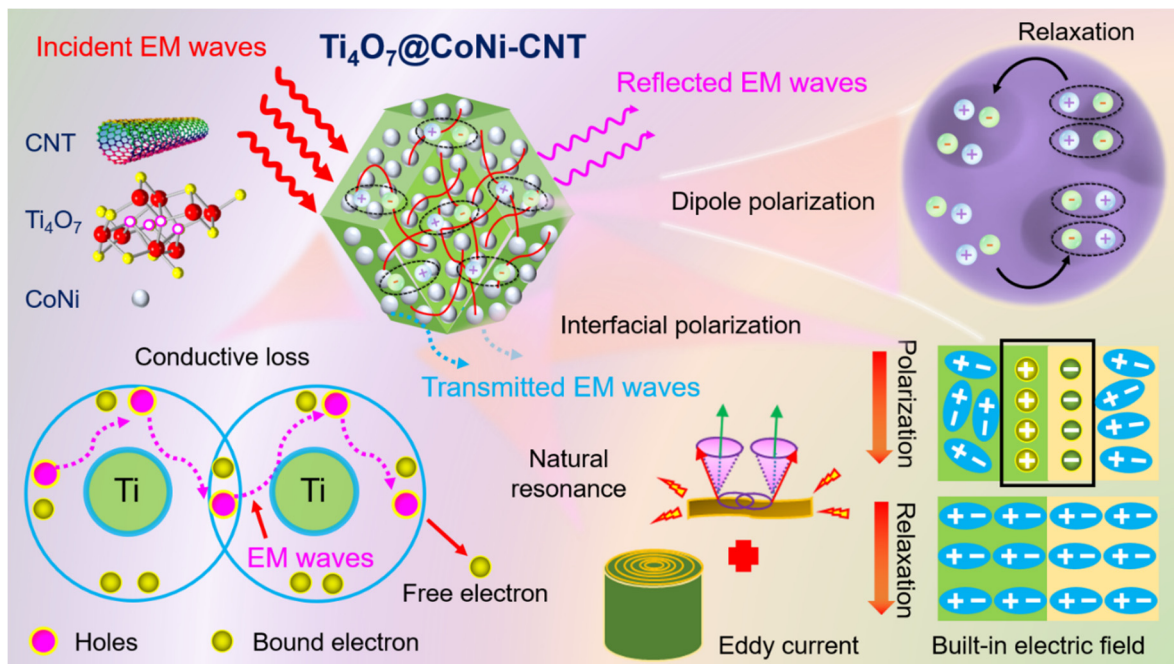


图 5 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 样品可能的电磁波吸收机理示意图

Fig. 5 Schematic diagram of possible electromagnetic wave absorption mechanism of $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ sample

综上所述, $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 复合材料由介电材料、磁性材料与导电材料共同构成, 具备良好的阻抗匹配特性; 其层次化异质结构通过增强相界面与调控磁性粒子排布, 分别诱发界面弛豫极化和磁共振。此外, 一维 CNT 与核壳结构 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}$ 提供了较大的比表面积与间距效应, 当电磁波进入该结构时, 活性位点增多, 引发多次反射与散射, 进一步衰减电磁波能量。在该三元体系中, 各组分紧密协同, 有效降低能量势垒, 拓展电子跃迁路径, 从而实现了对电磁能量的高效耗散。

RCS 是评估材料在远场条件下对电磁波散射特性的关键参数, 其数值能够真实反映材料在实际应用场景中的电磁波吸收性能。一般而言, RCS 值越小, 表明材料对电磁波的吸收能力越强, 隐身性能也越优异。为准确模拟实际远场环境下的电磁响应, 通常将待测样品覆盖于 PEC 基板上进行测试, 以有效揭示材料在真实工作条件下的吸波表现。在本研究的 RCS 模拟中, 采用尺寸为 $200\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ 的 PEC 基板, 厚度为 1 mm , 并在其表面设置 3 mm 厚的吸波材料层。模拟频率设定为 3 GHz , 以 XOY 平面作为参考面, 电磁波沿 Z 轴方向入射, 在探测角度 $\theta = -90^\circ \sim 90^\circ$ 范围内进行扫描。如图 S4 所示, TCNC-2 的 RCS 值最高, 其次是 TCNC-6, 最后是 TCNC-4, 说明 TCNC-4 具有很好的电磁波损耗能力。尤其在垂直入射($\theta = 0^\circ$)时, TCNC-4 的 RCS 值相对于 TCNC-2 明显减小, 二者相差 $13.2\text{ dB} \cdot \text{m}^2$ 。从全角度模拟的 2D 曲线图中可以看出, TCNC-4 样品在 $-90^\circ \sim 90^\circ$ 入射范围内, RCS 小于 $-10\text{ dB} \cdot \text{m}^2$, 显著低于其他对比样品, 说明该材料在宽角度范围内具备优异的电磁波衰减能力。这一结果进一步验证了 TCNC-4 样品在结构设计与电磁参数调控方面的优势, 其能够有效耗散入射电磁波能量, 降低目标物体的可探测性。

3 结论

本研究以钛盐为前驱体成功合成了 Ti_4O_7 , 并通过引入 CNT 与 CoNi 合金, 构筑了 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CNT}/\text{CoNi}$ 多元异质结。通过对该复合体系进行调控, 实现了优异的吸波性能。

(1) 在材料层面, 引入 CNT 进一步改善了 Ti_4O_7 和 CoNi 之间的相互作用, 同时可以形成更大的电荷离域和迁移, 造成能量损耗。

(2) 在机理层面, 当 TCNC-4 复合吸收剂在石蜡基体中的添加量为 45%(质量分数)时, 该样品在 2.03 mm 厚度下的最小反射损耗为 -80.6 dB , 有效吸

收频宽为 2.0 GHz 。其性能提升源于异质结界面引入的介电-磁协同效应、增强的界面极化以及优化的阻抗匹配。

(3) 在性能层面, TCNC-4 复合吸收剂在 $-90^\circ \sim 90^\circ$ 入射范围内, RCS 值均小于 $-10\text{ dB} \cdot \text{m}^2$, 显著低于其他对比样品, 说明该材料在宽角度范围内具备优异的电磁波衰减能力。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250456> 查看。

参考文献:

- [1] 李英豪, 廖肇玮, 殷宇翔, 等. 多波段兼容隐身材料的研究进展. 现代技术陶瓷, 2025, **46**(5): 431.
- [2] CHEN H Y, TANG Z P, YIN L J, *et al.* Low-frequency microwave absorption of CIPs@ $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -CNTs composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(1): 71.
- [3] WAN H J, XIAO X. Terahertz electromagnetic shielding and absorbing of MXenes and their composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(2): 129.
- [4] 李明展, 李恩, 潘亚敏, 等. 电磁屏蔽导电涂料的研究与应用进展. 复合材料学报, 2024, **41**(2): 572.
- [5] GUAN H Y, ZHANG L, JING K K, *et al.* Interfacial mechanical properties of the domestic 3rd generation 2.5D SiC_f/SiC composite. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(3): 259.
- [6] 王江涛, 陈帅, 沈承, 等. 吸波材料/结构及吸波-承载功能一体化结构研究进展. 复合材料学报, 2024, **41**(8): 3866.
- [7] 徐俊杰, 王岭, 王晓猛, 等. 耐高温吸波材料的研究进展. 现代技术陶瓷, 2024, **45**: 189.
- [8] KOLBRECKA K, PRZYLUKSI J. Sub-stoichiometric titanium oxides as ceramic electrodes for oxygen evolution—structural aspects of the voltammetric behaviour of $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$. *Electrochimica Acta*, 1994, **39**(11/12): 1591.
- [9] 李阳, 高振良, 卿玉长, 等. $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 基电磁波吸收剂的研究现状与设计展望. 现代技术陶瓷, 2025, **46**(S1): 327.
- [10] ANDERSSON S, MAGNÉLI A. Diskrete titanoxydphasen im zusammensetzungsbereich $\text{TiO}_{1.75}\text{--TiO}_{1.90}$. *Naturwissenschaften*, 1956, **43**(21): 495.
- [11] XIA T, ZHANG C, OYLER N A, *et al.* Hydrogenated TiO_2 nanocrystals: a novel microwave absorbing material. *Advanced Materials*, 2013, **25**(47): 6905.
- [12] XIA T, CAO Y H, OYLER N A, *et al.* Strong microwave absorption of hydrogenated wide bandgap semiconductor nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(19): 10407.
- [13] GREEN M, XIANG P, LIU Z Q, *et al.* Microwave absorption of aluminum/hydrogen treated titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Materials*, 2019, **5**(1): 133.

- [14] GREEN M, VAN TRAN A T, SMEDLEY R, *et al.* Microwave absorption of magnesium/hydrogen-treated titanium dioxide nanoparticles. *Nano Materials Science*, 2019, **1(1)**: 48.
- [15] XU J L, QI X S, LUO C Z, *et al.* Synthesis and enhanced microwave absorption properties: a strongly hydrogenated TiO_2 nanomaterial. *Nanotechnology*, 2017, **28(42)**: 425701.
- [16] XU J L, SUN L, QI X S, *et al.* A novel strategy to enhance the multiple interface effect using amorphous carbon packaged hydrogenated TiO_2 for stable and effective microwave absorption. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7(20)**: 6152.
- [17] SHI S Q, HAO S J, YANG C, *et al.* Enhanced microwave absorption properties of reduced graphene oxide/ TiO_2 nanowire composites synthesized via simultaneous carbonation and hydrogenation. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, **10(25)**: 9586.
- [18] SHI X F, LIU Z W, LI X, *et al.* Enhanced dielectric polarization from disorder-engineered Fe_3O_4 @black TiO_{2-x} heterostructure for broadband microwave absorption. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **419**: 130020.
- [19] YANG P J, LI T H, LI H, *et al.* Effect of graphene on graphitization, electrical and mechanical properties of epoxy resin carbon foam. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39(1)**: 107.
- [20] LI Y, QING Y C, CAO Y R, *et al.* Positive charge holes revealed by energy band theory in multiphase $\text{Ti}_x\text{O}_{2x-1}$ and exploration of its microscopic electromagnetic loss mechanism. *Small*, 2023, **19(41)**: 2302769.
- [21] 彭夏文, 张景钦, 陈凌云, 等. 雷达和红外隐身材料的最新研究进展及挑战. *材料研究与应用*, 2025, **19(1)**: 15.
- [22] 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.
- [23] QING Y C, LI Y, LI W, *et al.* Ti^{3+} self-doped dark TiO_2 nanoparticles with tunable and unique dielectric properties for electromagnetic applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, **9(4)**: 1205.
- [24] LI Y, QING Y C, LI W, *et al.* Novel Magnéli Ti_4O_7 /Ni/poly(vinylidene fluoride) hybrids for high-performance electromagnetic wave absorption. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, **4(4)**: 1027.
- [25] LI Y, QING Y C, ZHAO B, *et al.* Tunable magnetic coupling and dipole polarization of core-shell Magnéli Ti_4O_7 ceramic/magnetic metal possessing broadband microwave absorption properties. *Ceramics International*, 2021, **47(23)**: 33373.
- [26] WANG L, YU X F, LI X, *et al.* MOF-derived yolk-shell $\text{Ni}@C@ZnO$ Schottky contact structure for enhanced microwave absorption. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **383**: 123099.
- [27] WU Z C, YANG Z Q, JIN C, *et al.* Accurately engineering 2D/2D/0D heterojunction in hierarchical $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanoarchitectures for electromagnetic wave absorption and shielding. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(4)**: 5866.
- [28] HE M K, ZHANG K Y, QIU H, *et al.* Low-frequency microwave absorption composites. *Advanced Science*, 2025, **12(35)**: e11580.
- [29] QU N, SUN H X, SUN Y Y, *et al.* 2D/2D coupled MOF/Fe composite metamaterials enable robust ultra-broadband microwave absorption. *Nature Communications*, 2024, **15(1)**: 5642.
- [30] LU X K, LI X, CAO Y C, *et al.* 1D CNT-expanded 3D carbon foam/ Si_3N_4 sandwich heterostructure: utilizing the polarization compensation effect for keeping stable electromagnetic absorption performance at elevated temperature. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(34)**: 39188.
- [31] LI Y, QING Y C, ZHANG Y R, *et al.* Simultaneously tuning structural defects and crystal phase in accordion-like $\text{Ti}_x\text{O}_{2x-1}$ derived from $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for enhanced electromagnetic attenuation. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12(10)**: 1946.
- [32] FU X, YANG B, CHEN W, *et al.* Electromagnetic wave absorption performance of Ti_2O_3 and vacancy enhancement effective bandwidth. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, **76**: 166.
- [33] XIAO J X, ZHAN B B, HE M K, *et al.* Mechanically robust and thermal insulating nanofiber elastomer for hydrophobic, corrosion-resistant, and flexible multifunctional electromagnetic wave absorbers. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35(14)**: 2419266.
- [34] 吴海华, 傅文鑫, 刘少康, 等. ZnO -石墨烯-TPU/PLA 复合材料的制备及吸波性能. *复合材料学报*, 2024, **41(3)**: 1316.
- [35] QIAN J J, MA D D, ZHOU X L, *et al.* Synthesis of $\text{SiOC}@C$ ceramic nanospheres with tunable electromagnetic wave absorption performance. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13(9)**: 1394.
- [36] LI X, WANG X L, LI M H, *et al.* Built-in electric field enhancement strategy induced by cross-dimensional nano-heterointerface design for electromagnetic wave absorption. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35(18)**: 2407217.
- [37] CHEN Y Q, CHEN M, LEI H Y, *et al.* Microwave-assisted synthesis of high-performance TaC nanorods for enhanced electromagnetic wave absorption. *Journal of Advanced Ceramics*, 2025, **14(8)**: 9221130.
- [38] LI Y, QING Y C, ZHOU Y F, *et al.* Unique nanoporous structure derived from Co_3O_4 -C and Co/CoO-C composites towards the ultra-strong electromagnetic absorption. *Composites Part B: Engineering*, 2021, **213**: 108731.
- [39] YANG L Y, WANG L M, DONG S, *et al.* Lightweight $\text{C}_f/\text{HC-SiBCN}$ composite for multifunctional applications. *Journal of Advanced Ceramics*, 2025, **14(5)**: 9221068.
- [40] 王腾飞, 刘博宇, 庞青, 等. 缺陷介孔 TiO_2 的制备及其吸波性能研究. *材料研究与应用*, 2025, **19(1)**: 72.
- [41] YUAN M Y, LI B X, DU Y Q, *et al.* Programmable electromagnetic wave absorption via tailored metal single atom-support interactions. *Advanced Materials*, 2025, **37(8)**: 2417580.
- [42] LIANG Q Q, HE M K, ZHAN B B, *et al.* Yolk-shell $\text{CoNi}@N$ -doped carbon- $\text{CoNi}@CNTs$ for enhanced microwave absorption, photothermal, anti-corrosion, and antimicrobial properties. *Nano-Micro Letters*, 2025, **17(1)**: 167.
- [43] CHE R C, M PENG L, DUAN X F, *et al.* Microwave absorption enhancement and complex permittivity and permeability of Fe encapsulated within carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 2004, **16(5)**: 401.

[44] YAO L, DANG J, XIAO J X, *et al.* Metal chelate-derived and catalytical strategy to produce CoFe/C@bamboo-like carbon nanotubes for microwave absorption, hydrophobicity, and corrosion resistance. *Journal*

of Materials Science & Technology, 2026, **240**: 190.

补充材料

$\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 异质结构的界面调控及吸波机制研究

李 阳¹, 陈佳宁², 卿玉长³, 范冰冰²

(1. 郑州大学 橡塑模具国家工程研究中心, 郑州 450002; 2. 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001; 3. 西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

S1 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰 PANalytical B.V, 型号为 χ Pert PRO)测试材料的物相结构。采用扫描电子显微镜(SEM, 英国蔡司 Supra 55)观察样品的微观形貌, 并结合能谱仪(EDS)对材料所含元素进行面扫描分析。采用紫外-可见光光谱仪(UV-Vis, 日本岛津 UV-3600 plus)测试样品的紫外-可见漫反射光谱, 并计算材料的禁带宽度。利用矢量网络分析仪(VNA, 美国 Agilent N5234A)测试材料的电磁参数。为了研究不同 CNT 含量对 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 复合吸收剂电磁特性的影响, 将质量分数为 45% 的不同 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 粉末与石蜡混合制样, 采用波导法测试材料在 X 波段内的电磁参数, 测试频率范围为 X 波段 (8.2~12.4 GHz), 样品尺寸为 22.86 mm×10.16 mm×2 mm。其测试原理为, 将各向同性待测材料填充在法兰内, 通过测试两端口的反射参数及传输参数来计算材料的电磁参数(相对复介电常数实部 ϵ' 、虚部 ϵ'' 及相对复磁导率实部 μ' 、虚部 μ'')。电磁波吸收材料的反射损耗(Reflection loss, RL, 单位 dB)根据以下公式计算得到:

$$Z_0 = \sqrt{(\mu_0/\epsilon_0)} \quad (\text{S1})$$

$$Z_{\text{in}} = Z_0 \sqrt{(\mu_r/\epsilon_r)} \tanh \left\{ j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{(\mu_r)(\epsilon_r)} \right\} \quad (\text{S2})$$

$$\text{RL} = 20 \log |(Z_{\text{in}} - Z_0)/(Z_{\text{in}} + Z_0)| \quad (\text{S3})$$

式中, ϵ_0 和 μ_0 分别为自由空间的复介电常数和复磁导率; Z_0 为自由空间的阻抗; Z_{in} 为材料的输入阻抗; ϵ_r 和 μ_r 分别为材料的相对复介电常数和相对复磁导率; f 为电磁波频率(Hz); d 为吸波层厚度(m); c 为光速(2.998×10^8 m/s)。除了反射损耗之外, 另一个衡

量材料电磁波吸收性能的参数是有效吸收频宽, 通常以 $\text{RL} < -10$ dB 所对应的频宽作为有效吸收频宽(EAB)。

利用 CST Studio Suite 2023 软件对样品的雷达散射截面(RCS)特性进行模拟。首先在理想导体(PEC)基板(200 mm×200 mm, 厚度 1 mm)上建立吸收层, 厚度为各样品最小反射损耗(RL_{min})对应的值, 平面波入射方向为 Z 轴, 模拟频率为峰值对应的频率。划分网格后, 按照公式(4)计算 RCS(单位 $\text{dB} \cdot \text{m}^2$):

$$\text{RCS} = 10 \lg \left(\left(\frac{4\pi S}{\lambda^2} \right) \left| \frac{E_s}{E_i} \right| \right)^2 \quad (\text{S4})$$

式中, S 为平面面积, λ 为电磁波的波长, E_s 和 E_i 分别为散射波和入射波的电场强度。

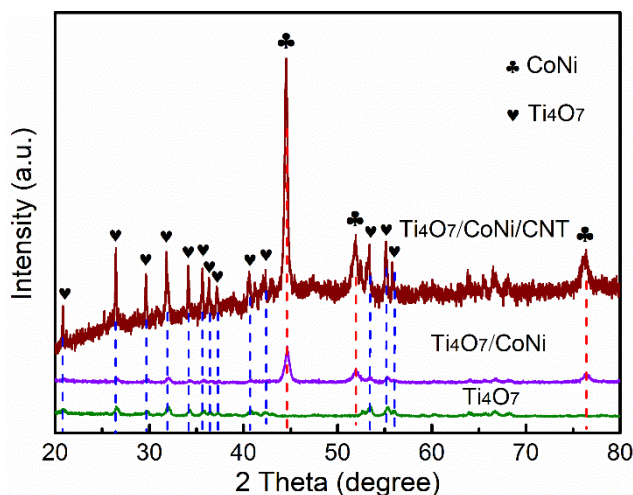


图 S1 TCNC-4 样品的 XRD 图谱

Fig. S1 XRD pattern of TCNC-4 sample

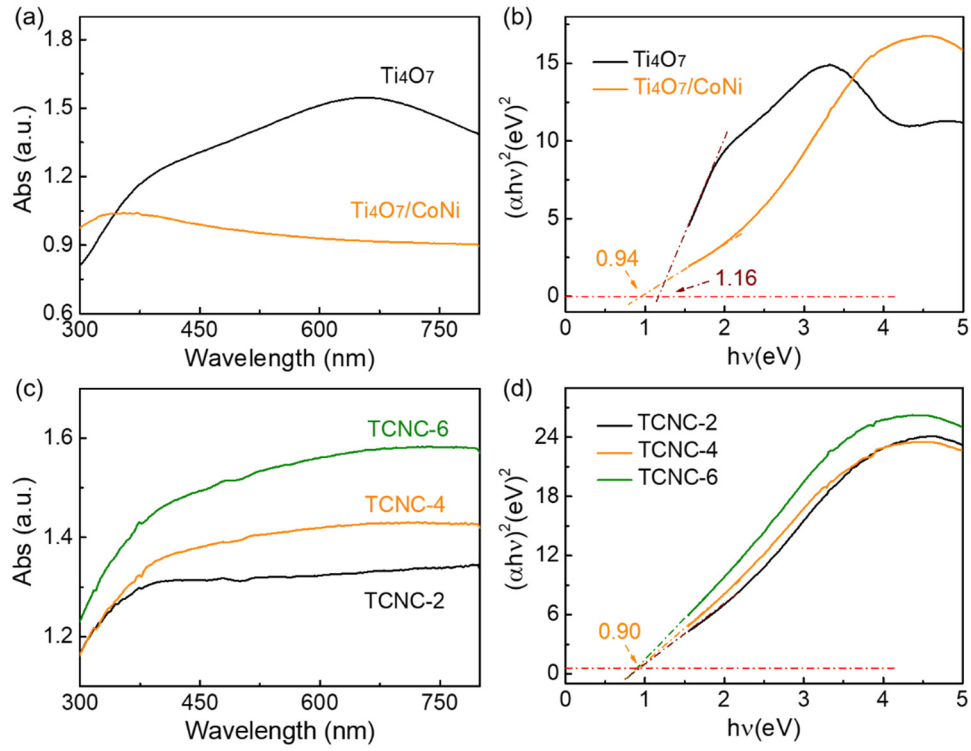


图 S2 Ti_4O_7 、 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}$ 和不同 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 样品的禁带宽度

Fig. S2 Bandgap widths of Ti_4O_7 and $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}$ and different $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ samples

(a) UV-Vis spectra and (b) Tauc plots of Ti_4O_7 and $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}$ samples; (c) UV-Vis spectra and (d) Tauc plots of different $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ samples

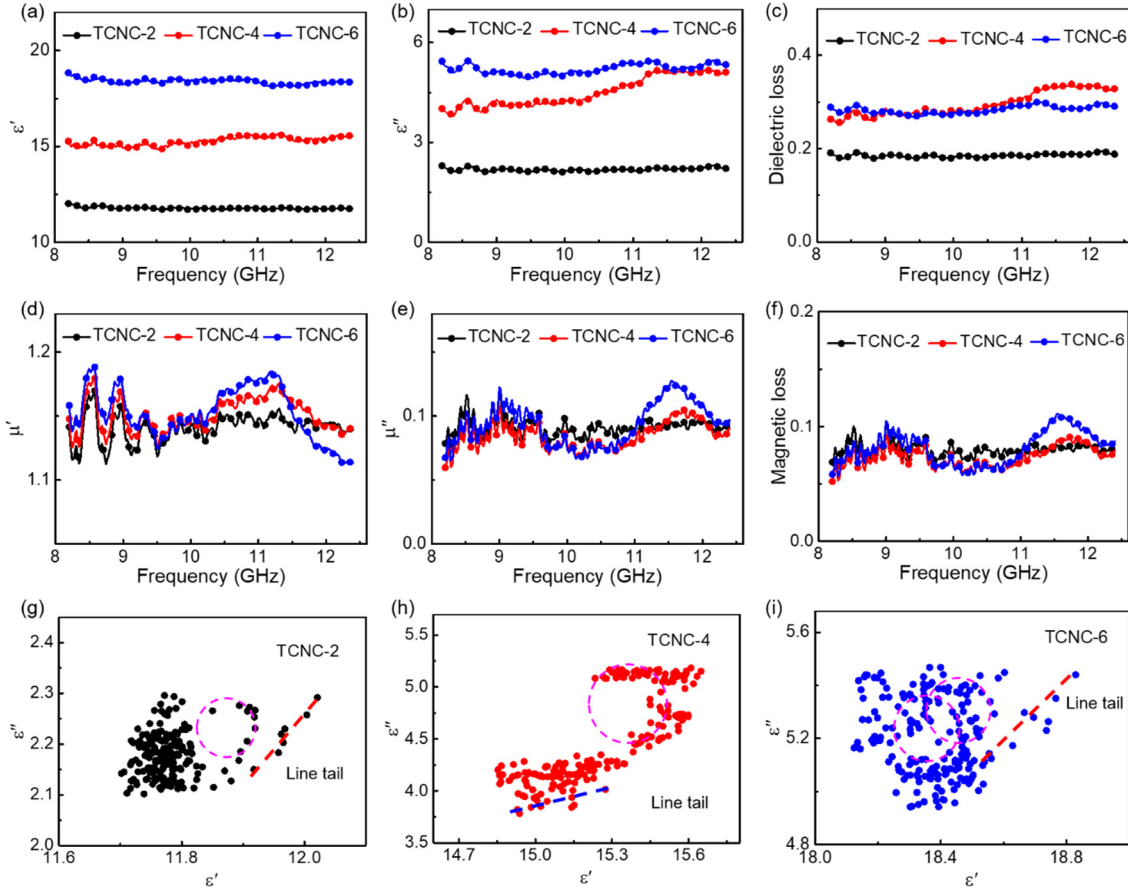


图 S3 不同 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 样品的电磁参数

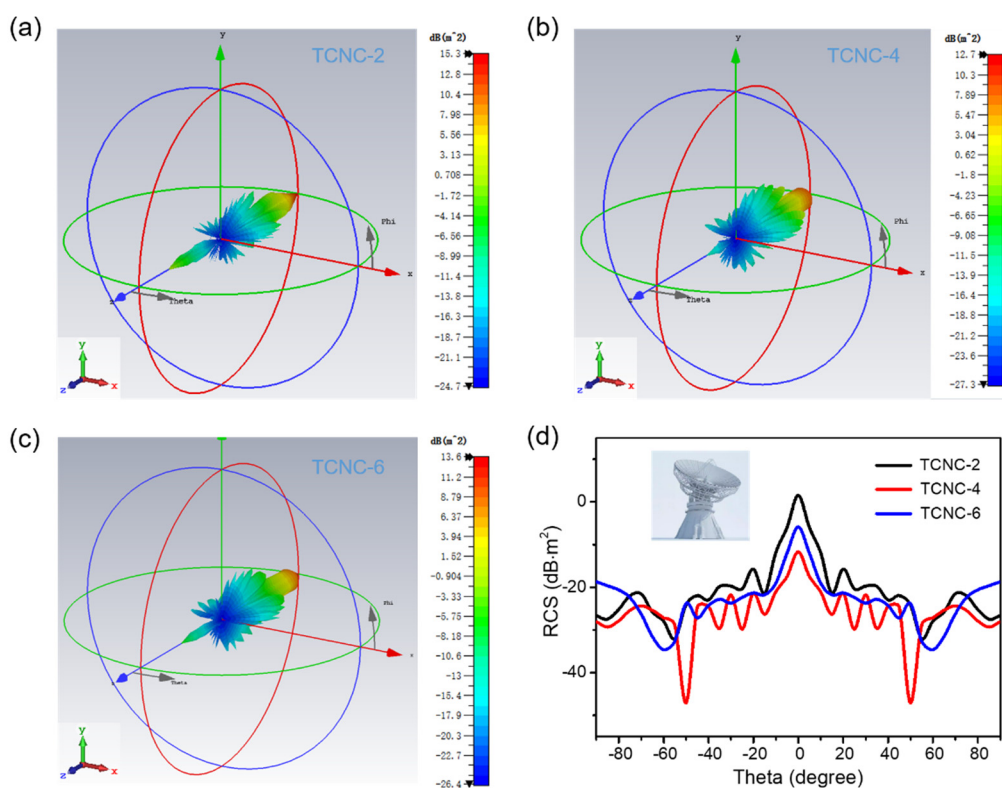
Fig. S3 Electromagnetic parameters of different $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ samples

(a) ϵ' ; (b) ϵ'' ; (c) Dielectric loss tangent value; (d) μ' ; (e) μ'' ; (f) Magnetic loss tangent value;

(g-i) Cole-Cole curves of (g) TCNC-2, (h) TCNC-4 and (i) TCNC-6 samples

表 S1 钛氧化物基复合吸收剂的电磁波吸收性能对比^[18, 20, 23-25, 32, 43]Table S1 Comparison of microwave capability of titanium oxide-based absorbers^[18, 20, 23-25, 32, 43]

Sample	Filler content/% (in mass)	Thickness/mm	$RL_{\min}/\text{dB}$	EAB/GHz	Ref.
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_{2-x}$	50	2.90	-47.6	6.5-12.2	[18]
$\text{Ti}_x\text{O}_{2x-1}/\text{CNT}$	40	2.04	-63.8	9.4-12.4	[20]
Ti_4O_7	50	1.77	-46.2	10.0-12.4	[23]
$\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{Ni}$	50	1.65	-20.2	8.5-10.4	[24]
$\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}$	50	1.85	-69.1	8.2-10.8	[25]
$\text{Ti}_x\text{O}_{2x-1}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	40	2.12	-36.7	8.3-11.0	[32]
Ti_2O_3	50	3.00	-37.6	18.6-20.6	[43]
$\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{C}$	50	3.00	-26.8	19.0-22.2	[43]
$\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$	45	2.03	-80.6	8.2-10.2	This work

图 S4 不同 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ 样品的 RCS 模拟结果Fig. S4 RCS simulation results of different $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{CoNi}/\text{CNT}$ samples
(a) TCNC-2; (b) TCNC-4; (c) TCNC-6; (d) RCS values at different angle