Ti₃C₂T_x MXene 负载玻璃纤维材料制备 与电磁屏蔽性能

秦文峰,符佳伟,刘国春,王新远,李亚云,范宇航

(中国民用航空飞行学院,四川 广汉 618307)

摘 要:采用多巴胺对玻璃纤维织物改性处理和原位生成 Ti₃C₂T_x MXene,通过真空抽滤法制备了 Ti₃C₂T_x 负载玻璃纤 维复合材料,研究了 Ti₃C₂T_x 负载量对电磁屏蔽的影响。结果显示:刻蚀之后 Ti₃C₂T_x 的(002)衍射峰从 2*θ*=9.5°移动到 2*θ*=6.1°, Ti₃AlC₂ 的(104)衍射峰消失不见,表明 Ti₃C₂T_x 刻蚀成功。SEM 结果表明,成功地将 Ti₃C₂T_x 纳米片附着在玻璃纤维表面,改善了玻璃纤维的导电网络。由于 Ti₃C₂T_x 高导电性和表面的-OH 官能团,电磁波和其发生欧姆损耗和偶 极损耗,从而降低电磁波能量,达到电磁屏蔽效果。在 2~18 GHz 频率范围内,Ti₃C₂T_x 负载量为 2.55 mg/cm² 的 MGF-4 的最大电磁屏蔽效果为 55.1 dB,其表面电阻为 0.95 Ω/sq。

关键词: 玻璃纤维; Ti₃C₂T_x MXene; 电磁屏蔽

中图法分类号: TG113.22⁺4 文

文献标识码:A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3896-06

在现代社会生活中,由于人们生活中电子设备的 广泛使用,已经造成了严重的电磁干扰和电磁辐射。 它不仅会影响电子通信的正常工作,而且会对人体健 康造成潜在的危害^[1-3]。近年来,以碳纳米管、石墨烯 等为代表的碳基材料^[4-7]被广泛应用于微波吸收和电 磁屏蔽材料的研发与制备。相比与传统碳基材料,新 出现的二维 MXene 材料具有高比表面积、高导电性 等特性,这些特性使 MXenes 拥有广泛的应用前景。

MXene 是一种新型的二维过渡金属碳/氮化物和 碳-氮化物,通过选择性地从三维的 *MAX* 结构中刻蚀 Al 层来制备的^[8]。MXene 一般表示为 $M_{n+1}X_nT_x$,表达 式中: *M* 表示早期过渡金属(如 Ti、V、Nb、Mo等),*X* 一般代表 C 或 N 元素, T_x 为表面官能团(如-O、-OH、 -F 基团)^[9-12]。其中,Ti₃C₂T_x是 MXenes 种类中最具代 表性的产物之一,在电磁屏蔽^[13,14]、微波吸收^[15]和超 级电容器^[16]领域受到广泛关注。Shahzad ^[17]课题组制 备出一种柔韧性和高导电性 Ti₃C₂T_x/SA 薄膜,厚度仅 为 45 μm 时,电磁屏蔽为 92 dB。北京理工大学 He^[18] 等通过自组装制备了超薄的 Mxene 复合薄膜,发现厚 度 100 μm Ti₃C₂T_x/羟乙基纤维素复合膜的电磁屏蔽超 过 20 dB,比屏蔽效能达到 7000 dB cm²/g。因此,

Ti₃C₂T_x MXene 在电磁屏蔽领域具有潜在的应用前景。 玻璃纤维具有优良的力学性能,在很多领域得到 广泛应用,但其本身不具备导电性,限制了应用范围。 导电性玻纤维常见制备方法有化学镀、化学气相沉积 等技术。化学镀虽然具有方便和经济性,但是镀液的 处理比较麻烦,对环境污染较大;化学气相沉积技术 拥有金属涂层厚度均匀、沉积速度快等优点,但在处 理温度较高,会对纤维和织物强度和模量等力学性能 有一定影响;因此,本研究通过真空抽滤法制备 Ti₃C₂T_x负载玻璃纤维,使玻璃纤维具备良好的导电 性,研究了不同 Ti₃C₂T_x负载量时的电磁屏蔽性能。

1 实 验

试验及试剂:玻璃纤维织物切成 2.7 cm×2.7 cm, 盐酸(37%)、氟化锂(LiF)、乙醇(C₂H₅OH)和丙酮 (CH₃COCH₃)均从成都科龙试剂有限公司购买;三羟甲 基氨基甲烷(Tris)和多巴胺盐酸盐从西亚试剂有限公司 购买; Ti₃AlC₂ MAX 相 (纯度 99 %,粒度约 38 μm)从 福斯曼科技(北京)有限公司购买,所有化学试剂均为分 析纯。

采用原位生成 HF 蚀刻法制备了 Ti₃C₂T_x MXene:将 3 mol 氟化锂添加到 20 mL 的 12 mol 盐酸 (浓度 37%) 中,让混合溶液搅拌 10 min,确保氟化锂完全溶解。缓 慢加入 1 g Ti₃AlC₂粉末,在 38 ℃油浴下反应 48 h。用 去离子水稀释,采用 8000 r/min 离心时间 5 min,重复上 述步骤数次,直到上清液 pH 值大于 5,就可以得到多层 碳化钛 (m-Ti₃C₂T_x)。将最终的粘土状物体放进 250 mL

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 四川省教育厅项目(18ZB0686); 民航局教育人才类项目(14002600100017J170)

作者简介:秦文峰,男,1976年生,博士,教授,中国民用航空飞行学院航空工程学院,四川 广汉 618307, E-mail: qwfgrh@126.com

去离子水中,在冰浴中超声处理1h,3500 r/min 离心1h,最后制备出少层的碳化钛(d-Ti₃C₂T_x)纳米片备用。

将玻璃纤维放入乙醇和丙酮(体积比 1:1)的混合 溶液中超声清洗 30 min。用离子水冲洗数次,在 60 ℃ 烘箱干燥 2 h,用 40 g/L NaOH 在室温下蚀刻 24 h, 去离子水冲洗数次,随后放入烘箱干燥。最后,将 0.2 g 多巴胺溶于 150 mL 去离子水中,用 Tris 调节 pH 至 8.5。在室温下浸入多巴胺溶液中 24 h,然后用去离子 水冲洗数次,在 60 ℃下干燥 2 h。

通过真空过滤方法,将一定体积的 Ti₃C₂T_x 溶液抽 滤在改性玻璃纤维织物上,在真空烘箱中 60 ℃干燥 6 h。玻璃纤维上 Ti₃C₂T_x 负载量分别为 1.12、1.61、2.01、 2.55 mg/cm²,标记为 MGF-1、MGF-2、MGF-3、MGF-4。

玻璃纤维织物表面 Ti₃C₂T_x含量计算公式如下:

负载量=
$$\frac{W_1 - W_2}{A}$$
 (1)

式中: W_1 和 W_2 分别为织物涂覆前后的质量(mg)。 A 是织物样品的面积(cm²)。

用 X 射线衍射仪(Xpert Pro MPO)研究了 Ti₃AlC₂、 Ti₃C₂T_x和 Ti₃C₂T_x负载玻璃纤维的晶体结构。使用 X 射线光电子能谱仪(Escalab 250Xi)进行 XPS 测试。用 SEM(JSM-5900LV)观察了 Ti₃C₂T_x负载玻璃纤维的微 观形貌。采用接触角测定仪(HARE-SPCAX1)测试样品 表面接触角性能。用四探针装置(RTS-9)测量了 Ti₃C₂T_x 负载玻璃纤维的表面电阻。在矢量网络分析仪 (Keysight E5063A ENA)上测试了样品在 2~18 GHz 频 率范围内的电磁屏蔽特性。

2 结果与讨论

2.1 Ti₃C₂T_x 负载玻璃纤维 XRD 分析

图 1 为样品的 XRD 图谱。XRD 图谱表明,Ti₃C₂T_x 的(002)衍射峰出现和 Ti₃AlC₂的(104)衍射峰强度降低 或消失可以证实 Ti₃AlC₂的铝层已经被选择性的刻蚀 掉了。从图谱中可以看出,经过 48 h 刻蚀后,Ti₃AlC₂ 的(104)衍射峰消失不见,刻蚀之后(002)衍射峰的位置 向左偏移,从 2 θ =9.5°移动到了 2 θ =6.1°,表明经过刻 蚀之后的已经生成了 Ti₃C₂T_x产物。由于 Ti₃C₂T_x负载 玻璃纤维材料表面 Ti₃C₂T_x负载量较少。因此,其(002) 衍射峰强度没有纯 Ti₃C₂T_x的衍射峰强。

2.2 $Ti_3C_2T_x$ 负载玻璃纤维形貌分析

图 2 分别为玻璃纤维粗化、多巴胺改性、Ti₃C₂T_x 涂覆改性玻璃纤维织物的 SEM 形貌。经过 NaOH 刻 蚀之后,玻璃纤维表面出现大量点状痕迹,使得纤维 表面变得粗糙;多巴胺在溶液中自发氧化聚合,多巴 胺溶液的颜色慢慢地从浅棕色变成深黑色,原始玻璃 纤维颜色从亮白色变成灰色(图 2b),表面成功地聚 合出多巴胺。从图 2a 的 SEM 照片可以看到,刻蚀后 的纤维相对粗糙,有利于多巴胺自发氧化聚合。改性 后的玻璃纤维表面不同于刻蚀后的玻璃纤维,会在玻 璃纤维表面产生多巴胺点状结块。MPG-1 和 MPG-4 样品的表面上都有明显的外观皱纹。首先,在制备过 程中由于 Ti₃C₂T_x负载量较少,通过可以看出 MPG-1 的 Ti₃C₂T_x纳米片负载在玻璃纤维上形成一层致密的、 连续的褶皱膜,可以使绝缘的玻璃纤维具有导电性能。 随着 Ti₃C₂T_x负载量的增加,负载在玻璃纤维上的同 时,绝大部分都沉积在织物表面形成一层致密的 Ti₃C₂T_x薄膜,可以进一步提升玻璃纤维的导电性。

2.3 Ti₃C₂T_x负载玻璃纤维 XPS 分析

Ti₃C₂T_x 负载玻璃纤维 X 射线光电子能谱(XPS) 见图 3。结果显示,Ti₃C₂T_x 负载玻璃纤维存在 Ti,C, O和 F元素,Ti 2p 区域的 XPS 光谱,分别为 Ti-C、Ti²⁺、 Ti³⁺以及 TiO₂,这些峰对应于 Ti 的不同氧化态,表明末 端基团与 Ti₃C₂T_x 具有不同的组合,分别位于 455、 455.6、456.7、458.5、461.1、462.2、463.2、463.7 eV; 位于 282、282.3、284.5、285.5、289.1 eV 处的峰对应 C Is 光谱中的 Ti-C-T_x,C-C,-CH₂-&-CH₃-,CH₄/CO,其 中再结合能 282、282.3 eV 处证实了 Ti₃C₂T_x MXene 的 存在;在 O 1s 区域 529.8、530.5、531.6 和 533.2 eV 处 出现 4 个峰,分别对应 TiO₂、C-Ti-O_x、C-Ti-(OH)_x/-OH 和 Ti-H₂O 键;F 1s 光谱 685.2 和 686.2 eV 处分别对应 C-Ti-F_x 的 Al-F_x成分。XPS 光谱分析表明 Ti₃C₂T_x 表面存 在大量(-OH,-F,-O)。

2.4 Ti₃C₂T_x负载玻璃纤维接触角测试

Ti₃C₂T_x负载玻璃纤维接触角如图 4 所示。在没有 经过 NaOH 刻蚀的玻璃纤维织物接触角高达 117.9°,具 有高疏水性;经过 NaOH 刻蚀以后,接触角下降到 94.3°,



图 1 Ti₃AlC₂、多巴胺改性玻璃纤维、Ti₃C₂T_x负载玻璃纤维和 Ti₃C₂T_x的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Ti_3AlC_2, modified GF by dopamine, $Ti_3C_2T_x/GF \mbox{ and } Ti_3C_2T_x$



图 2 NaOH 刻蚀、改性之后 MPG-1 及 MPG-4 的 SEM 照片 Fig.2 SEM images of NaOH etched GF (a), PDA modified GF (b), MPG-1 (c), and MPG-4 (d)



图 3 $Ti_3C_2T_x$ 负载玻璃纤维 XPS 光谱图以及各元素光谱图 Fig.3 Survey XPS spectrum of the $Ti_3C_2T_x$ composite (a) and Ti 2p (b), C 1s (c), F 1s (d), and O 1s (e) spectra

相比于未刻蚀的接触角变小,说明有利于多巴胺和 Ti₃C₂T_x的负载; MPG-1 的接触角为 57.6°,相比改性玻 璃纤维的接触角有了巨大的下降,因为在 Ti₃C₂T_x 包裹 玻璃纤维织物之后,Ti₃C₂T_x 纳米片表面大量的-OH 提升

织物的亲水能力;但是 MPG-4 样品相比于 MPG-1 的接触角上升到 72.1°,因为经过 Ti₃C₂T_x 涂覆后,大量的 Ti₃C₂T_x 在玻璃纤维织物表面形成一层 Ti₃C₂T_x 薄膜减小 了其于水接触的机会,从而增加了接触角。由于 Ti₃C₂T_x



图 4 玻璃纤维织物、NaOH 刻蚀、MPG-1 及 MPG-4 的接触角照片 Fig.4 Contact angle photo of pure-GF (a), NaOH etched GF (b), MGF-1 (c), and MGF-4 (d)

本身具有的亲水基团羧基,但是相比于原始玻璃纤维织物的接触角还是明显下降,结果表明,Ti₃C₂T_x纳米片负载玻璃纤维织物有利于后续与其他材料复合。

2.5 Ti₃C₂T_x负载玻璃纤维表面电阻分析

图 5 为 Ti₃C₂T_x 负载量对样品表面电阻的影响。样 品的表面电阻随着 Ti₃C₂T_x 负载量的增加而明显降低。 当 Ti₃C₂T_x 负载量为 1.12 mg/cm²时,由于玻璃纤维织物 上的 Ti₃C₂T_x 量较少,表面电阻为 27.48 Ω/sq; 但当 Ti₃C₂T_x 负载量增加至 2.6 mg/cm²时,表面电阻降低至 0.96 Ω/sq。由于随 Ti₃C₂T_x 负载量的增加,Ti₃C₂T_x 纳米 片层堆叠形成了更多的导电网络,提高了导电率从而降 低表面电阻。电子传输有利于提高材料的电导率,而局 部导电网络的形成对复合材料的电导率影响较大^[14]。 Ti₃C₂T_x 负载量越高,Ti₃C₂T_x 纳米片之间的距离越小, 电子更容易传输。因此,Ti₃C₂T_x 负载量越高,电导率越 大,Ti₃C₂T_x 负载玻璃纤维电阻就越小^[20]。

2.6 Ti₃C₂T_x负载玻璃纤维电磁屏蔽分析

双端口网络系统的 *S*₁₁(*S*₂₂)和 *S*₁₂(*S*₂₁)参数代表反射 和透射系数。通过参数分析屏蔽材料的透射率(*T*)、反射 率(*R*)和吸收率(*A*),可以用以下公式表示:

$$R = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \tag{2}$$

$$T = |S_{12}|^2 = |S_{21}|^2$$
(3)

$$A = 1 - T - R \tag{4}$$





总电磁屏蔽通过以下公式计算:

$$SE_{\rm A} = -10 \log\left(\frac{T}{1-R}\right) = -10 \log\left(\frac{|S_{21}|^2}{1-|S_{11}|^2}\right)$$
 (5)

$$SE_{R} = -10\log(1-R) = -10\log(1-|S_{11}|^{2})$$
(6)
$$SE_{T} = SE_{A} + SE_{R} + SE_{M} \approx SE_{A} + SE_{R}$$
(7)

 $SE_{T} = SE_{A} + SE_{R} + SE_{M} \approx SE_{A} + SE_{R}$ (7) 式中, SE_{A} 是吸收损耗; SE_{R} 是反射损耗, SE_{M} 是多重 内部反射损耗, SE_{T} 是总电磁屏蔽损耗。当 SE_{A} 大于 10 dB 时, SE_{M} 可以忽略不计^[16]。

在 2~18 GHz 频率范围内测试电磁屏蔽性能效能如 图 6 所示。由于玻璃纤维本身的绝缘性质,因此几乎没

有电磁屏蔽性能。相反,随着 $Ti_3C_2T_x$ 负载量的增加, 样品的 SE_T 和 SE_A 随之增大,MGF-1、MGF-2、MGF-3、 MGF-4 最大电磁屏蔽分别为 19.7、30.4、47.1 和 55.1 dB, 表明其具有优异的屏蔽性能。从图 6c 可以看出,随着 $Ti_3C_2T_x$ 负载量的增加,平均电磁屏蔽无论是 SE_T 还是 SE_A 都是增加。平均 EMI SE_T 从 18.3 dB 增加到 52.4 dB, 平均 EMI SE_A 从 14.9 dB 增加到 46.8 dB。随着 $Ti_3C_2T_x$ 负载量的增加,总的电磁屏蔽性能明显提升,且 SE_T 值和 SE_A 值的变化幅度远远高于 SE_R 值, SE_A 值远远大于 SE_R 值,因此吸收损耗在总的电磁屏蔽中起主导作用^[16.19.20]。 首先,由于 $Ti_3C_2T_x$ 具有高导电性,表面具有大量自由 电子,电磁波进入后就立即被反射,剩余的电磁波通过 Ti₃C₂T_x纳米片与高电子密度 Ti₃C₂T_x相互作用,产生欧姆 损耗从而降低电磁波能量,达到电磁屏蔽效果^[16]。其次, Ti₃C₂T_x 薄膜结构导致丰富的界面极化和散射传播的电 磁波,这有利于电磁波进入薄膜结构之后的内部反射和 吸收^[21],有效提高了 Ti₃C₂T_x 负载玻璃纤维织物的电磁 屏蔽性能。最后,通过 Ti₃C₂T_x 的 XPS 分析表明,Ti₃C₂T_x 表面有许多缺陷和-OH 官能团。官能团的电荷密度差 异会显现出非对称性,形成偶极子,缺陷和官能团结 构导致电子在空间中分布的不对称性,之间形成偶极 矩。在交变电磁场作用下,这些偶极子被极化,通过 弛豫损耗将电磁能转化为热能,从而使电磁波的能量 衰减,达到电磁屏蔽效果^[4,22,23]。



图 6 Ti₃C₂T_x负载玻璃纤维在 2~18 GHz 频率的电磁屏蔽和平均电磁屏蔽

Fig.6 EMI SE_T (a) and EMI SE_A (b) of the samples with different $Ti_3C_2T_x$ loadings; average EMI SE in frequency range of 2~18 GHz (c)

3 结 论

1) 采用真空辅助过滤法制备了不同 Ti₃C₂T_x 负载量 玻璃纤维复合材料。成功地将 Ti₃C₂T_x 纳米片附着在玻 璃纤维表面,改善了玻璃纤维的导电网络。

 Ti₃C₂T_x的(002)衍射峰出现,Ti₃AlC₂的(104)衍射 峰消失。因此,Ti₃C₂T_x成功制备。

3) 随着不同 $Ti_3C_2T_x$ 负载量的增加, $Ti_3C_2T_x$ 负载玻 璃纤维的表面电阻(MGF-4)达到 0.96 Ω /sq。

4) 在 2~18 GHz 频率范围内, 电磁屏蔽性能随 Ti₃C₂T_x 负载量增大而增加, MGF-4 最大电磁屏蔽效果 为 55.1 dB。

参考文献 References

- [1] Lu Tong(日 通), Zhang Enshuang(张恩爽), Yuan Yin(原 因) et al. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化 学学报) [J], 2019, 40(10): 2059
- [2] Lu Jian(卢健), Wei Wei(危韦), Yang Guang(杨光) et al. New Chemical Materials (化工新型材料)[J], 2019, 47(9): 104

- [3] Wang Jianzhong(王建忠), Xi Zhengping(奚正平), Tang Huiping (汤慧萍) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金 属材料与工程)[J], 2011, 40(9): 1688
- [4] Cao W Q, Wang X X, Yuan J et al. Journal of Materials Chemistry C[J], 2015, 3(38): 10 017
- [5] Balci O, Polat E O, Kakenov N et al. Nature Communications[J], 2015, 6: 6628
- [6] Cao M S, Song W L, Hou Z L et al. Carbon[J], 2010, 48(3): 788
- [7] Wen B, Cao M S, Lu M M et al. Advanced Materials[J], 2014, 26(21): 3484
- [8] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V et al. Advanced Materials[J], 2011, 23(37): 4248
- [9] Cao M S, Cai Y Z, He P et al. Chemical Engineering Journal[J], 2019, 359: 1265
- [10] Fan Z M, Wang Y S, Xie Z M et al. Nanoscale[J], 2018, 10(20): 96 429 652
- [11] Alhabeb M, Maleski K, Anasori B et al. Chemistry of Materials[J], 2017, 29(18): 7633

- [12] Verger L, Xu C, Natu Va et al. Current Opinion in Solid State and Materials Science[J], 2019, 23(3): 149
- [13] Liu J, Zhang H B, Sun R H et al. Advanced Materials[J], 2019, 29 (38): 1 702 367
- [14] He P, Wang X X, Cai Y Z et al. Nanoscale[J], 2019, 11(13):6080
- [15] Qing Y C, Zhou W C, Luo F et al. Ceramics International[J], 2016, 42(14): 16 412
- [16] Zhu M S, Huang Y, Deng Q H et al. Advanced Energy Materials[J], 2016, 6(21): 1 600 969
- [17] Shahzad F, Alhabeb M, Hatter C B et al. Science[J], 2016, 353(6304): 137

- [18] He P, Cao M S, Cai Y Z et al. Carbon[J], 2020, 157: 80
- [19] Geng L, Zhu P, Wei Y et al. Cellulose[J], 2019, 26(4): 2833
- [20] Cui C, Xiang C, Geng L et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 788: 1246
- [21] Cao W T, Chen F F, Zhu Y J et al. ACS Nano[J], 2018, 12(5): 4583
- [22] He P, Cao M S, Shu J C et al. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(13): 12 535
- [23] Cao M S, Wang X X, Cao W Q et al. Small[J], 2018, 14(29): 1 800 987

Preparation and Electromagnetic Shielding Properties of Ti₃C₂T_x MXene/ Glass Fiber Composites

Qin Wenfeng, Fu Jiawei, Liu Guochun, Wang Xinyuan, Li Yayun, Fan Yuhang (Civil Aviation Flight University of China, Guanghan 618307, China)

Abstract: The $Ti_3C_2T_x$ MXene was successfully etched via situ HF method. Glass fiber was modified with dopamine. The $Ti_3C_2T_x$ /Glass fiber composites were prepared by the vacuum filtration, the EMI SE of the samples with different $Ti_3C_2T_x$ loadings was studied. The results show that the peak at 002 is moved from 2θ =9.5° to 2θ =6.1°, and peak at 104 of Ti_3AlC_2 disappears after etching by in-situ HF method. The $Ti_3C_2T_x$ is successful obtained. SEM image indicates that the $Ti_3C_2T_x$ nanosheets are successfully attached to the surface of the glass fiber, which improve the conductive network of the glass fiber. Electromagnetic wave energy and $Ti_3C_2T_x$ loaded glass fiber possess electromagnetic shielding effect, due to the high conductivity of $Ti_3C_2T_x$ and a large amount of electrons on the surface, which induces that contribute to ohmic losses with electromagnetic waves. The maximal electromagnetic shielding effectiveness of the $Ti_3C_2T_x$ loading of 2.55 mg/cm² is 55.1 dB in the frequency range of 2~18 GHz, and the surface resistance is 0.95 Ω /sq.

Key words: glass fiber; $Ti_3C_2T_x$ MXene; electromagnetic shielding effectiveness

Corresponding author: Qin Wenfeng, Ph. D., Professor, Aviation Engineering Institute, Civil Aviation Flight University of China, Guanghan 618307, P. R. China, E-mail: qwfgrh@126.com