

层状 $Ti_3C_2T_x$ /水性聚氨酯复合双层薄膜的制备及电磁屏蔽性能

秦文峰 符佳伟 李亚云 王新远 肖鹏

(中国民用航空飞行学院, 航空工程学院, 广汉 618307)

文 摘 采用交替真空抽滤制备 $Ti_3C_2T_x$ MXene/WPU复合双层薄膜,用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)表征了微观形貌,X射线衍射仪(XRD)测试了晶体结构,通过矢量网络分析仪测试了电磁屏蔽性能。结果表明,可以通过超声离心制备出少层 $Ti_3C_2T_x$;复合双层薄膜具有高韧性、高导电性以及优异的电磁屏蔽性能,表面电阻为 $3.57\ \Omega$;电磁屏蔽性能结果表明,MWPU_{3,1}的复合薄膜屏蔽性能为37.9 dB。在X波段与K波段,MWPU_{3,1}复合薄膜性能较为优异,且复合薄膜是吸收型电磁屏蔽材料。

关键词 双层薄膜, $Ti_3C_2T_x$ MXene,韧性,电磁屏蔽

中图分类号:TB34

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2021.03.008

Preparation and Electromagnetic Shielding Performance of Layered $Ti_3C_2T_x$ / Waterborne Polyurethane Composite Double-layer Films

QIN Wenfeng FU Jiawei LI Yayun WANG Xinyuan XIAO Peng

(Aviation Engineering Institute, Civil Aviation Flight University of China, Guanghan 618307)

Abstract The $Ti_3C_2T_x$ MXene/WPU composite double-layer films was prepared by the alternate suction filtration, and the microscopic morphology was characterized by scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM), and the crystal structure was tested by X-ray diffractometer (XRD). And electromagnetic shielding performance was tested by vector network. The results show that a few layers of $Ti_3C_2T_x$ can be prepared by ultrasonic centrifugation, the composite double-layer films have high flexibility, excellent conductivity and electromagnetic shielding performance, the surface resistance of the composite double-layer film is $3.57\ \Omega$. The electromagnetic shielding results show that the shielding performance of the composite film of MWPU_{3,1} is 37.9 dB. In X-band and K-band, MWPU_{3,1} composite film has better performance, and the composite films is absorbent electromagnetic shielding material.

Key words Double-layer films, $Ti_3C_2T_x$ MXene, Flexibility, Electromagnetic shielding

0 引言

随着5G无线通讯系统的逐渐发展和应用,高集成化的电子通信和电子设备迅速发展,产生的电磁辐射和干扰问题已经不可避免,航天、医疗以及军事等领域正在面临着严峻挑战^[1-3]。目前,现代民航飞机采用大量电传操纵系统,大量电磁辐射会使航空

电子设备发生故障和退化,严重时可能导致机毁人亡的惨剧^[4-6]。因此,研究高性能的电磁屏蔽材料对于解决航空、军事等领域中的电磁辐射污染问题是有效途径之一。金属或金属氧化物复合材料作为传统的电磁干扰材料,具有高导电性和优异的磁导率,但由于其密度高、吸收带宽窄、阻抗差等特点,并不

收稿日期:2020-10-17

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

第一作者简介:秦文峰,1976出生,教授,主要从事复合材料结构维修与表面技术研究工作。E-mail:qwfgqh@126.com

是首选材料^[7-8]。MXenes是一种类似石墨烯的二维(2D)过渡金属碳化物/氮化物族,通常用 $M_{n+1}X_nT_x$ 来表示,其中M为过渡金属,X为碳或氮, T_x 为功能表面末端(如—O,—F,—OH)^[9-11]。其优异的金属导电性、亲水性、机械性能以及与有机高分子良好的相互作用,在储能领域^[12]、传感器^[13]、光催化^[14]、微波吸收和电磁屏蔽领域被广泛应用^[15-17]。其中, $Ti_3C_2T_x$ 作为MXene族中最具代表性的产品之一,自从发现以来就在电磁屏蔽和微波吸收领域被广泛报道^[18],但是单一的 $Ti_3C_2T_x$ 薄膜具有韧性差、易氧化等缺点。而聚氨酯具有耐低温、柔韧性好、附着力高等优点被广泛应用。因此,本文通过刻蚀法制备 $Ti_3C_2T_x$ MXene,采用交替真空过滤方法制备 $Ti_3C_2T_x$ MXene/水性聚氨酯薄膜,研究其电磁屏蔽性能,这对拓展航空复合材料电磁屏蔽研究具有重要意义。

1 实验

1.1 材料

盐酸、氟化锂从成都科隆试剂有限公司购买; Ti_3AlCl_2 MAX粉末(纯度99%,400目)采购自福斯曼科技(北京)有限公司;水性聚氨酯(40%)购自广州誉衡新材料有限公司。以上所有化学试剂均为分析纯。

1.2 $Ti_3C_2T_x$ MXene刻蚀

1.56 g 氟化锂和20 mL 9 M HCl (37%)在聚四氟乙烯烧杯中常温搅拌5 min,形成均相溶液确保氟化锂完全溶解。然后将1 g Ti_3AlCl_2 粉末加入混合溶液中,在油浴40 °C下磁力搅拌36 h。将混合后的溶液在8 000 r/min下离心多次,确保上清液的pH>6。然后将沉淀物分散在250 mL去离子水中,在冰浴下超声处理30 min。随后以3 500 r/min离心30 min,收集上层深绿色液体,即剥离后的少层 $Ti_3C_2T_x$ 分散液,用于后续实验。

1.3 MWPU复合双层薄膜制备

制备流程图见图1。

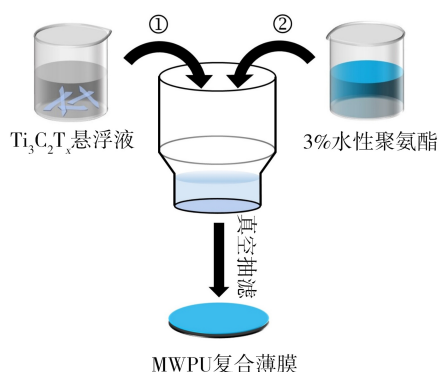


图1 MWPU复合双层薄膜制备流程示意图

Fig. 1 The preparation process of MWPU composite double-layer films

首先将刻蚀好的少层 $Ti_3C_2T_x$ 悬浮液(约1.25 g/L)分别取5、10、15 mL,通过真空过滤到滤纸上。随后将5 mL 3%的水性聚氨酯溶液以同样的方式过滤在 $Ti_3C_2T_x$ 凝胶上。然后在60 °C真空烘箱中干燥1 h形成 $Ti_3C_2T_x$ MXene/WPU复合薄膜,薄膜厚度分别为27.4、32.5、37.3 μm 。经过计算薄膜面密度为0.43、0.86、1.29 mg/cm^2 。将复合材料记作 $MWPU_{x,y}$, $x:y$ 为 $Ti_3C_2T_x$ 悬浮液和水性聚氨酯溶液的体积比。

1.4 测试与表征

用X射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE A25X)测试晶体结构。采用SEM(FEI Inspect F50)观察MWPU复合薄膜的微观形貌。透射电镜TEM(FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN)测试 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片形貌。用四探针装置(RTS-9)测量MWPU复合薄膜的表面电阻,正反面分别测量4次取平均值。涂层测厚仪PosiTector 6000测试复合薄膜厚度,测量5次取平均值。矢量网络分析仪(Keysight E5063A ENA)通过波导管法测量2~18 GHz的电磁屏蔽性能。

2 结果与分析

2.1 MWPU复合双层薄膜结构

$Ti_3C_2T_x$ 纳米片微观形貌和MWPU复合双层薄膜截面结构如图2所示。

图2(a)显示 $Ti_3C_2T_x$ 具有较大的横向尺寸。结果表明,经超声和离心处理后可剥离为少层 $Ti_3C_2T_x$ 纳

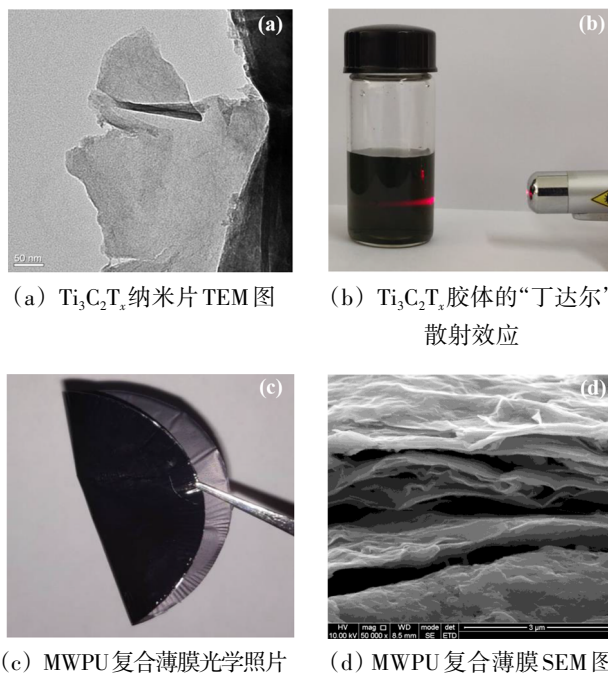


图2 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片微观形貌和MWPU复合双层薄膜截面结构

Fig. 2 TEM image of $Ti_3C_2T_x$ nanosheets, SEM image of MWPU composite double-layer films

米片。图2(b)显示少层 $Ti_3C_2T_x$ 胶体溶液具有“丁达尔”散射效应,说明其水溶液具有良好的分散性能。因此, $Ti_3C_2T_x$ 胶体溶液是可以通过真空过滤制备出均匀的薄膜。通过图2(e)和图2(d)可以看出MWPU复合薄膜中 $Ti_3C_2T_x$ 纳米薄片通过真空过滤形成致密有序的片状推挤,这种结构有利于电子在纳米片层之间相互传输提高复合双层薄膜的导电性。下层的水性聚氨酯与上层的 $Ti_3C_2T_x$ 薄膜紧密粘连,既能减小 $Ti_3C_2T_x$ 薄膜与空气接触面积降低 $Ti_3C_2T_x$ 薄膜氧化的概率,又能提高MWPU复合薄膜整体的强度和韧性。

2.2 MWPU复合双层薄膜XRD分析

从图3看到,原先属于 Ti_3AlC_2 的101、104、105特征峰在刻蚀之后消失不见,(002)峰偏移至低角度,表明刻蚀之后的产物具有较大的层间距,由此可以推断 Ti_3AlC_2 中的Al已经被剥离掉。同时,刻蚀之后 $Ti_3C_2T_x$ 的(002)特征峰向左偏移至 $2\theta=6.65^\circ$ 附近,而MWPU复合薄膜的(002)峰由于抽滤的原因向左偏移到 $2\theta=6.37^\circ$ 附近,说明 $Ti_3C_2T_x$ 被成功刻蚀出来,且符合文献[19]报道。

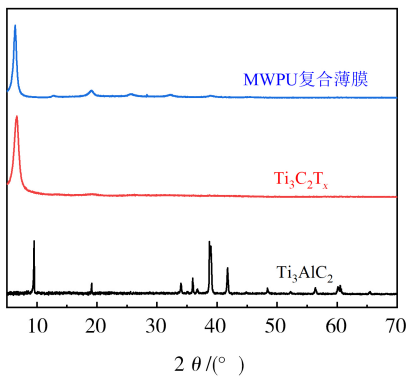


图3 Ti_3AlC_2 、 $Ti_3C_2T_x$ 、MWPU复合薄膜XRD图

Fig. 3 XRD pattern of Ti_3AlC_2 , $Ti_3C_2T_x$, MWPU composite double-layer film

2.3 MWPU复合双层薄膜表面电阻及电磁屏蔽分析

样品测试如图4所示。

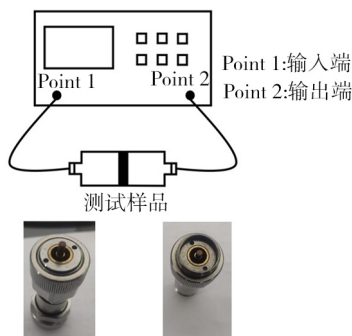


图4 波导管法测试示意图与夹具照片

Fig. 4 The schematic diagram of waveguide method and photos of fixture

图5研究 $Ti_3C_2T_x$ 溶液体积对MWPU复合双层薄膜表面电阻的影响,可以看到表面电阻和电阻误差明显随着体积比的增加而逐渐降低。MWPU_{1:1}样品表面电阻最高为 $18.9\ \Omega$,而MWPU_{3:1}的表面电阻和其电阻误差最小,分别为 3.57 和 $0.08\ \Omega$,优异的导电性可以提升复合薄膜的电磁屏蔽性能。频率在2~18 GHz,MWPU复合双层薄膜样品的平均电磁屏蔽、吸收损耗和总体电磁屏蔽见图6~图9。

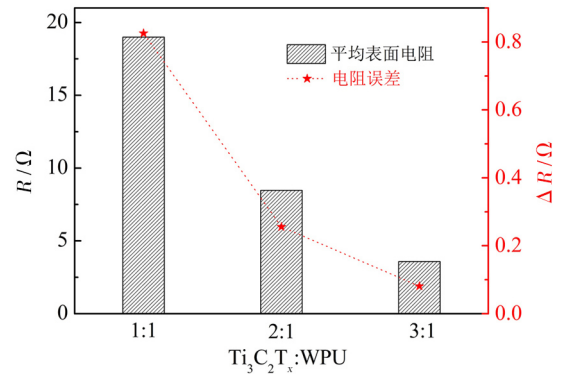


图5 MWPU复合双层薄膜表面电阻

Fig. 5 Surface resistance of MWPU composite double-layer films

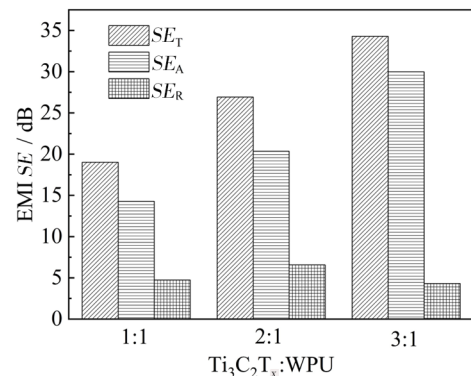


图6 MWPU复合双层薄膜平均电磁屏蔽图

Fig. 6 Average of EMI SE of MWPU composite double-layer films

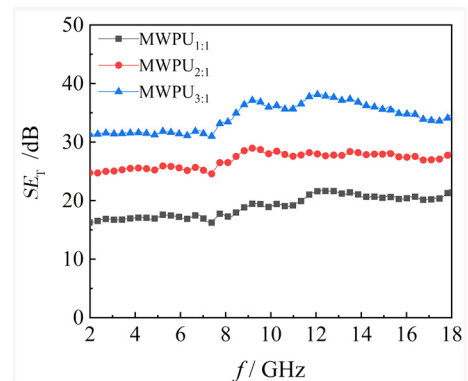


图7 MWPU复合双层薄膜总电磁屏蔽图

Fig. 7 The EMI SE_T of MWPU composite double-layer films

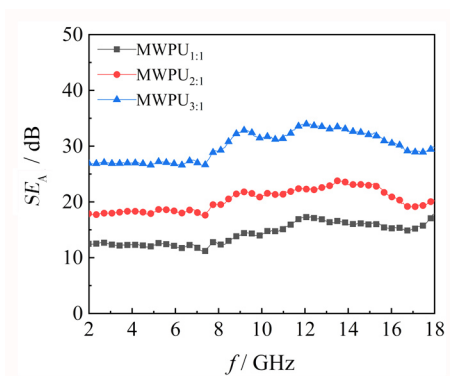


图8 MWPU复合双层薄膜吸收损耗 SE_A 图

Fig. 8 The EMI SE_T of MWPU composite double-layer films

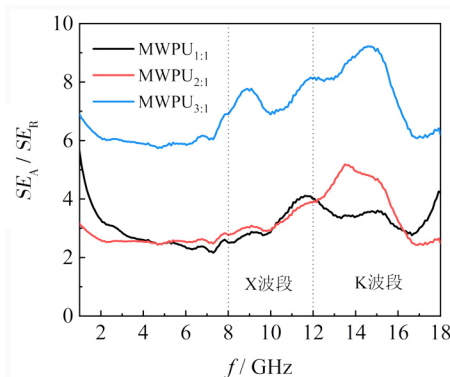


图9 不同频率下MWPU复合双层薄膜的 SE_A/SE_R

Fig. 9 Ratio of SE_A/SE_R of MWPU composite double-layer films

随着体积比的逐渐增大, MWPU复合双层薄膜平均电磁屏蔽性能也从19.01升至34.28 dB。另一方面, MWPU复合双层薄膜的电磁屏蔽和吸收损耗 SE_A 也随体积比的增加而增大,通过图可以看到复合材料的电磁屏蔽和吸收损耗 SE_A 最高可以达到37.9和33.8 dB,其与表面电阻变化规律完全一致。因此, MWPU复合双层薄膜在抗电磁屏蔽领域具有潜在应用价值。2~18 GHz频率范围内不同样品的吸收损耗 SE_A 与反射损耗 SE_R 比值曲线如图9所示。结果显示,无论X波段还是K波段, MWPU_{3,1}复合薄膜的值远大于其他样品值,在约15 GHz处MWPU_{3,1}复合薄膜的值最大约为9.2,表明在总电磁屏蔽性能之内, MWPU_{3,1}复合薄膜的吸收损耗 SE_A 远大于反射损耗 SE_R ,同时说明在X波段和K波段吸收损耗 SE_A 在电磁屏蔽中占主导地位^[20]。通过这几个方面分析MWPU复合双层薄膜的电磁波屏蔽机理:首先,导电的Ti₃C₂T_x纳米片通过真空抽滤堆积在一起,纳米片之间搭接成完整的导电通路,随着体积比逐渐增大,导电通路搭接面积随之增加,大量自由电子的存在降低了复合薄膜整体电阻,同时会反射一部分入射电磁波。其次,剩余的电磁波通过上层的Ti₃C₂T_x薄膜并与Ti₃C₂T_x纳米片的高电子密度相互作用产生欧姆损耗。由于高导电性的Ti₃C₂T_x层具有较高的电荷存储能

力,能够通过电场极化来吸收剩余的电磁波^[21]。最后, Ti₃C₂T_x纳米片表面的官能团,如:—OH、=O、—F,也通过弛豫损耗将通过热量损失来降低入射电磁波能量^[22-23]。

3 结论

(1)通过逐层真空抽滤制备的MWPU复合双层薄膜,此结构既可减少Ti₃C₂T_x与空气的接触面积降低其氧化概率,而水性聚氨酯的加入能提高薄膜整体的柔韧性。

(2)随着体积比的增加, MWPU复合双层薄膜的表面电阻逐渐降低至3.57 Ω,而测试电阻误差也降低至0.08 Ω。

(3)在2~18 GHz频率范围内,电磁屏蔽性能随体积比的增大而增加,而MWPU_{3,1}复合薄膜屏蔽性能为37.9 dB。通过MWPU复合双层薄膜吸收损耗 SE_A 与反射损耗 SE_R 的比值得到在X波段与K波段,复合薄膜的吸收损耗 SE_A 在电磁屏蔽中占主导地位。

参考文献

- [1] MA Z L, KANG S L, MA J Z, et al. Ultraflexible and mechanically strong double-layered aramid nanofiber-Ti₃C₂T_x MXene/silver nanowire nanocomposite papers for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. ACS Nano, 2020, 14(7): 8368-8382.
- [2] 高晓东, 杨卫民, 程礼盛, 等. 导电玻璃纤维及其功能复合材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2021, 38(1): 1-10.
- [3] GAO X D, YANG W M, CHENG L S, et al. Recent research progressing conductive glass fiber and polymer-based functional composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(1): 1-10.
- [4] 李金晶, 王钧. PS微球对导电复合材料介电性能及电磁屏蔽性能的影响[J]. 玻璃钢/复合材料, 2015(3): 40-44.
- [5] LI J J, WANG J. Study on the addition of PS microspheres to the dielectric and EMI properties of the electrical composites [J]. Composites Science and Engineering, 2015(3): 40-44.
- [6] TURCZYN R, KRUKIEWICZ K, KATUNIN A, et al. Fabrication and application of electrically conducting composites for electromagnetic interference shielding of remotely piloted aircraft systems[J]. Composite Structures, 2020, 232: 111498.
- [7] XU M, WANG Y Y, LI X L, et al. Analysis of the influence of the structural parameters of aircraft braided-shield cable on shielding effectiveness [J]. IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, 2020, 62(4): 1028-1036.
- [8] YIN X M, LI H J, HAN L Y, et al. Lightweight and flexible 3D graphene microtubes membrane for high-efficiency electromagnetic-interference shielding[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 124025.
- [9] HU Z K, JI X X, LI B Y, et al. A self-assembled graphene/polyurethane sponge for excellent electromagnetic interference

shielding performance[J]. RSC Advances, 2019, 9(44): 25829–25835.

[8] WANG Q W, ZHANG H B, LIU J, et al. Multifunctional and water-resistant MXene-decorated polyester textiles with outstanding electromagnetic interference shielding and joule heating performances [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(7): 1806819.

[9] 李勉, 黄庆. 三元层状碳氮化合物(MAX相)及其衍生二维纳米材料(MXene)研究趋势与展望[J]. 无机材料学报, 2020, 35(1): 1–7.

LI M, HUANG Q, Recent progress and prospects of ternary layered carbides/nitrides (MAX phases) and their derived two-dimensional nanolaminates (MXenes) [J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(1): 1–7.

[10] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, et al. Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$ MXene) [J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(18): 7633–7644.

[11] 刘冰洁, 刘艳, 周国伟. 二维MXenes基复合材料的制备及在电化学领域的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(10): 1–5.

LIU B J, LIU Y, ZHOU G W. Research progress on preparation of MXenes composites and their applications in electrochemistry[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(10): 1–5.

[12] REN Y Y, ZHU J F, WANG L, et al. Synthesis of polyaniline nanoparticles deposited on two-dimensional titanium carbide for high-performance supercapacitors [J]. Materials Letters, 2018, 214(MAR. 1): 84–87.

[13] LI M H, FANG L, ZHOU H, et al. Three-dimensional porous MXene/NiCo-LDH composite for high performance non-enzymatic glucose sensor[J]. Applied Surface Science, 2019, 495: 143554.

[14] LI N, CHEN X, ONG W J, et al. Understanding of electrochemical mechanisms for CO_2 capture and conversion into hydrocarbon fuels in transition-metal carbides (MXenes) [J]. ACS Nano, 2017, 11(11): 10825–10833.

[15] 张恒宇, 张宪胜, 肖红, 等. 二维碳化物在柔性电磁吸波领域的研究进展[J]. 纺织学报, 2020, 41(3): 182–187.

ZHANG H Y, ZHANG X S, XIAO H, et al. Research progress

of two-dimensional carbide in field of flexible electromagnetic absorbing[J]. Journal of Textile Research, 2020, 41(3): 182–187.

[16] 吕通, 张恩爽, 原因, 等. 大片单层低缺陷MXene的制备及其膜材料的电磁屏蔽性能[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(10): 2059–2066.

LYU T, ZHANG E S, YUAN Y, et al. Preparation of large-size single layer MXene with low defect and electromagnetic shielding performance of MXene film [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(10): 2059–2066.

[17] ZHEN W, CHENG Z, FANG C Q, et al. Recent advances in MXenes composites for electromagnetic interference shielding and microwave absorption [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 136: 105956.

[18] CAO M S, CAI Y Z, HE P, et al. 2D MXenes: Electromagnetic property for microwave absorption and electromagnetic interference shielding[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 1265–1302.

[19] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, et al. Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$ MXene) [J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(18): 7633–7644.

[20] HAN J C, WANG X N, QIU Y F, et al. Infrared-transparent films based on conductive graphene network fabrics for electromagnetic shielding [J]. Carbon, 2015, 87(1): 206–214.

[21] YOUSEFI N, SUN X Y, LIN X Y, et al. Highly aligned graphene/polymer nanocomposites with excellent dielectric properties for high performance electromagnetic interference shielding[J]. Advanced Materials, 2015, 26(31): 5480–5487.

[22] HE P, CAO M S, SHU J C, et al. Atomic layer tailoring titanium carbide MXene to tune transport and polarization for utilization of electromagnetic energy beyond solar and chemical energy [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(13): 12535–12543.

[23] CAO M S, WANG X X, CAO W Q, et al. Thermally driven transport and relaxation switching self-powered electromagnetic energy conversion [J]. Small, 2018, 14(29): 1800987.