



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108620003 A

(43)申请公布日 2018.10.09

(21)申请号 201810514577.2

(22)申请日 2018.05.25

(71)申请人 哈尔滨工业大学

地址 150000 黑龙江省哈尔滨市南岗区西  
大直街92号

(72)发明人 刘宇艳 原因 樊志敏 王友善  
谢志民

(74)专利代理机构 哈尔滨龙科专利代理有限公  
司 23206

代理人 高媛

(51)Int.Cl.

B01J 13/00(2006.01)

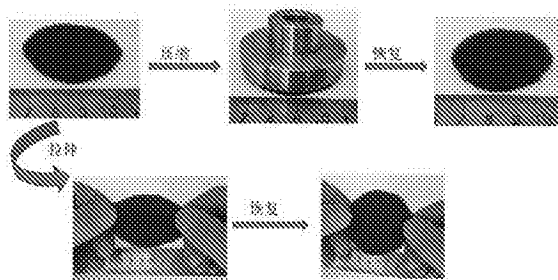
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石  
墨烯复合气凝胶的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种可伸缩的具有高电磁屏  
蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶的制备方  
法,所述方法通过将MXene和还原氧化石墨  
烯进行复合,利用改性剂诱导还原氧化石墨  
烯和MXene以及冷干处理手段形成具有丰  
富孔结构的三维网络状复合气凝胶。本发  
明通过将还原氧化石墨烯与MXene分散液  
进行均匀混合,并且引入改性剂,最后进  
行冷干处理就可得到可伸缩的具有高电  
磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶,  
降低了MXene的堆积密度,构筑了新的宏  
观形貌,并且力学性能极其优异,具有可  
伸缩性,推动了MXene在航空航天领域的  
应用可行性。



1. 一种可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶的制备方法,其特征在于所述方法步骤如下:

步骤一、将还原氧化石墨烯分散于去离子水中,得到还原氧化石墨烯溶液浓度为4~10 mg mL<sup>-1</sup>的溶液A;

步骤二、将浓度为1~3 mg mL<sup>-1</sup>的MXene分散液与溶液A按照质量比为1~10:1的比例混合,得到混合溶液B;

步骤三、将混合溶液B先进行磁力搅拌再进行超声处理,得到混合均匀的溶液C;

步骤四、将改性剂加入到溶液C中,先进行磁力搅拌再进行超声处理,得到溶液D;

步骤五、将溶液D进行冷冻干燥,得到MXene/石墨烯复合气凝胶。

2. 根据权利要求1所述的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶的制备方法,其特征在于所述还原氧化石墨烯为大片单层的还原氧化石墨烯,尺寸为2~5 μm。

3. 根据权利要求1所述的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶的制备方法,其特征在于所述MXene分散液是通过氢氟酸刻蚀Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>而制备得来的。

4. 根据权利要求1所述的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶的制备方法,其特征在于所述磁力搅拌的转速为200~600 r/min,持续时间为10~30 min。

5. 根据权利要求1所述的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶的制备方法,其特征在于所述超声功率为100~300 W,超声时间为10~30 min。

6. 根据权利要求1所述的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶的制备方法,其特征在于所述改性剂为多巴胺、壳聚糖、纤维素纳米纤维、海藻酸钠以及聚乙烯醇中的一种或者其组合。

7. 根据权利要求1所述的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶的制备方法,其特征在于所述改性剂的用量为溶液D的3~5 wt%。

8. 根据权利要求1所述的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶的制备方法,其特征在于所述冷冻干燥的温度为-50~-80℃,时间为48 h。

9. 权利要求1-8任一权利要求所述方法制备的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶应用于航空航天方面的电磁屏蔽领域中。

## 可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米复合材料制备技术领域,涉及一种MXene/石墨烯复合气凝胶的制备方法。

### 背景技术

[0002] MXene是一种具有类似于石墨烯结构的二维过渡金属碳化物或碳氮化物,一般是由刻蚀或剥离掉MXA相中的A层元素所制得。对于MAX相而言,M指过渡金属元素,A通常指IIIA、IVA族元素,X指碳元素或氮元素。

[0003] MXene拥有与石墨烯同样杰出的优良导电性,是一种具有金属导电特性的新型二维材料,具有极其优异的电磁屏蔽性能。但是一般MXene材料是以粉状或者薄膜的形式宏观存在的,其结构极其致密导致密度较大,并且结构极易被破坏不具有可伸缩性,严重的影响了MXene在电磁屏蔽领域中的应用。因为在实际应用中一般都希望电磁屏蔽材料越轻越好,并且要具有优异的力学性能,尤其是针对于航空航天领域。另外MXene材料由于片层柔韧性不如石墨烯,本身是很难像类似于石墨烯那样构成三维结构的石墨烯气凝胶,但是目前人们迫切希望寻找一种方法能构筑出类似于石墨烯那样的三维结构MXene。从已经报道过的大量文献中可知,利用还原氧化石墨烯是很容易形成三维形貌的石墨烯气凝胶。并且还原氧化石墨烯表面含有丰富的含氧官能团,层间存在较强的静电斥力,从而还原氧化石墨烯的水分散液是一种带负电的胶体,能很稳定的存在数月而不会沉淀。通过氢氟酸刻蚀得到的MXene表面也含有羟基以及环氧基等亲水基团,它的水分散液也带负电。因此还原氧化石墨烯和MXene能非常均匀的分散在一起,能很容易形成稳定的胶体,从而为构筑出质轻的MXene/石墨烯复合气凝胶提供了有利的理论支撑。

### 发明内容

[0004] 为了解决普通MXene材料存在密度大,结构易破坏不具有可伸缩性,限制其在电磁屏蔽领域中进一步应用的难题,本发明提供了一种可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶的制备方法。本发明通过将还原氧化石墨烯与MXene分散液进行均匀混合,并且引入改性剂,最后进行冷干处理就可得到可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶,降低了MXene的堆积密度,构筑了新的宏观形貌,并且力学性能极其优异,具有可伸缩性,推动了MXene在航空航天领域的应用可行性。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

一种可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶的制备方法,通过将MXene和还原氧化石墨烯进行复合,利用改性剂诱导还原氧化石墨烯和MXene以及冷干处理手段形成具有丰富孔结构的三维网络状复合气凝胶。具体实施步骤如下:

步骤一、将还原氧化石墨烯分散于去离子水中,得到还原氧化石墨烯溶液浓度为4~10 mg mL<sup>-1</sup>的溶液A。

- [0006] 本步骤中,所述还原氧化石墨烯为大片单层的还原氧化石墨烯,尺寸为2~5  $\mu\text{m}$ 。
- [0007] 步骤二、将浓度为1~3  $\text{mg mL}^{-1}$ 的MXene分散液与溶液A按照质量比为1~10:1的比例混合,得到混合溶液B。
- [0008] 本步骤中,所述MXene分散液是通过氢氟酸刻蚀 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 而制备得来的。
- [0009] 步骤三、将混合溶液B先进行磁力搅拌再进行超声处理,得到混合均匀的溶液C。
- [0010] 本步骤中,所述磁力搅拌的转速为200~600  $\text{r/min}$ ,持续时间为10~30  $\text{min}$ 。
- [0011] 本步骤中,所述超声功率为100~300  $\text{W}$ ,超声时间为10~30  $\text{min}$ 。
- [0012] 步骤四、将改性剂加入到溶液C中,先进行磁力搅拌再进行超声处理,得到溶液D。
- [0013] 本步骤中,所述改性剂为多巴胺、壳聚糖、纤维素纳米纤维、海藻酸钠以及聚乙烯醇中的一种或者其组合。
- [0014] 本步骤中,所述改性剂的用量为溶液D的3~5  $\text{wt}\%$ 。
- [0015] 本步骤中,所述磁力搅拌的转速为200~600  $\text{r/min}$ ,持续时间为10~30  $\text{min}$ 。
- [0016] 本步骤中,所述超声功率为100~300  $\text{W}$ ,超声时间为10~30  $\text{min}$ 。
- [0017] 步骤五、将溶液D进行冷冻干燥,得到MXene/石墨烯复合气凝胶。
- [0018] 本步骤中,所述冷冻干燥的温度为-50~-80 $^{\circ}\text{C}$ ,时间为48  $\text{h}$ 。
- [0019] 上述方法制备的可伸缩的MXene/石墨烯复合气凝胶可应用于航空航天方面的电磁屏蔽领域中。

[0020] 相比于现有技术,本发明具有如下优点:

1、本发明利用还原氧化石墨烯易形成三维结构的特点,将还原氧化石墨烯与MXene进行复合,并加入改性剂从而能诱导MXene形成三维网络状结构,大大降低了MXene材料宏观堆积的密度,MXene和还原氧化石墨烯的大片结构会包裹住改性剂从而会保持固有的高电导率,而改性剂又会增强整体复合气凝胶的力学强度,并赋予其优异的可伸缩性,最终构筑出一种三维网络状且具有良好可伸缩性的MXene/石墨烯复合气凝胶,并创造出一种新的MXene宏观堆积形貌,拓宽了其应用领域。

[0021] 2、本发明通过在MXene中引入具有优异力学性能的石墨烯能进一步加强MXene在电磁屏蔽领域实际中的应用潜力。

[0022] 3、本发明方法极其简单,且所用原料成本低,极易工业化批量生产。

[0023] 4、本发明制备的复合气凝胶相比于常规的石墨烯气凝胶同时具有极其优异的电导率和可伸缩性。

## 附图说明

[0024] 图1为实施例1制备的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶样件;

图2为实施例2制备的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶的扫描电子显微镜照片;

图3为实施例1-3所制备的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合材料的电磁屏蔽效能图。

## 具体实施方式

[0025] 下面结合实施例对本发明的技术方案作进一步的说明,但并不局限于此,凡是对本发明技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,均应涵盖在本发明的保护范围内。

[0026] 实施例1:

本实施例提供的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶制备方法是通过以下步骤实现的:

步骤一、将还原氧化石墨烯配制成浓度为 $4 \text{ mg mL}^{-1}$ 的还原氧化石墨烯溶液,即溶液A。

[0027] 步骤二、通过氢氟酸刻蚀 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 来制备MXene分散液,并用去离子水将其浓度控制为 $1.5 \text{ mg mL}^{-1}$ 。将MXene分散液与溶液A按照质量比1:1的比例进行混合,得到溶液B。

[0028] 步骤三、将溶液B在转速为 $600 \text{ r/min}$ 下磁力搅拌30min后进行40 min的超声处理,得到溶液C,超声功率为200 W。

[0029] 步骤四、将聚乙烯醇溶解在去离子水中,按照5wt%的比例将其添加到溶液C中,然后将其在 $400 \text{ r/min}$ 下磁力搅拌20min,随后在100W的超声功率下进行10 min的超声处理,得到复合溶液D。

[0030] 步骤五、将混合均匀的复合溶液D在 $-60^\circ\text{C}$ 下冷冻干燥48h,得到MXene/石墨烯复合气凝胶。

[0031] 图1为本实施例制备的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶样件。由图1可以看出,本实施例所制备的MXene/石墨烯复合气凝胶具有优异的可压缩和伸缩性能。

[0032] 实施例2:

本实施例提供的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶的制备方法是通过以下步骤实现的:

步骤一、将还原氧化石墨烯配制成浓度为 $10 \text{ mg mL}^{-1}$ 的还原氧化石墨烯溶液,即溶液A。

[0033] 步骤二、通过氢氟酸刻蚀 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 来制备MXene分散液,并用去离子水配制成浓度为 $3 \text{ mg mL}^{-1}$ 。将MXene分散液与溶液A按照质量比1:2的比例进行混合,得到溶液B。

[0034] 步骤三、将溶液B先在转速为 $300 \text{ r/min}$ 下磁力搅拌20min后进行30 min的超声处理得到溶液C,超声功率为100 W。

[0035] 步骤四、配制pH为8.5的三羟甲基氨基甲烷缓冲液,然后加入溶液C,并搅拌均匀,随后将4 wt%的多巴胺加入并在 $400 \text{ r/min}$ 下磁力搅拌20min,之后在100W的超声功率下进行10 min的超声处理,得到复合溶液D。

[0036] 步骤五、将混合均匀的复合溶液D在 $-80^\circ\text{C}$ 下冷冻干燥48h,得到MXene/石墨烯复合气凝胶。

[0037] 本实施例制备的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶的扫描电子显微镜照片如图2所示。由图2可以看出,本实施例所制备的MXene/石墨烯复合气凝胶具有三维网络状结构,并且孔隙尺寸较大,达到上百微米,因此赋予其类似于海绵的可伸缩性能。

[0038] 实施例3:

本实施例提供的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合气凝胶制备方法

是通过以下步骤实现的：

步骤一、将还原氧化石墨烯配制成浓度为 $6 \text{ mg mL}^{-1}$ 的还原氧化石墨烯溶液，即溶液A。

[0039] 步骤二、通过氢氟酸刻蚀 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 来制备MXene分散液，并用去离子水将其浓度控制为 $2 \text{ mg mL}^{-1}$ 。将MXene分散液与溶液A按照质量比1:3的比例进行混合，得到溶液B。

[0040] 步骤三、将溶液B先在转速为 $500 \text{ r/min}$ 下磁力搅拌10min后进行30 min的超声处理得到溶液C，超声功率为150 W。

[0041] 步骤四、将3wt%的纤维素纳米纤维添加到溶液C中，然后将其在 $200 \text{ r/min}$ 下磁力搅拌150min，随后在150W的超声功率下进行200 min的超声处理，得到复合溶液D。

[0042] 步骤五、将混合均匀的复合溶液D在 $-70^\circ\text{C}$ 下冷冻干燥48h，得到MXene/石墨烯复合气凝胶。

[0043] 实施例1-3所制备的可伸缩的具有高电磁屏蔽效应的MXene/石墨烯复合材料的电磁屏蔽效能图如图3所示。由图3可知，随着MXene添加量的增多，所得复合气凝胶的电磁屏蔽效能增强。实施例1所得复合气凝胶电磁屏蔽效能可达20~25 dB，远高于实际应用中对于电磁屏蔽效能的最低要求。实施例3所得复合气凝胶电磁屏蔽效能高达30~50 dB，因此在航空航天方面的电磁屏蔽应用领域具有极大的潜力。

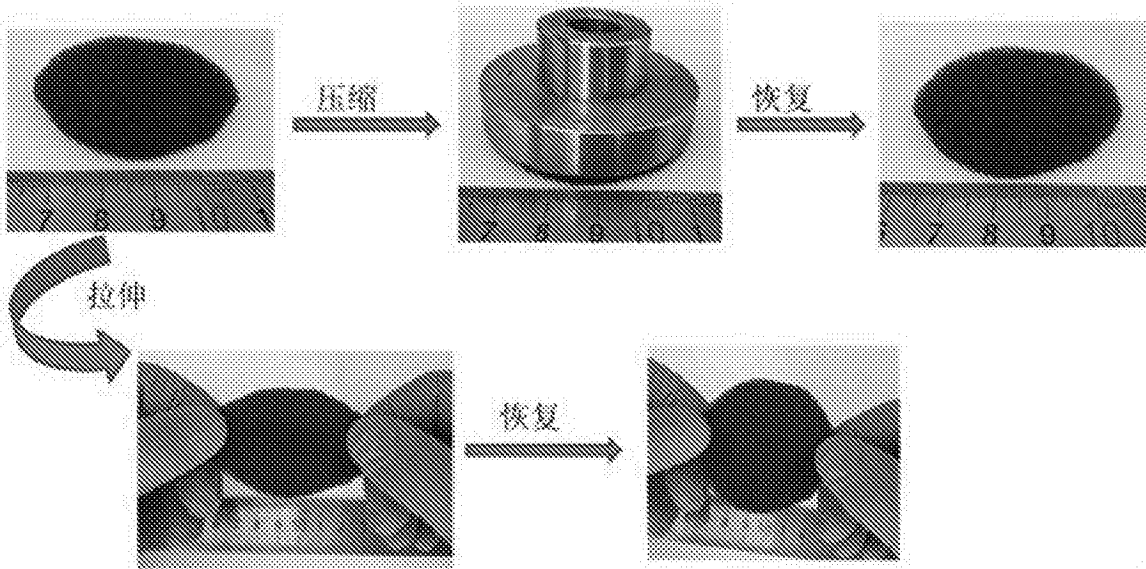


图1

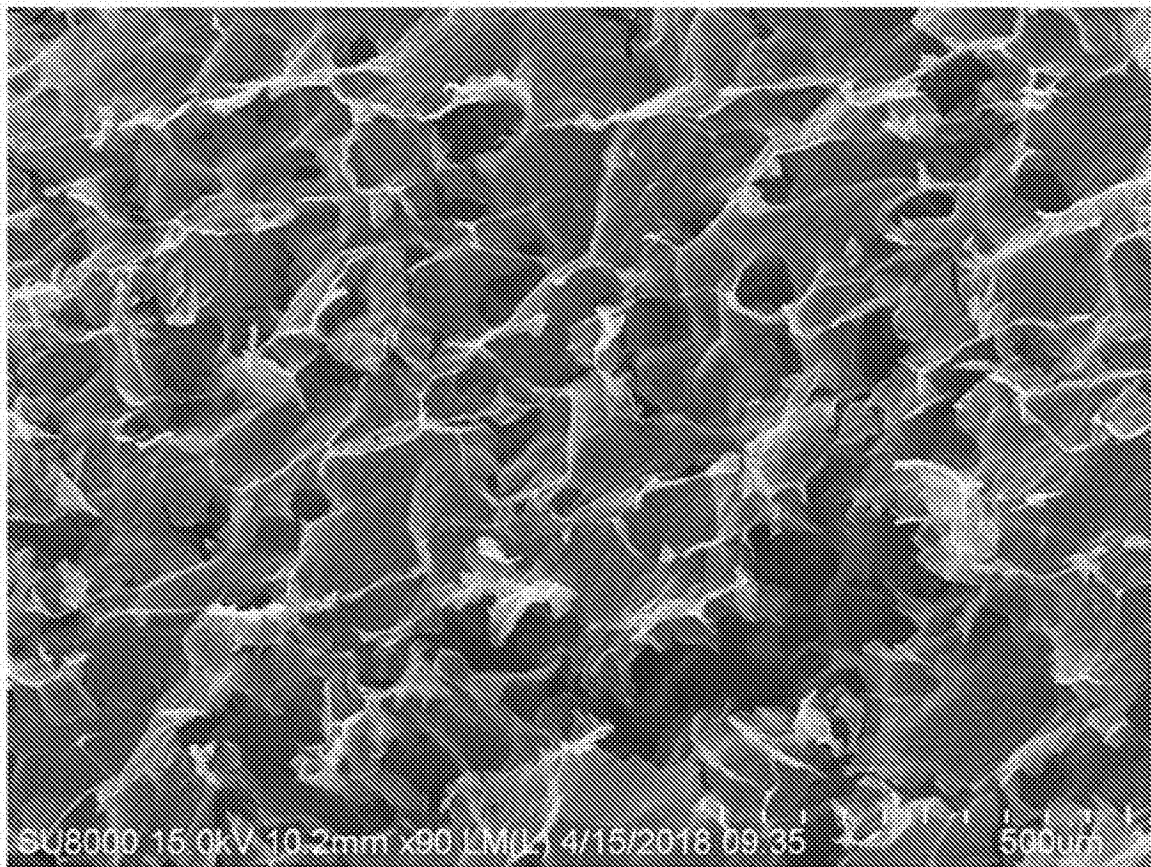


图2

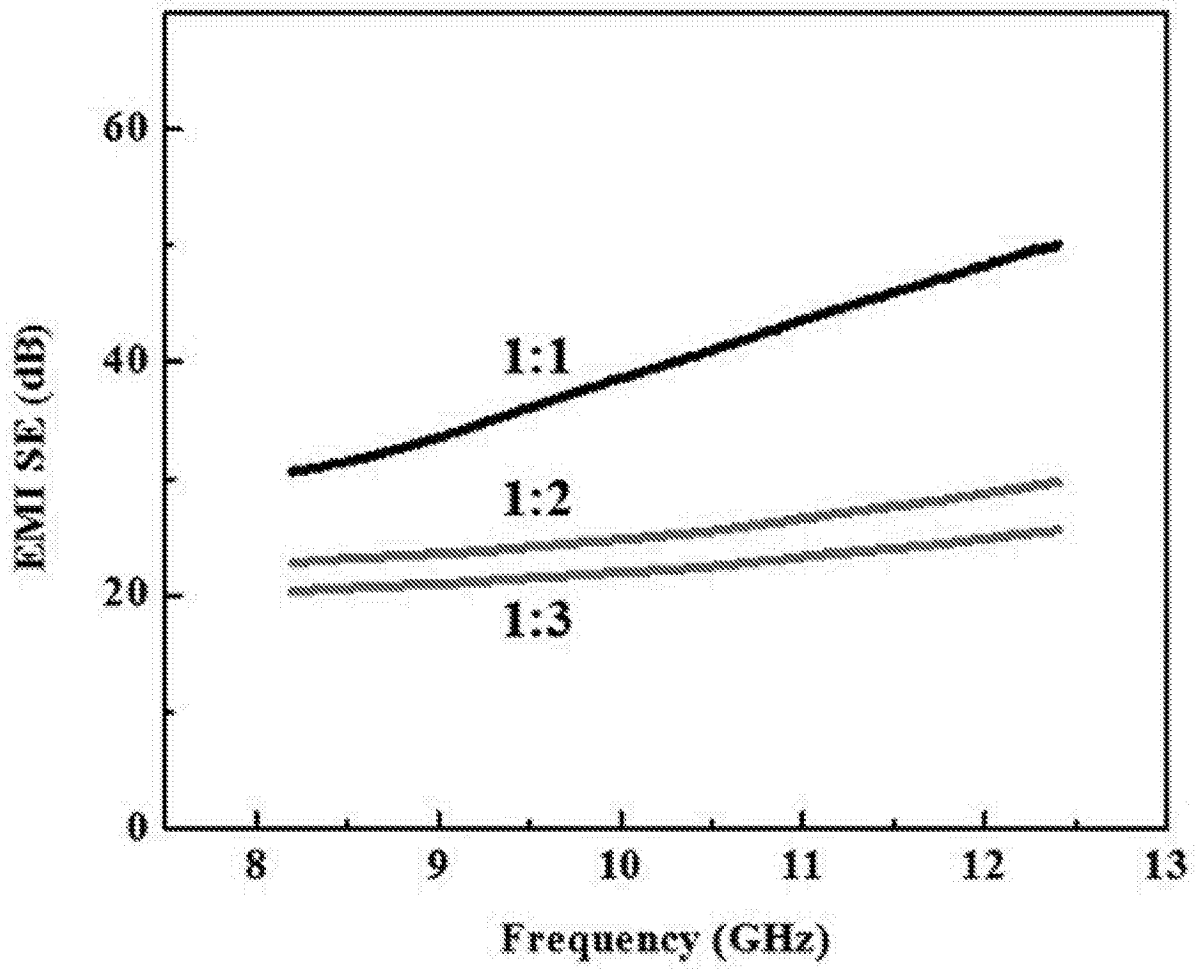


图3