



AgNPs@MXene 复合导电材料的制备 及其在棉织物上的应用

金余华, 马震方, 吴明华, 王莉莉

(浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘要: 为了进一步提高 MXene 的导电性能, 通过原位还原反应将硝酸银(AgNO_3)在 MXene 表面还原成纳米银粒子(AgNPs), 得到 AgNPs@MXene 复合材料。通过浸渍法将 AgNPs@MXene 整理到棉织物上, 制备具有高导电性的导电织物。利用 XRD、SEM 等表征复合材料和导电织物的晶型和形貌, 通过四探针电阻仪分析复合材料和导电织物的表面电阻率。结果表明: 当 AgNO_3 与 MXene 的质量比为 3:10, 反应时间 20 min 时, AgNPs@MXene 复合材料的表面电阻率高达 $1.78 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$, 所得 AgNPs 的粒径约为 50 nm。将棉织物用质量分数为 1.9% 的 AgNPs@MXene 分散液整理, 浸渍时间为 30 min, 经重复 5 次整理工艺制备所得导电织物的表面电阻率可达 $3.91 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$ 。该导电织物有效结合了复合导电材料优异的导电性能, 具有较高的导电性。

关键词: MXene; 纳米银; 原位还原; 复合材料; 棉织物

中图分类号: TS195.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 05-0293-07

Preparation of AgNPs@MXene composite conductive material and its application on cotton fabrics

JIN Yuhua, MA Zhenfang, WU Minghua, WANG Lili

(Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to improve the electrical conductivity of MXene, AgNO_3 was reduced to nano silver particles (AgNPs) on the surface of MXene by in-situ reduction reaction. AgNPs@MXene composite was obtained and then it was finished onto cotton fabrics by impregnation method to fabricate a conductive fabric with high electrical conductivity. The structure and morphology of the composite and conductive cotton fabric were characterized by XRD and SEM, and the surface resistivity of the composite and conductive cotton fabric was analyzed by four-probe resistance meter. The results showed that the surface resistivity of AgNPs@MXene composite reached $1.78 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ when the mass ratio of AgNO_3 to MXene was 3:10 and the reaction time was 20 min. The particle size of the obtained AgNPs was about 50 nm. After impregnated with 1.9 wt% AgNPs@MXene dispersion liquid for 30 min through the repeated finishing process for 5 times, the surface resistivity of cotton fabric reached $3.91 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$. The conductive fabric effectively integrating the excellent conductive properties of composite conductive materials exhibited high electroconductivity.

Key words: MXene; nano-silver; in-situ reduction; composite material; cotton fabrics

收稿日期: 2021-10-20 网络出版日期: 2022-01-06

基金项目: 浙江理工大学基本科研业务费项目(2021Q003)

作者简介: 金余华(1996—), 男, 湖北荆门人, 硕士研究生, 主要从事导电材料方面的研究。

通信作者: 王莉莉; E-mail: lililiwang@zstu.edu.cn

0 引言

近年来,随着科学技术的发展,可穿戴电子产品在国防军事、健康监测、运动追踪等领域的需求量日益增长。与纸张、塑料、硅胶等柔性衬底材料相比,织物类纺织材料具有较为理想的柔韧、透气和耐磨等特点,几乎可以实现任意角度的弯曲、扭转、拉伸等力学形变,能够满足日常生活中人体运动的要求。通过在纺织品衬底上构筑柔性电子器件开发可穿戴电子设备的研究引起了研究者的密切关注。

当前,将呈一维、二维或三维微粒状态的导电材料负载于织物上是制备导电纺织品的常用方法。通过导电材料的填充、堆叠、接触等形式,在外加电场下基于渗流、隧道和场致发射效应构成导电通路,促使电子流动产生电流,从而发挥织物的导电作用。导电材料的微观结构和存在方式会直接影响导电织物的导电性能。目前,导电材料可以分为金属导电材料^[1]、非金属导电材料^[2]、有机导电高分子材料^[3]和复合导电材料^[4]。其中,金属导电材料,如金、银、铜等,虽具有优异的导电性能,但其与织物之间缺乏牢固的结合力,在外界较强的作用(如摩擦、弯折、水洗等)下容易从织物表面脱落。非金属导电材料,如石墨、石墨烯、碳纳米管等,其导电性较好,但在水中的分散稳定性较差。有机导电高分子材料可以在棉织物表面成膜附着,但其导电性较差,难以构筑高导电性能的织物。当前,通过制备复合导电材料可有效解决上述问题,相关研究引起了研究者的关注。

非金属导电材料中 MXene 作为一种新型的二维材料,具有独特的层状结构和优良的电荷传输能力,其表面有丰富的含氧官能团($-\text{OH}$ 、 $-\text{O}$ 、 $-\text{F}$),分散稳定性好,其中的羟基能够与棉织物之间通过共价键结合,能够与棉织物产生良好的结合牢度^[5-8]。单一的 MXene 所能达到的最佳表面电阻率仅为 $1.355 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ ^[9],直接将其负载于棉织物上很难获得高导电性。如果将 MXene 与非导电材料进行复合反而会降低导电性,如酚醛树脂/MXene 导电复合材料的表面电阻率仅为 $2.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ ^[10]。通过添加其他具有大容量和高导电性的材料,如金属银离子插层,可以有效提升 MXene 的导电性能。层状结构的 MXene 自带还原性,可以将 AgNO_3 溶液中的 Ag^+ 在其表面原位还原成银纳米粒子(AgNPs)。若能在 MXene 表面形成的银纳米粒子,将有利于形成导电通路,从而提升电子传输效率。

本文首先通过原位还原反应将硝酸银(AgNO_3)在 MXene 表面还原成纳米银粒子(AgNPs),得到 AgNPs@MXene 复合材料;再通过浸渍法将 AgNPs@MXene 整理到棉织物上,制备具有高导电性的导电织物;最后利用 XRD、SEM 和四探针电阻仪对复合材料和导电织物的晶型、形貌和导电性能进行系统研究。该导电织物有效结合了复合导电材料优异的导电性能,在棉织物上实现了的高导电性。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

主要材料:棉织物(14.6 tex,经密 133 根/10 cm,纬密 72 根/10 cm)由上海华伦印染有限公司提供;碳钛化铝(Ti_3AlC_2 , 99.0%, 200 目)购买于博华斯纳米科技(宁波)有限公司;氟化锂(LiF , 99.9%, 分析纯)购买于麦克林试剂有限公司;浓盐酸(HCl , 37.0%, 分析纯)购买于华东医药有限公司;硝酸银(AgNO_3)购买于常州市国宇环保科技有限公司;去离子水。

主要仪器:CP114 型电子天平(奥豪斯仪器有限公司),DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(杭州惠创仪器设备有限公司),DHG-9140 A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司),TG16 MW 型台式高速离心机(湖南赫西仪器装备有限公司),SHZ-D 型循环水式多用真空泵(河南省予华仪器有限公司),JP-040S 型超声波清洗机(深圳市洁盟清洗设备有限公司),RTS-9 型双电测四探针仪(广州四探针科技),D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, 布鲁克 AXS 有限公司),JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(SEM, 日本电子 JEOL)。

1.2 实验方法

1.2.1 MXene 的制备

首先取 25 mL 的 HCl 倒入烧杯中,置于恒温加热磁力搅拌器中搅拌,随后称取 1 g 的 LiF 缓慢加入上述溶液中,反应 5 min 后缓慢加入 1 g Ti_3AlC_2 ,连续搅拌 36 h 至反应结束。将所得溶液在 3500 r/min 的条件下离心 5 min,反复洗涤,直到 $\text{pH} > 6$,即得到多层 MXene。将 MXene 分散在一定量的去离子水中,超声剥离 40 min,离心处理,即得到少层 MXene。

1.2.2 AgNPs@MXene 复合导电材料的制备

将少层 MXene 溶于 80 mL 的去离子水中,放入超声波清洗机中进行超声,再称取一定量的 AgNO_3 溶于 20 mL 去离子水中得到 AgNO_3 溶液,

随后将其滴加于 MXene 溶液中,反应一段时间后,即得到 AgNPs@MXene 复合导电材料。

1.2.3 导电棉织物的制备

将裁剪好的棉织物(5 cm×5 cm)加入 AgNPs@MXene 分散液中,浸渍 30 min 后,取出在 60 ℃ 的烘箱中烘干。此过程记 1 次循环,多次循环处理后得到导电织物。

1.3 测试与表征

1.3.1 AgNPs@MXene 的晶型测试

使用 X 射线衍射仪对 AgNPs@MXene 的晶型进行测试,测试电压为 40 kV、电流为 200 mA、扫描速度为 5(°)/min。

1.3.2 AgNPs@MXene 的形貌表征

采用扫描电子显微镜(测试电压为 5 kV)观察 AgNPs@MXene 及导电棉织物的形貌。

1.3.3 AgNPs 的粒径分布表征

采用 Nano Measurer 软件对 SEM 图中的 100 个 AgNPs 粒子进行统计,经计算后得到 AgNPs 粒子的粒径大小及分布。

1.3.4 AgNPs@MXene 和导电织物的表面电阻率测试

使用四探针电阻测量(测试电流 1 mA,样品直径 5 cm)AgNPs@MXene 和导电棉织物的表面电阻率。

2 结果与讨论

2.1 AgNPs@MXene 的 X 射线衍射分析

利用 X 射线衍射对 AgNPs@MXene 进行结构表征,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,刻蚀前 Ti₃AlC₂ 的特征峰位于 39° 和 9.6°,分别对应其 (104)和(002)晶面;经过刻蚀后,39°处的特征峰消失,表明 Al 层被完全刻蚀。(002)晶面向左偏移到 6.4°,这表明 MXene 已被成功刻蚀。对比 MXene 和 AgNPs@MXene 的 XRD 图,发现 AgNPs@MXene 存在 5 个衍射峰且各衍射峰强度较大,分别对应 AgNPs 的特征峰,即位于 38.2°处的(111)、44.4°处的(200)、64.5°处的(311)、77.5°处的(222),表明 AgNPs 粒子结晶性良好、结构完整,属于面心立方结构。此外,衍射峰在 6.4°处对应 MXene 的(002)。综上所述,MXene 和 AgNPs 已实现了复合。

2.2 AgNPs@MXene 的制备条件优化

2.2.1 投料比

利用 SEM 对 AgNPs@MXene 的表面形貌进

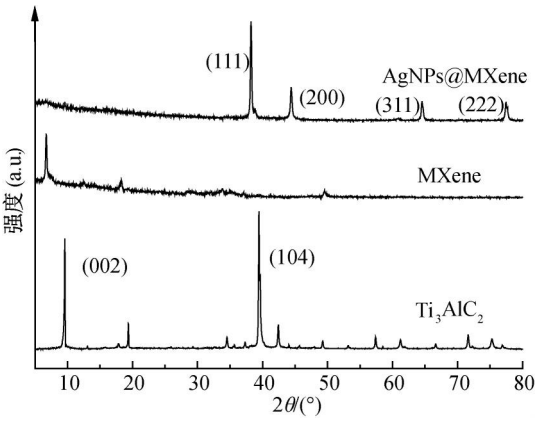


图 1 (AgNPs@MXene)的 X 射线衍射图

行表征,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,当投料比为 3:10 时,MXene 的表面会被 AgNPs 均匀覆盖且粒径约为 50 nm(图 3)。此时 MXene 与 AgNPs 形成完整的导电网络结构,完善了导电通路。继续增加投料比,AgNPs 会在 MXene 表面发生明显团聚,致使银纳米粒子的表面能变小,将会使复合材料的导电性能变差。

不同投料比下 AgNPs@MXene 的表面电阻率如图 4 所示。当投料比为 3:10 时,AgNPs@MXene 的表面电阻率最低可达 $7.22 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 。原因可能是纯的 MXene 片与片之间接触不完全,使得电子的跃迁和电荷转移变慢。在复合后,AgNPs 均匀包覆在 MXene 表面,填充其原本的空隙,与 MXene 片层紧密接触,产生较好的片层与颗粒间的耦合,使电荷在 AgNPs 间隧穿,形成更加完整的导电途径,从而加强了界面电荷的传输,有效增强了 MXene 的导电性。

2.2.2 反应时间

利用 SEM 对不同反应时间下 AgNPs@MXene 的形貌进行分析,如图 5 所示。从图 5 可以看出,反应时间为 20 min 时,MXene 的片层与片层之间的接触较为紧密,将有利于电子的传输;继续增加超声时间,MXene 的片层尺寸变小,会导致导电性能下降^[12]。对不同反应时间下 AgNPs@MXene 的表面电阻率进行分析,结果如图 6 所示。AgNPs@MXene 的表面电阻率呈现先降低后增大的规律,这说明 20 min 前的反应有利于片层之间的接触,表面电阻率可达 $1.78 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$,但过度的反应时间会导致导电网络被破坏,降低其表面电阻率。

2.3 导电织物的制备条件优化

2.3.1 AgNPs@MXene 的浸渍质量分数

固定浸渍时间为 20 min,浸渍次数为 1 次,探究 AgNPs@MXene 的质量分数对整理棉织物导电

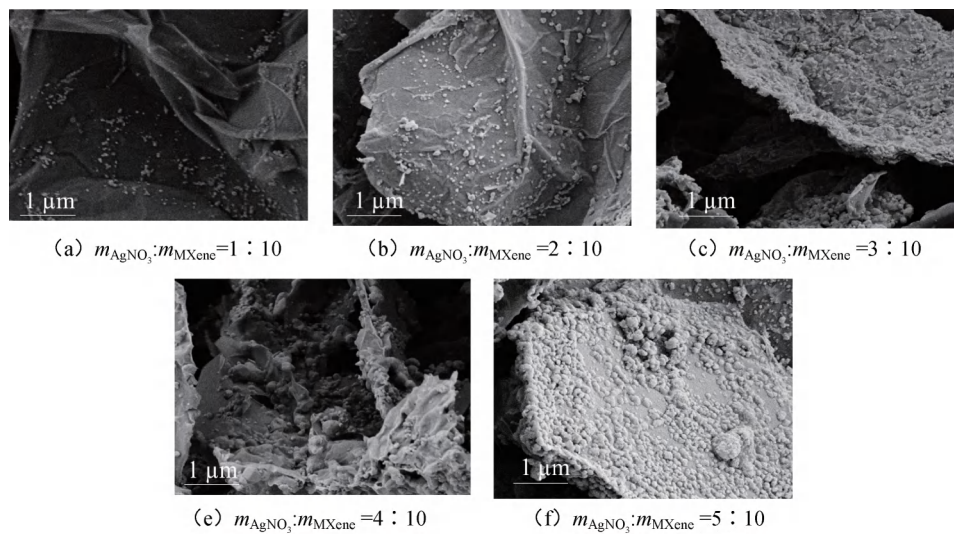


图2 不同投料比下 AgNPs@MXene 的 SEM 图

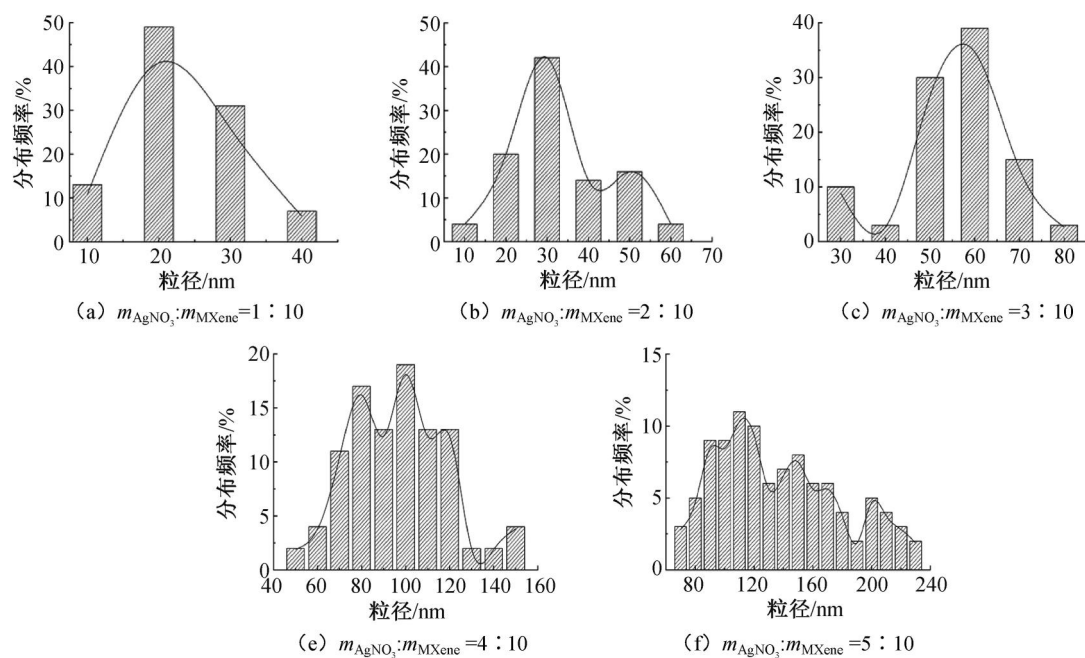


图3 不同投料比下 AgNPs@MXene 的粒径分布图

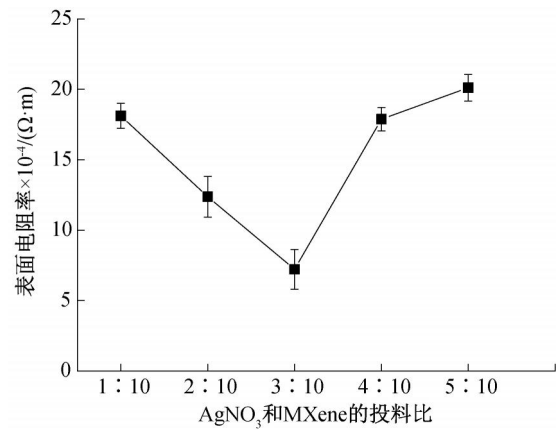


图4 不同的投料比下(AgNPs@MXene)的表面电阻率曲线

性能的影响。从图7中可以看出,棉织物未处理时,表面光滑平整。当浸渍质量分数为1.9%时,棉织物表面被完全包覆,这说明MXene与棉织物间能形成氢键,产生一定的结合牢度;继续增加浸渍浓度,棉织物表面覆盖无明显变化,表明复合材料在棉织物表面覆盖达到饱和。利用四探针法对不同浸渍浓度下棉织物的表面电阻率进行分析。从图8可以看出,浸渍液浓度为1.9%,棉织物的表面电阻率可达 $5.044\times10^{-2}\Omega\cdot\text{m}$,且棉织物的表面电阻率随着浸渍浓度的增加而降低,这表明随着浸渍浓度的增加,棉织物表面可形成更加紧密的导电层,有望形成良好的导电通路。

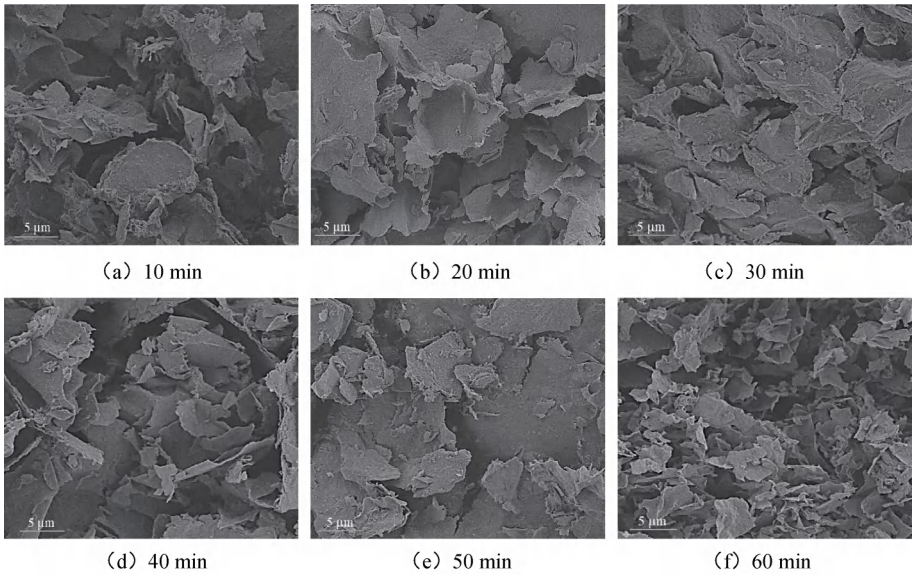


图 5 不同反应时间下 AgNPs@MXene 的 SEM 图

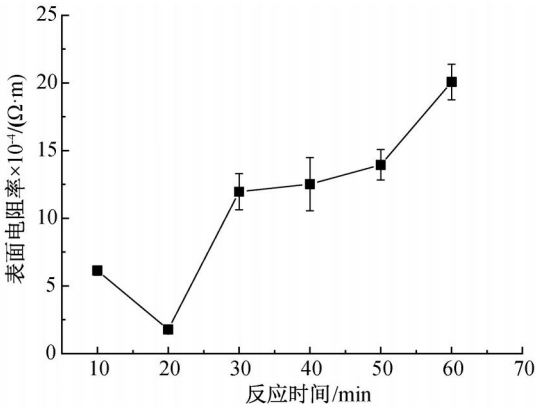


图 6 不同反应时间下 (AgNPs@MXene) 的表面电阻率曲线

2.3.2 浸渍时间

固定浸渍的质量分数为 1.9%，浸渍次数为 1 次，探究浸渍时间对整理棉织物导电性能的影响。从图 9 可以看出，当浸渍时间为 30 min 时，棉织物表面覆盖的 AgNPs@MXene 已达到饱和状态。对不同浸渍时间下棉织物的表面电阻率进行分析，结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出，浸渍时间较短时，棉织物表面电阻率偏大，表明棉织物表面的 AgNPs@MXene 覆盖并不均匀。在浸渍 30 min 时，此时表面电阻率可达 $3.079 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$ 。

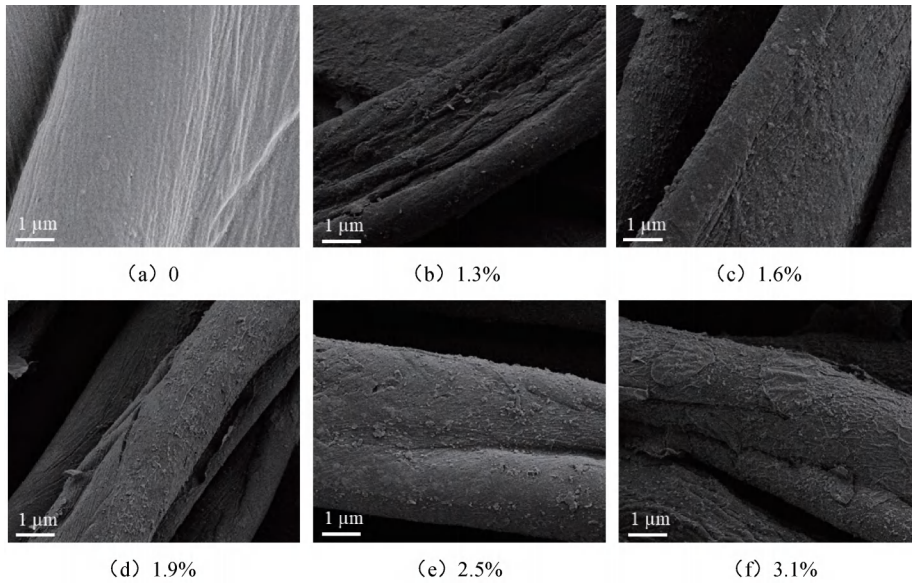


图 7 不同浸渍质量分数下整理所得棉织物的 SEM 图

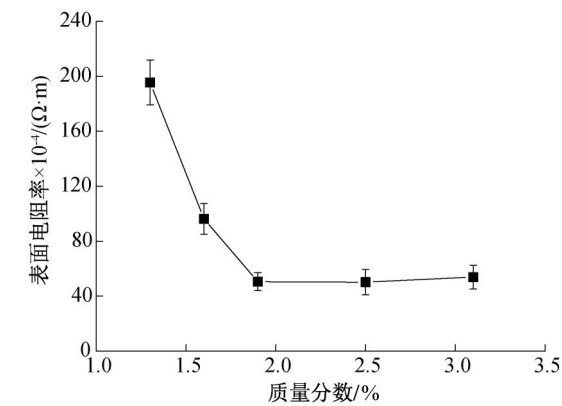


图8 不同 AgNPs@MXene 质量分数下棉织物的表面电阻率曲线

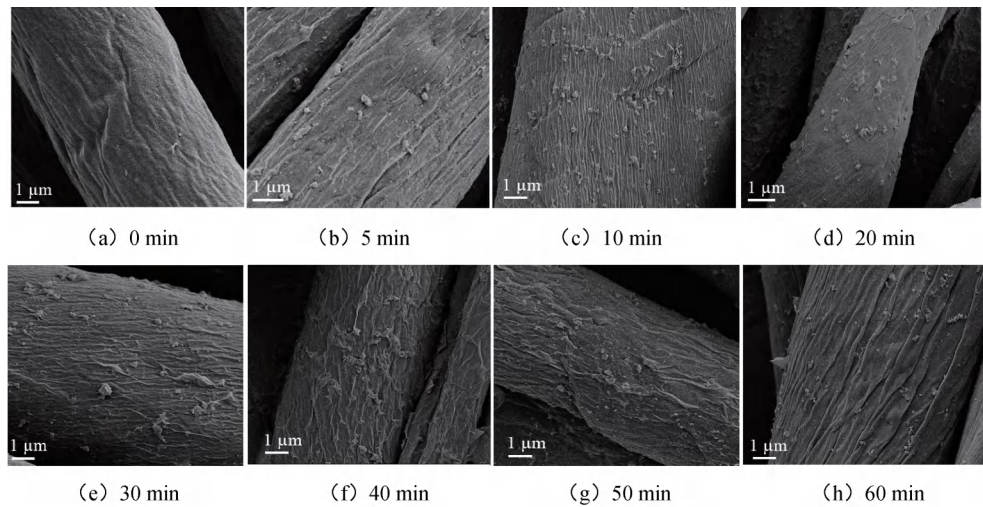


图9 不同浸渍时间下整理所得棉织物的 SEM 图

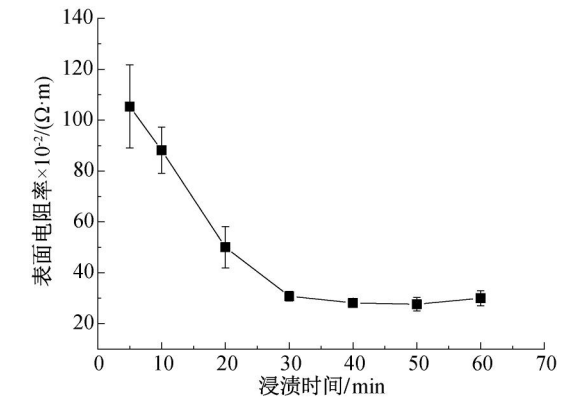


图10 不同浸渍时间下整理所得棉织物的表面电阻率曲线

3 结 论

本文通过原位还原反应将 AgNO₃ 在 MXene

2.3.3 浸渍次数

固定浸渍的质量分数为 1.9%，浸渍时间为 30 min,探究浸渍次数对整理棉织物导电性能的影响，利用 SEM 对其形貌分析。从图 11 可以看出，浸渍次数为 5 次时,由于范德华力以及氢键的不断作用,棉织物表面被 AgNPs@MXene 完全包覆,这表明 AgNPs@MXene 与棉织物之间的结合非常致密,形成完整的导电通路。利用四探针法对不同浸渍次数下棉织物的表面电阻率进行分析。从图 12 可以看出,棉织物的表面电阻率跟浸渍次数呈负相关,浸渍 5 次时,棉织物的表面电阻率可达最低为 $3.91\times10^{-2}\ \Omega\cdot\text{m}$,这是因为棉织物表面形成完整且致密的导电层。

表面还原成纳米银粒子(AgNPs),制备了 AgNPs@MXene 复合材料,进一步提升了 MXene 的导电性。再通过浸渍的方式整理到棉织物上,构筑具有高导电性的导电织物。主要得到以下结论:

- a)通过原位还原反应将 MXene 和 AgNPs 成功复合,且 AgNPs 粒子结晶性良好、结构完整,粒径约为 50 nm。
- b) AgNPs @ MXene 的最佳制备条件为: AgNO₃ 与 MXene 的投料比为 3:10,反应时间为 20 min;制备所得 AgNPs@MXene 的表面电阻率可达 $1.78\times10^{-4}\ \Omega\cdot\text{m}$ 。
- c)AgNPs@MXene 整理棉织物的最佳工艺为: AgNPs@MXene 的质量分数为 1.9%,浸渍时间为 30 min;重复 5 次整理工艺制备所得导电织物的表面电阻率可达 $3.91\times10^{-2}\ \Omega\cdot\text{m}$ 。

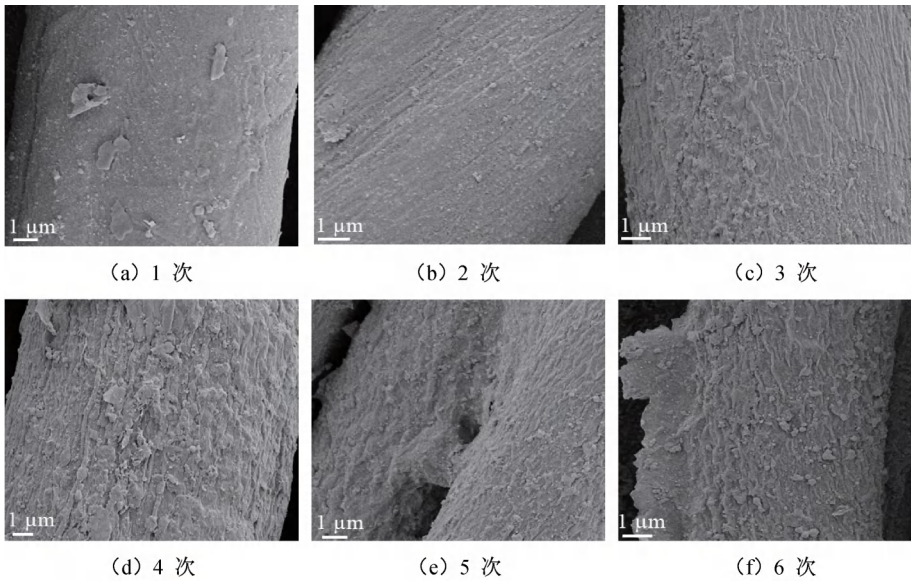


图 11 不同浸渍次数下整理所得棉织物的 SEM 图

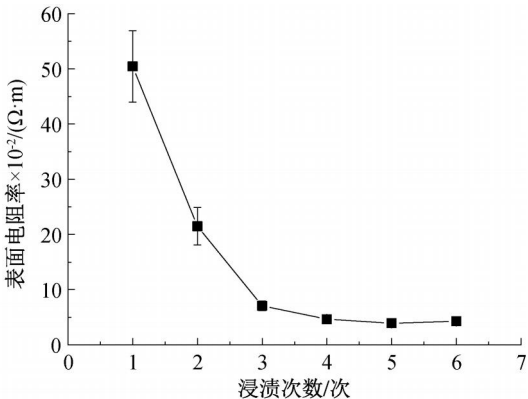


图 12 不同浸渍次数下整理所得棉织物的表面电阻率曲线

参考文献:

[1] 邴华兴,王松林,彭少贤,等. 金属填充导电高分子材料研究进展[J]. 中国塑料, 1999, 13(1):18-21.

[2] 尹衍升,卢瑶,陈守刚. 非金属材料的导电机理与电导率的测量[J]. 山东陶瓷, 2004(4): 11-13.

[3] 葛美珍. 有机导电高分子材料的导电机理分析[J]. 现代盐化工, 2020,47(1): 18-19.

[4] 张南哲,许素莲. 聚合物复合导电材料的导电机理[J]. 长春光学精密机械学院学报, 1995, 18(4):25-31.

[5] 张建峰,曹惠杨,王红兵. 新型二维材料 MXene 的研究进展[J]. 无机材料学报, 2017, 32(6):561-570.

[6] Fan T X, Wu Y K, Li J, et al. Sheet-to-layer structure of SnSe₂/MXene composite materials for advanced sodium ion battery anodes [J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(4): 1944-1952.

[7] Sergiienko S A, Lopes D V, Constantinescu G, et al. MXene-containing composite electrodes for hydrogen evolution: Material design aspects and approaches for electrode fabrication [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(21): 11636-11651.

[8] Zou G D, Zhang Z W, Guo J X, et al. Synthesis of MXene/Ag composites for extraordinary long cycle lifetime lithium storage at high rates[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(34): 22280-22286.

[9] 林涛. MXene 材料与改性导电碳布复合及其超级电容器性能[J]. 科学技术创新, 2021,20:5-8.

[10] 洪雨宁,张翼,吴波. 酚醛树脂/Ti₃C₂T_x MXene 导电复合材料制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2020,48(1): 13-17.

[11] Zhang Z W, Li H N, Zou G D, et al. Self-reduction synthesis of new MXene/Ag composites with unexpected electrocatalytic activity[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(12): 6763-6771.

[12] 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.

(责任编辑:刘国金)