

# 仿生构筑超薄 MXene/CNC 电磁屏蔽复合薄膜

刘张硕, 刘 骥, 戴 洋, 李晓锋, 于中振, 张好斌

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 高强电磁屏蔽薄膜材料在柔性器件、汽车电子和航空航天等领域具有广泛应用前景, 受珍珠母微纳米结构及其优异机械性能启发, 利用简单的溶液共混及真空抽滤方法, 将纤维素纳米晶(CNC)和 MXene 混合, 经层层组装制备了高性能 MXene 基复合薄膜。结果表明: 薄膜的机械性能有了显著提高, 拉伸强度从 18 MPa 提高到 57 MPa, 韧性从 70 kJ/m<sup>3</sup> 提高到 313 kJ/m<sup>3</sup>, 同时保留了复合薄膜的高电导率(10<sup>4</sup> S/m)和优异的电磁屏蔽性能, 厚度 8 μm 时可达 40 dB 以上。

**关键词:** MXene; 力学性能; 电磁屏蔽

中图分类号: TB321 文献标识码: A

## Bioinspired Ultrathin MXene/CNC Composite Film for Electromagnetic Interference Shielding

LIU Zhang-Shuo, LIU Ji, DAI Yang, LI Xiao-Feng, YU Zhong-Zhen, ZHANG Hao-Bin

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

**Abstract:** Electromagnetic interference (EMI) shielding films with excellent mechanical properties are highly promising for applications in flexible devices, automotive electronics and aerospace. Inspired by the excellent mechanical properties of nacre derived from its micro/nanoscale structure, high-performance MXene/Cellulose nanocrystals (CNC) composite films were prepared by simple solution blending and followed vacuum-assisted filtration process. The presence of CNC significantly improves the mechanical properties with tensile strength increasing from 18 MPa to 57 MPa and toughness improving from 70 kJ/m<sup>3</sup> to 313 kJ/m<sup>3</sup>. Meanwhile, the composite film still exhibits high electrical conductivity (up to 10<sup>4</sup> S/m) and excellent EMI shielding efficiency (over 40 dB) with a small thickness of 8 μm.

**Key words:** MXene; mechanical property; electromagnetic interference shielding

过渡金属碳/氮化合物(MXenes)是一种多元素所组成的二维纳米材料, 可以表示为 M<sub>n+1</sub>X<sub>n</sub>T<sub>x</sub>, 其中 M 是过渡金属, X 是碳或氮元素, T 代表表面基团。MXenes 是通过选择性刻蚀 MAX 相中的活泼金属元素得到, 2011 年 Yury 课题组<sup>[1]</sup>成功制备 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>, 目前其研究得最为广泛, 它最大的特点是结合了极

佳的导电性和亲水表面, 已经展现出在超级电容器<sup>[2]</sup>, 锂离子电池<sup>[3]</sup>, 电磁屏蔽<sup>[4-8]</sup>与吸收<sup>[9-10]</sup>等领域的应用前景。

MXene 类石墨烯的新型二维纳米结构、优异的导电性和丰富的极性官能团, 使其在水中的溶解性良好, 可加工性能优异, 且所制备薄膜导电和电磁

收稿日期: 2019-04-11; 收到修改稿日期: 2019-07-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51673015, 51373011, 51533001); 中央高校基本业务费项目(BHYC1707B) National Natural Science Foundation of China (51673015, 51373011, 51533001); Fundamental Research Fund for the Central Universities (BHYC1707B)

作者简介: 刘张硕(1994-), 女, 硕士研究生. E-mail: Liu\_zhangshuo@163.com

LIU Zhang-Shuo(1994-), female, Master candidate. E-mail: Liu\_zhangshuo@163.com

通讯作者: 张好斌, 教授. E-mail: zhanghaobin@mail.buct.edu.cn

ZHANG Hao-Bin, professor. E-mail: zhanghaobin@mail.buct.edu.cn

屏蔽性能较高,但其力学性能较差,拉伸强度仅为 20 MPa 左右。为此, Ling 等<sup>[11]</sup>制备 MXene/PVA 复合薄膜,其拉伸强度为 91 MPa 时,但电导率仅为 0.04 S/m。Cao 等<sup>[12]</sup>通过 CNF 有效增强 MXene 薄膜,但是改性薄膜的电导率亦仅有 9.7 S/m,远低于原始 MXene 薄膜。Liu 等<sup>[13]</sup>引入导电聚合物 PEDOT:PSS,电导率为 340.5 S/cm,拉伸强度从 5.62 MPa 提高到 13.71 MPa。因此,虽然相关策略使 MXene 薄膜的力学性能有所提升,但是导电性能下降较大,难以同时获得高导电和优异的力学性能。珍珠母是由 95%的无机物质  $\text{CaCO}_3$  和 5%有机基质蛋白质等组成,具有独特的“砖泥”结构,在滑移过程中,珍珠母片层之间高强的矿物桥固定片层,粗糙表面提供摩擦力,而有机基质层提供高粘附力<sup>[14]</sup>,这使得珍珠母具有较高的强度和韧性<sup>[14-15]</sup>。受此启发,本课题组对 MXene 进行结构设计,选用合适的“泥”材料,降低对导电性能的影响,同时增强界面结合力,提高薄膜的力学强度。

在本工作中,基于二维片层结构 MXene 的丰富表面极性基团( $-\text{OH}$ ,  $-\text{F}$  和  $=\text{O}$ ),引入含多羟基的一维棒状 CNC,在构筑片层褶皱和互锁结构的同时,利用纳米片与纳米棒之间的氢键作用,有效地将纳米片紧密地粘结在一起。两者良好的水溶性使其采取溶液共混和后续真空抽滤方法,即可方便地制备出强韧化的 MXene 薄膜,同时,对其结构、导电、力学和电磁屏蔽性能进行了探讨。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

$\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  粉末( $<30.8 \mu\text{m}$ ), 盐酸( $\text{HCl}$ , 37%, 北京化工厂), 氟化锂( $\text{LiF}$ , 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 纤维素粉( $<25 \mu\text{m}$ , 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98%, 北京化学试剂药品公司)。

### 1.2 MXene 复合薄膜的制备

#### 1.2.1 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的制备

首先配制 20 mL 9 mol/L 的  $\text{HCl}$  溶液,然后加入 1 g  $\text{LiF}$ ,待溶解后,移至冰水浴中,再向其中缓慢加入 1 g  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  粉末,加料结束后,升温至 35 °C,保持 24 h 进行刻蚀反应。将得到的反应液离心水洗至中性,再超声剥离 1 h 处理得到少片层或单片层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ,最后 3500 r/min 离心 1 h 除去未完全刻蚀的大颗粒部分。

#### 1.2.2 CNC 的制备

采用硫酸酸解的方法制备纤维素纳米晶(CNC)

溶液。在冰水浴保护下,向盛有 75 mL 去离子水的三口烧瓶里加入 75 mL 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,配制 64%左右的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液。将温度升至 45 °C 并稳定后,加入 24 g 纤维素粉,酸解 45 min 后,倒入大量去离子水中终止反应,隔夜静置,离心收集乳白色溶液,再进行透析至透析袋外面液体接近中性。

#### 1.2.3 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNC}$ 复合薄膜的制备

将 CNC 溶液缓慢加至  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  溶液中,搅拌 2 h 混合均匀,混合溶液抽滤成膜。根据质量含量,将含有 10wt% CNC 的复合薄膜记为 M90-C10,以此类推。

## 1.3 性能测试

采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4700)观察样品的微观形貌,薄膜的断口特征;采用透射电子显微镜(TEM, Hitachi HT 7700)验证 CNC 的棒状结构;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS5)、X 射线衍射(XRD, Rigaku D/Max 2500, 辐射光源  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=0.154 \text{ nm}$ )和 X 射线光电子能谱(XPS, Escalab 250Xi)表征材料的基础组成和结构;采用热重分析仪(TGA, TA Q50),在氮气保护下 10 °C/min 升温至 600 °C,测定 MXene 基薄膜中 CNC 的具体含量。采用 RTS-8 四探针测试仪测试薄膜的导电性能;万能材料试验机 E1000,将薄膜裁成 30 mm×5 mm 的样条,用 2 mm/min 的拉伸速度测试样品的力学性能;矢量网络分析仪 N5247A,用于测量样品对电磁波的屏蔽效果。

## 2 结果与讨论

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  通过  $\text{HCl}/\text{LiF}$  选择刻蚀  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  的中间相 Al 层,再经过超声剥离制备。图 1(a)是原料  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  粉末,图 1(b)是刻蚀后得到的手风琴状多片层  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ,经超声得到尺寸为 1~2  $\mu\text{m}$   $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  片层,如图 1(c)所示,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  片很薄,从图中可以清晰看到下面的阳极氧化铝(AAO)的骨架。在  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  的制备过程中,将 Al 层刻蚀掉后,片层的上下两端会暴露出 Ti 原子,溶液中有丰富的  $\text{F}^-$  和  $\text{OH}^-$  基团作为合适的配体,连接到 Ti 原子周围,形成稳定的键合结构,相邻  $-\text{OH}$  基团之间容易发生脱水反应,剩下氧原子<sup>[1,16]</sup>。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  表面的极性官能团,使其具有较强亲水性和静电排斥力,从而在水溶液中均匀稳定分散。纤维素经硫酸酸解后,获得的 CNC 表面含有羟基和负电性磺酸基团,故水溶性亦较好,本工作制备的棒状 CNC 长 100~300 nm,宽 10~20 nm,如图 1(e)所示。因此,将 CNC 缓慢加到  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  溶液中可形成稳定的混合液,通过抽滤可形成片层堆叠的结构。而一维棒状 CNC 与二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  片之间较

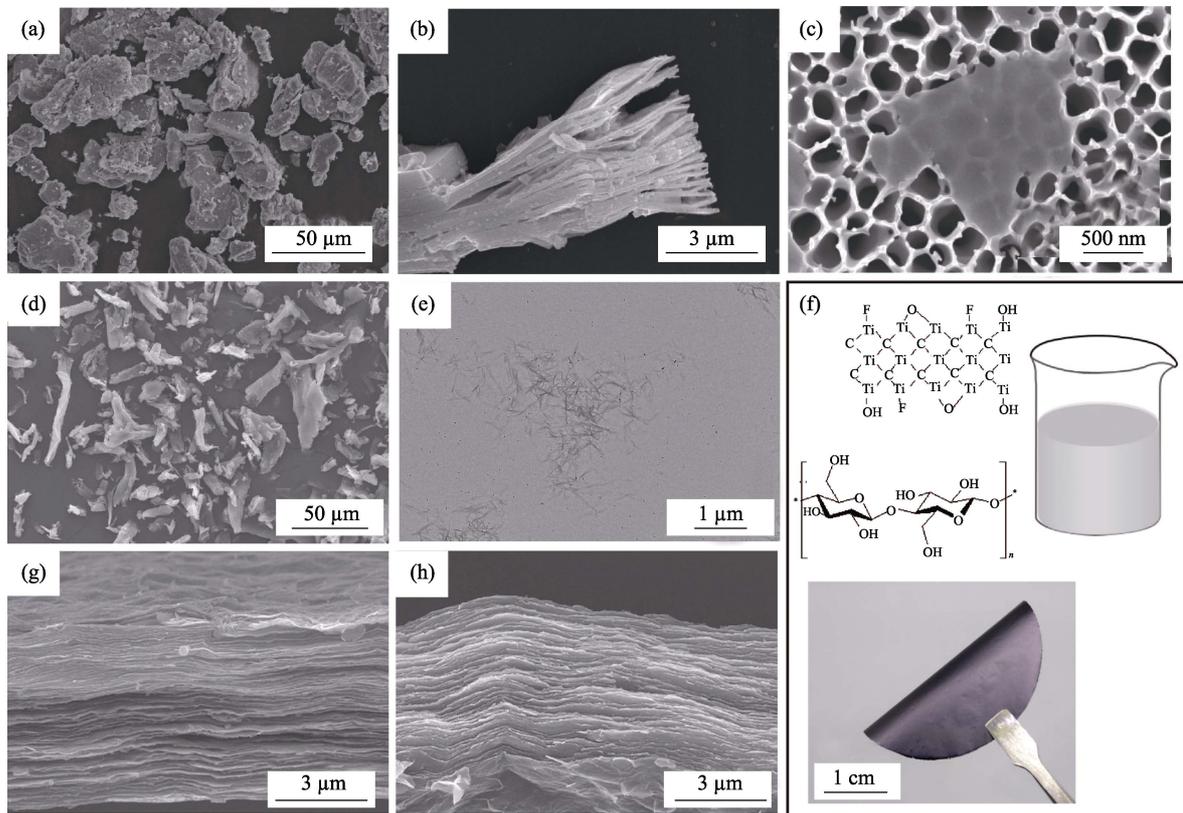


图 1 实验各阶段样品的 SEM 和 TEM 照片以及实验制备过程

Fig. 1 Morphology and structure of the  $Ti_3C_2T_x$

SEM images of (a)  $Ti_3AlC_2$ , (b) unexfoliated  $Ti_3C_2T_x$ , (c)  $Ti_3C_2T_x$  sheet on AAO, and (d) cellulose; (e) TEM image of CNC; (f) Schematic illustration for the preparation of  $Ti_3C_2T_x/CNC$  composite films; SEM images of the cross-section of (g)  $Ti_3C_2T_x$  film and (h) M60-C40 film

强的氢键作用, 是二者紧密堆积结构的主要原因。在此结构中 CNC 作为胶黏剂, 当受到外力作用时, 棒状结构之间形成物理阻碍, 传递应力, 提高力学性能。由于棒状尺寸比片小, 引入后对片层的搭接影响小, 所以对薄膜的导电性能影响不大。图 1(f) 是复合薄膜的制备流程图, 数码照片展现薄膜具有柔韧性, 可以反复弯曲。图 1(g-h) 是薄膜断面图, 引入 CNC 之后  $Ti_3C_2T_x$  片层间仍呈现紧密取向结构。

## 2.1 $Ti_3C_2T_x/CNC$ 复合薄膜的结构表征

采用 FT-IR、XPS 和 XRD 分析来研究  $Ti_3C_2T_x$  与 CNC 的组份和相互作用。图 2(a) 是  $Ti_3C_2T_x$ 、CNC 和复合薄膜的 FT-IR 谱图。在  $Ti_3C_2T_x$  图谱的  $3433\text{ cm}^{-1}$  处出现了 O-H 的振动峰,  $553\text{ cm}^{-1}$  处出现 Ti-O 峰<sup>[5]</sup>,  $1402\text{ cm}^{-1}$  处出现 C-O 键<sup>[12]</sup>, 说明其表面附着了丰富的含氧官能团。 $Ti_3C_2T_x/CNC$  图中在  $2900$  和  $1056\text{ cm}^{-1}$  对应于 CNC 的 C-H 和 C-C 特征峰, 证实 CNC 的成功引入<sup>[17]</sup>。XPS 分析如图 2(b) 所示,  $Ti_3C_2T_x$  含有丰富的 F 和 O 元素, 加入 CNC 后, C/Ti 比从 4.76 增加到了 8.77, O/Ti 比从 1.30 增加到了 3.56, 通过数据对比, C 和 O 元素的比例明显增加。

图 2(c) 是不同 CNC 含量的  $Ti_3C_2T_x/CNC$  复合膜的 XRD 图谱,  $Ti_3C_2T_x$  在  $7.0^\circ$  有特征峰, 随着 CNC 量的增加, 峰位左移, 半峰宽增大。根据布拉格公式计算, 纯  $Ti_3C_2T_x$  膜片层间距为  $12.6\text{ nm}$ , M50-C50 片层间距增至  $14.2\text{ nm}$ , 半峰宽增大显示  $Ti_3C_2T_x$  片层排列的规整度下降, 这主要源于 CNC 棒状结构插层的结果。热重分析用于计算所得纳米复合材料的组分的实际含量, 如图 2(d) 所示。CNC 会发生明显的热降解, 通过公式  $\omega = \frac{M - M_{CNC}}{M_M - M_{CNC}} \times 100\%$ , 计算复合

薄膜的 CNC 具体含量, 其中  $\omega$  是  $Ti_3C_2T_x$  的质量分数,  $M$ ,  $M_{CNC}$  和  $M_M$  分别代表复合薄膜, CNC 薄膜以及  $Ti_3C_2T_x$  薄膜经热重烧至  $600\text{ }^\circ\text{C}$  的质量损失。M90-C10, M80-C20, M70-C30, M60-C40, M50-C50 复合薄膜中  $Ti_3C_2T_x$  的含量分别为 88.7wt%, 78.0wt%, 69.5wt%, 57.6wt%, 49.3wt%, 基本与所加填料比例相对应。

## 2.2 $Ti_3C_2T_x/CNC$ 复合薄膜的性能研究

### 2.2.1 力学性能

$Ti_3C_2T_x/CNC$  复合膜的力学性能如图 3 所示, 当

加入 40wt% CNC 时, 薄膜的力学强度有了很显著提升, 拉伸强度从纯 MXene 薄膜的 18 MPa 显著提高到 57 MPa, 韧性从  $71 \text{ kJ/m}^3$  提高到  $313 \text{ kJ/m}^3$ , 分别是原来的 300% 和 440%。图 3(a) 是不同比例  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNC}$  膜的拉伸强度和韧性, 随着 CNC 含量增加, 复合薄膜的力学性能先增加到极点后降低, 填料的加入量有最佳值。图 3(b) 是纯  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  和 M60-C40 薄膜的拉伸应力-应变曲线, 通过对比, 增强效果显著。本实验制备的 CNC 是 100~200 nm 长, 10~20 nm 宽的棒状结构, 而  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  片大小为 1~2  $\mu\text{m}$ , 可以将棒覆盖。  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  和 CNC 的混合溶液在真空抽滤作用下形成密堆的层状薄膜, 由于

CNC 棒插入其中, 导致层与层之间形成物理互锁结构, 这种仿生的珍珠母结构对于提高材料的力学性能有很大的贡献。当  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNC}$  复合薄膜受到应力时, 物理阻隔可以最先分散应力, 接着具有较小键能的氢键断裂, 损耗能量,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  片随着应力的继续增加而发生相对滑动, CNC 的滑移和拉出, 最后片层断裂均可以吸收大量能量, 协同强化了  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNC}$  复合薄膜。图 3(c) 显示的 M60-C40 的断裂形态的截面图, 表现出片层拔出, 边缘不整齐的裂纹偏转现象。

### 2.2.2 电磁屏蔽性能

导电性能对电磁屏蔽材料有非常重要的意义, 但

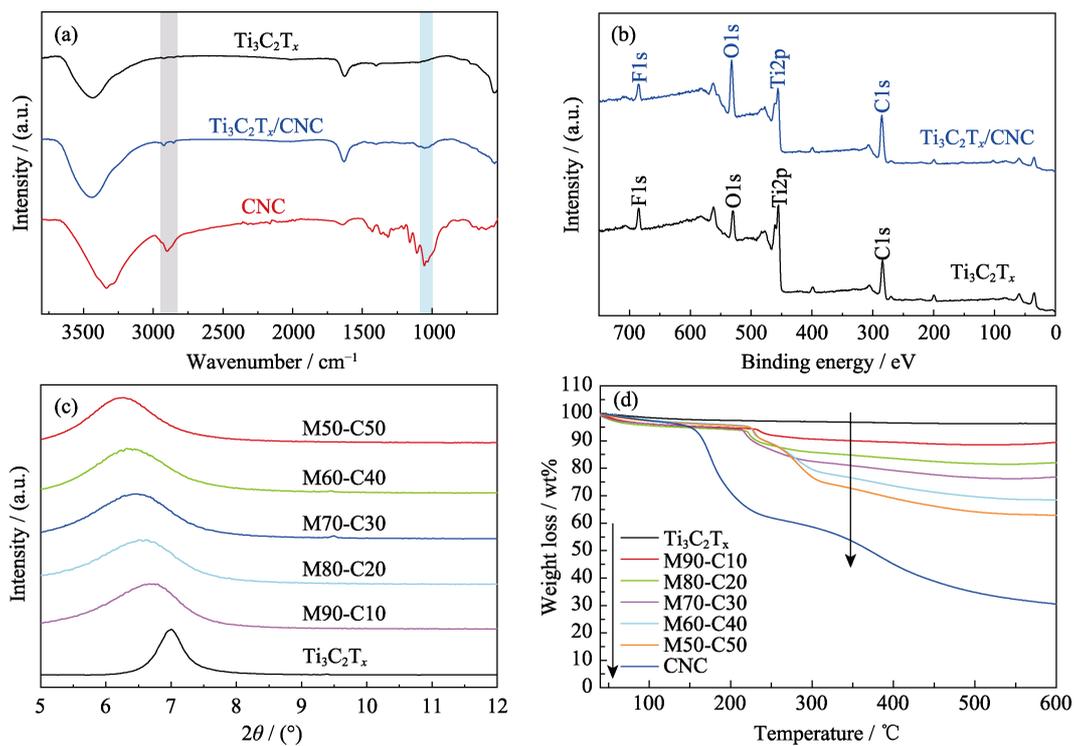


图 2  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , CNC 和  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNC}$  复合薄膜的(a)FT-IR 谱图、(b)XPS 谱图、(c)XRD 图谱和(d)TGA 曲线

Fig. 2 (a) FT-IR spectra of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , CNC and  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNC}$  films; (b) XPS broad surveys of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  and  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNC}$  films; (c) XRD patterns of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNC}$  films; (d) TGA curves of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , CNC and  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNC}$  films

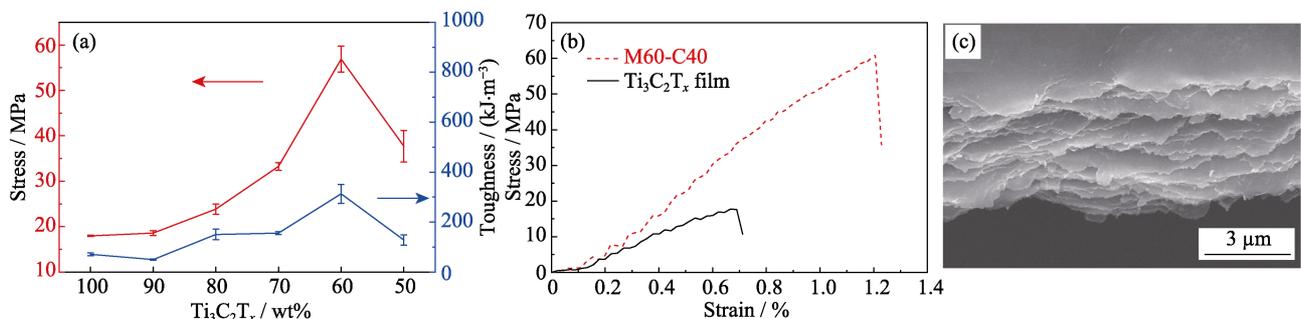


图 3 (a)不同比例  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNC}$  膜的拉伸强度和韧性统计;

(b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  膜和 M60-C40 复合膜的拉伸应力应变曲线; (c)M60-C40 断裂截面 SEM 照片

Fig. 3 (a) Tensile stress and toughness of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNC}$  films with different  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  content; (b) Stress-strain curves of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  film and M60-C40 composite film; (c) Side view SEM image of M60-C40

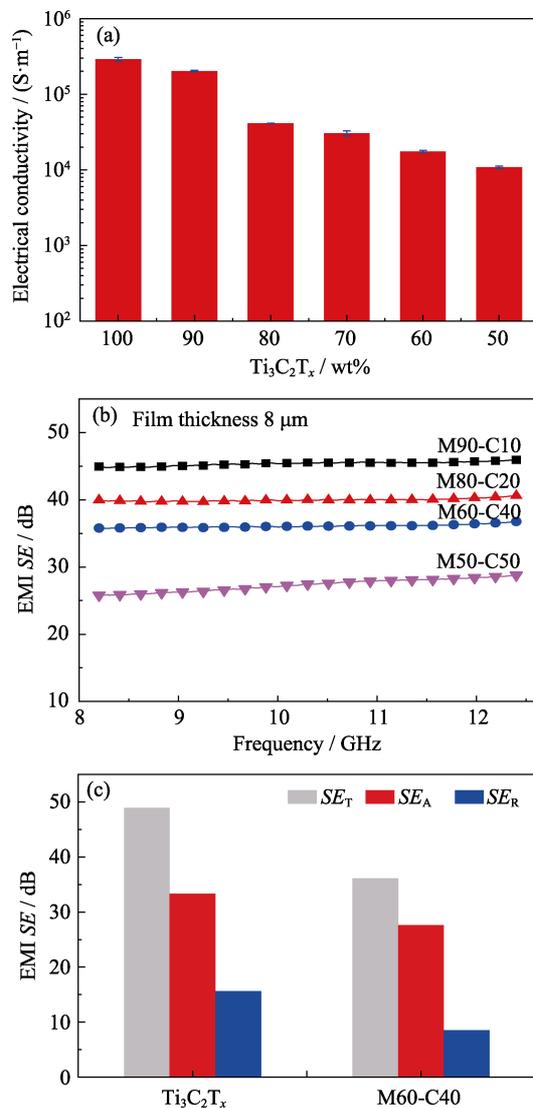


图 4 (a)不同比例  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNC}$  膜的电导率统计; (b)不同比例  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNC}$  膜的电磁屏蔽效能; (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  和 M60-C40 屏蔽机制图

Fig. 4 (a) Electrical conductivity of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNC}$  films with different  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  contents; (b) EMI SE of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CNC}$  films with different  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  contents; (c) Total EMI SE ( $SE_T$ ) and its absorption ( $SE_A$ ) and reflection ( $SE_R$ ) mechanism in  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  and M60-C40

在导电  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  中引入电绝缘性聚合物 CNC 提高力学性能的同时, 难以避免  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  薄膜电导率的下降。图 4(a)是复合薄膜导电性能随 CNC 含量的变化曲线, 纯  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  薄膜的电导率可以达到  $10^5$  S/m 量级, 而力学性能最优的薄膜 M60-C40, 仍能较大程度地保持 ( $\times 10^4$ , S/m)。与此相比, Ling 等<sup>[11]</sup>制备 MXene/PVA 复合薄膜, 当拉伸强度为 91 MPa 时, 电导率仅为 0.04 S/m。Cao 等<sup>[12]</sup>报道通过 CNF 可以有效地增强 MXene 薄膜, 但是改性薄膜的电导率降低至 9.7 S/m, 远低于原始 MXene 薄膜。电磁屏蔽材料要具有“轻, 薄, 宽, 强”的特点<sup>[13]</sup>, 该复合薄膜的厚度仅有 8 μm 时, 在整个 X 波段, M50-C50 复合薄膜

的屏蔽效果仍有 27.3 dB, 可满足诸多领域的应用需求。根据电磁屏蔽效能公式(1)计算, 拉伸强度最好的 M60-C40 可以屏蔽掉 99.9%的电磁波。

$$\text{屏蔽效率} = \left(1 - \frac{1}{10^{SE/10}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

当电磁波入射到材料表面时, 由于  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  表面大量的载流子的存在, 部分电磁波立即发生反射, 剩余的电磁波在表面官能团产生的诱导偶极子作用下, 进入材料内部并在片层之间发生多次散射, 直至衰减消失<sup>[6]</sup>。二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  材料的优异微波吸收源于高导电性、高比表面积、丰富的基团和表面缺陷, 以及成膜之后材料内部的大量界面<sup>[18]</sup>。图 4(c)分析了纯  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  和 M60-C40 的吸收( $SE_A$ )和反射( $SE_R$ )的屏蔽机制图,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  中  $SE_A$  占总屏蔽效能( $SE_T$ )的 70%, M60-C40 中  $SE_A$  占 80%, 吸收损耗比例有所提升。这是由于引入聚合物之后, 改善了阻抗匹配<sup>[8]</sup>, 从而促使入射波进入到仿珍珠母层状结构中, 同时界面增多, 通过多次散射和界面极化作用, 衰减电磁波, 所以吸收对整体的屏蔽效能贡献增多。

### 3 结论

本研究制备了仿珍珠母结构的高性能 MXene 基薄膜, 通过向 MXene 二维片层“砖”结构中, 引入一维棒状 CNC 作为增强材料的“泥”, 力学性能有了明显提高, 拉伸强度从 18 MPa 提高到 57 MPa, 韧性从 71 kJ/m<sup>3</sup> 提高到 313 kJ/m<sup>3</sup>, 拉伸强度和韧性分别大幅提高了 300%和 420%。同时, 该复合薄膜在仍保持  $\sim 10^4$  S/m 的高电导率和超过 40 dB 的电磁屏蔽效能。因此, 该高强电磁屏蔽薄膜材料在柔性器件、汽车电子和航空航天等领域具有广泛的应用前景。

### 参考文献:

- [1] MICHAEL NAGUIB, MURAT KURTOGLU, VOLKER PRESSER, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . *Advanced Materials*, 2011, **23**(37): 4248–4253.
- [2] LUKATSKAYA MARIA R, KOTA SANKALP, LIN ZIFENG, *et al.* Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides. *Nature Energy*, 2017, **2**: 17105.
- [3] LUO JIAN-MIN, ZHANG WEN-KUI, YUAN HUA-DONG, *et al.* Pillared structure design of MXene with ultralarge interlayer spacing for high-performance lithium-ion capacitors. *ACS Nano*, 2017, **11**(3): 2459–2469.
- [4] LIU JI, ZHANG HAO-BIN, SUN REN-HUI, *et al.* Hydrophobic, flexible, and lightweight MXene foams for high-performance electromagnetic-interference shielding. *Advanced Materials*, 2017, **29**: 1702367.
- [5] SUN REN-HUI, ZHANG HAO-BIN, LIU JI, *et al.* Highly conductive

- transition metal carbide/carbonitride (MXene)/polystyrene nanocomposites fabricated by electrostatic assembly for highly efficient electromagnetic interference shielding. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27(45)**: 1702807.
- [6] FAISAL SHAHZAD, MOHAMED ALHABEB, CHRISTINE B. HATTER, *et al.* Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science*, 2016, **353(6304)**: 1137–1140.
- [7] WANG QI-WEI, ZHANG HAO-BIN, LIU JI, *et al.* Multifunctional and water-resistant MXene-decorated polyester textiles with outstanding electromagnetic interference shielding and Joule heating performances. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29(7)**: 1806819.
- [8] ZHAO SAI, ZHANG HAO-BIN, LUO JIA-QI, *et al.* Highly electrically conductive three-dimensional  $Ti_3C_2T_x$  MXene/reduced graphene oxide hybrid aerogels with excellent electromagnetic interference shielding performances. *ACS Nano* 2018, **12**: 11193–11202.
- [9] LIU JI, ZHANG HAO-BIN, XIE XI, *et al.* Multifunctional, superelastic, and lightweight MXene/polyimide aerogels. *Small*, 2018, **14(45)**: 1802479.
- [10] HAN MEI-KANG, YIN XIAO-WEI, WU HENG, *et al.*  $Ti_3C_2$  MXenes with modified surface for high-performance electromagnetic absorption and shielding in the X-band. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**: 21011–21019.
- [11] LING ZHENG, CHANG E RENA, ZHAO MENG-QIANG, *et al.* Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, **111(47)**: 16676–16681.
- [12] CAO WEN-TAO, CHEN FEI-FEI, ZHU YING-JIE, *et al.* Binary strengthening and toughening of MXene/cellulose nanofiber composite paper with nacre-inspired structure and superior electromagnetic interference shielding properties. *ACS Nano*, 2018, **12(5)**: 4583–4593.
- [13] LIU RUI-TING, MIAO MIAO, LI YA-HUI, *et al.* Ultrathin biomimetic polymeric  $Ti_3C_2T_x$  MXene composite films for electromagnetic interference shielding. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**: 44787–44795.
- [14] WAN SI-JIE and CHENG QUN-FENG. Bioinspired nanocomposites: fatigue-resistant bioinspired graphene-based nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27(43)**: 1703459.
- [15] WAN SI-JIE and CHENG QUN-FENG. Role of interface interactions in the construction of GO-based artificial nacles. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, **5(12)**: 1800107.
- [16] HOPE MICHAEL A, FORSE ALEXANDER C, GRIFFITH KENT J, *et al.* NMR reveals the surface functionalization of  $Ti_3C_2$  MXene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18(7)**: 5099–5102.
- [17] GAO YUAN, XU HANJIE, CHENG QUN-FENG. Multiple synergistic toughening graphene nanocomposites through cadmium ions and cellulose nanocrystals. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, **5(10)**: 1800145.
- [18] CAO MAO-SHENG, CAI YONG-ZHU, HE PENG, *et al.* 2D MXenes: electromagnetic property for microwave absorption and electromagnetic interference shielding. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **359**: 1265–1302.