

二维纳米材料 MXenes 的性质及应用研究进展

王 剑, 周榆力*

(西华大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610039)

摘 要: 二维层状过渡金属碳/氮化物(MXenes)以其独特的晶体特征和结构特性受到越来越多的关注,尤其是在能源、催化、环境等领域的应用中体现出优异的性能。本文系统地综述 MXenes 独特的稳定性、机械性能、电子性质、磁性质、光学性质、热电性能、铁电及压电性质,同时总结分析 MXenes 在电池领域、电化学电容器领域及催化领域的应用所取得的最新进展及研究成果,最后对 MXenes 及其复合材料的未来发展前景及面临的挑战进行探讨。

关键词: 二维纳米材料; 过渡金属碳/氮化物; MXenes; 物理化学性质; 电化学储能领域; 化学/光催化领域

中图分类号: TB303 文献标志码: A 文章编号: 1673-159X(2020)03-0076-14

doi:10.12198/j.issn.1673-159X.3615

Research Progress of Characteristics and Applications of Two-dimensional Nanomaterial MXenes

WANG Jian, ZHOU Yuli*

(School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039 China)

Abstract: Two-dimensional layered transition-metal carbonitrides (MXenes) have attracted increasing attention, and showed excellent performance in the field of energy, catalysis, environment due to the intriguing crystal characteristics and structure properties. In this review, we systematically introduce the MXenes' unique stability, mechanical properties, electronic properties, magnetic properties, optical properties, thermoelectric properties, ferroelectric and piezoelectric properties. Meanwhile, we summarize and analyze the latest progress and research results on the application of MXenes in the field of batteries, electrochemical capacitors and catalysis. Finally, this review concludes with invigorating perspectives, outlooks and formidable challenges in the future development of MXenes and MXene-based composite materials.

Keywords: two-dimensional nanomaterials; transition-metal carbonitrides; MXenes; physicochemical properties; electrochemical energy storage field; chemistry/photocatalysis field

收稿日期:2020-02-22

基金项目:西华大学“西华学者”支持计划项目(DC1900007152)。

第一作者:王剑(1984—),男,副教授,博士,主要研究方向为纳米科学与表面技术。

ORCID: 0000-0001-5247-0926 E-mail: wangjianxhu@163.com

*通信作者:周榆力(1993—),男,硕士研究生,主要研究方向为新型微纳材料与器件。

ORCID: 0000-0001-7206-9697 E-mail: zhou121024@outlook.com

引用格式:王剑,周榆力. 二维纳米材料 MXenes 的性质及应用研究进展[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2020, 39(3): 76-89.

WANG Jian, ZHOU Yuli. Research Progress of Characteristics and Applications of Two-dimensional Nanomaterial MXenes[J]. Journal of Xihua University(Natural Science Edition), 2020, 39(3): 76-89.

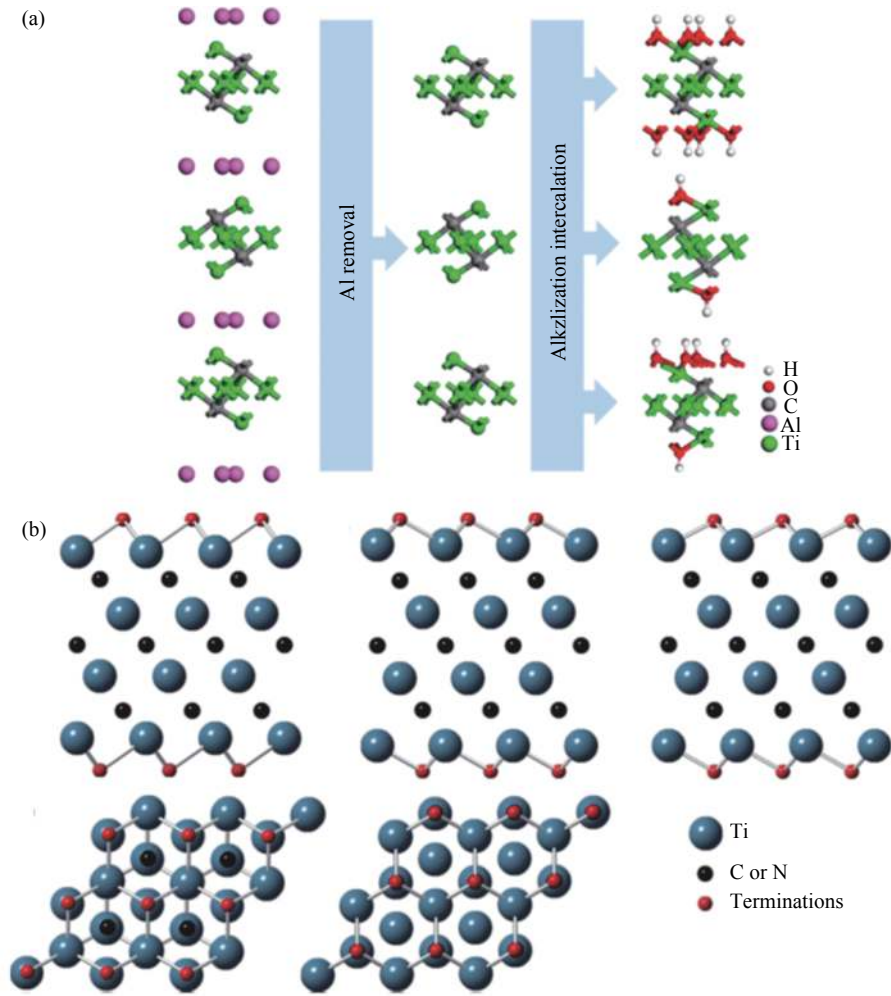


图2 (a) -OH 官能团在 Ti_3AlC_2 结构上的位置模型; (b) 官能团在 $\text{Ti}_4\text{X}_3\text{C}_2$ 结构上的位置模型

经从 MXene 中消除^[23]。相似的工作被 Mashtalir 等^[24]报道,他们采用程序升温-光谱 (TPD-MS) 记录 He 气环境、不同温度 (100~1 200 °C) 下 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的重量损失情况。研究表明在温度为 800~1 200 °C 时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 晶体结构发生了不可逆转的变化,形成立方 TiC 相、TiO 相。同时, Ghassemi 等^[25]采用原位环境透射扫描电镜 (In Situ ETEM) 对 Ti_3C_2 氧化过程实时观测,得出的结论与上述一致。

研究不同气体环境对 MXenes 的热稳定性影响, Rakhi 等^[26]设计 Ar、 N_2 、 N_2/H_2 和空气环境下 Ti_2C MXene 结构变化。温度为 250 °C、气体为 Ar、 N_2 、 N_2/H_2 环境下, MXene 的晶体结构未发生变化;而当气体为空气环境时, Ti_2C MXene 已经完全转化为锐钛矿型 TiO_2 晶体结构。

2.2 MXenes 的机械性质

MXenes 作为典型的二维纳米材料,其结构中

M-X 价键结合能较强,因此赋予了 MXenes 较为优异的力学性能。Gogotsi 等^[13]在对单层 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 进行力学性能表征时发现,沿着基准平面方向,其弹性模量约为 300 GPa。Plummer 等^[27]和 Lipatov 等^[28]分别计算 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的杨氏模量为 386 GPa、 333 ± 30 GPa。同时,研究人员预言 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 的抗弯刚度高于石墨烯。Kurtoglu 等^[29]在利用密度泛函理论对纯 MXenes,如 Ta_2C 、 Ta_3C_2 、 Ta_4C_3 、 Ti_2C 、 Ti_3C_2 、 Ti_4C_3 、 V_2C 、 Cr_2C 、 Zr_2C 和 Hf_2C 的弹性模量进行模拟计算。研究表明, MXenes 在沿着基准平面方向显示了优异的弹性模量,为 523~788 GPa。进一步分析发现,沿基准平面方向 MAX 相弹性模量数值为 MXenes 的 70%, M_2AX 相弹性模量数值为 MXenes 的 60%,而 M_3AX 和 M_4AX 的弹性模量数值仅为 MXenes 的 30%。当然, MXenes 的弹性模量仍然小于石墨烯^[30],但是 MXenes 的抗弯刚度要高出石墨烯几个数量级^[31]。

MXene 的抗弯刚度高,能够用于复合材料中作为增强材料。3 wt.% $Ti_3C_2T_x$ MXene 与 Al 基体材料混合而形成的复合材料硬度为 0.52 GPa, 抗拉强度为 148 MPa, 较单一 Al 基材料分别提升了 92% 和 50%。同时, $Ti_3C_2T_x$ MXene/Al 复合材料的摩擦性能较纯 Al 有显著提升, 复合材料的摩擦系数为 0.2, 而纯 Al 的摩擦系数为 0.49^[32]。此外, MXenes 上存在的终止基团会不同程度地降低其弹性模量 (=O>-F>-OH), 但是提升了其临界变形能力^[33]。因而 MXenes 与高分子材料, 如 PVA^[34]、PPy^[35]、PE^[36]、PDMS^[37] 和 PIPD^[38] 等进行复合可以提升其机械性能和摩擦磨损性能。

2.3 MXenes 的电子性质

MXenes 最核心的性质就是电子性质, 因为其在能源和环境领域的催化性能主要依赖于其电子性质, 同时 MXenes 中的 M、X 原子及终止基团决定了其电子性质。不含终止基团 (-F、-OH 及 =O) 的 $Ti_{n+1}X_n$ MXenes 表现出金属性质, MXenes 含有终止基团后具有半导体特性; 然而, 纯 MXenes 带隙为零, 不利于光催化活性提高, 且纯 MXenes 难以获得。因此, 这里我们主要对含有终止基团的 MXenes 进行讨论。

MXenes 的化学结构直接影响其电子性质, 改变 MXenes 的结构是研究其电子性质变化的有效途径。将 MXenes 结构最外层的过渡族金属原子替换以形成双过渡金属 $M'M''Xenes$, 如 $Mo_2TiC_2T_x$ MXene^[39] 和 $Mo_2Ti_2C_3T_x$ MXene^[40]。由第一性原理计算可知, -OH、-F 官能团修饰的 Mo-MXene 呈现金属性质, 而 =O 官能团修饰的 Mo-MXene 呈现半导体性质。同时, 关于 Sc_2CT_x MXene 体系电子性质的研究也逐渐引起了人们的注意。纯 Sc_2C MXene 单层结构显示金属电导性, 官能团化后则变成半导体并具有明显的带隙特征, Sc_2CT_x 的带隙大小如下: Sc_2CO_2 (1.85 eV) > Sc_2CF_2 (1.07 eV) > $Sc_2C(OH)_2$ (0.44 eV)。相似的研究工作被 Feng 等^[41] 报道。 Ti_2CO_2 MXene 中的 Ti 被相近元素 Sc、V 替换, 而 C 元素则被 B、N 替换。第一性原理密度泛函计算表明, $Ti_2C_{1-x}B_xO_2$ 呈现金属性质而 $Ti_2C_{1-x}N_xO_2$ 具有较大的带隙。在 Ti_2CO_2 MXene 中, 用 N 替换 C 元素、V 替换 Ti 后的 MXene 呈现

出 n 型半导体性质, 相反, 用 Sc 替换 Ti 元素、B 替换 C 元素后的 MXene 则呈现 p 型半导体性质。研究还发现 MXenes 中的 X 原子也能影响其电子性质^[42]。N 相较于 C 而言拥有额外的电子, 因此 N-MXenes 表现出比 C-MXene 更强的金属性质, 如 $Ti_3CN(OH)_2$ 比 $Ti_3C_2(OH)_2$ 显示出更强的金属性质。

MXenes 的物理结构及形貌也是影响其电子性质的关键因素之一, 低浓度缺陷和大尺寸的片状结构电导率更高, 当然, 这与 MXenes 的制备方法密切相关^[43-45]。此外, MXenes 的片层厚度、环境湿度都会影响其电导率^[46-48]。

2.4 MXenes 的磁性

理论计算表明只有纯 MXenes, 如 Ti_3C_2 、 Ti_3CN 、 Ti_3N_2 、 Ti_2N 等才具有磁性, 他们的磁性来源于结构表层 Ti 原子的 3d 电子^[49], 而大部分的官能团化 MXenes, 如 $Ti_3C_2F_2$ 及 $Ti_3C_2(OH)_2$ 等不具备磁性^[50]。理论计算表明, 在所有含终止基团的 MXenes 中, 只有 Cr_2CT_x 和 Cr_2NT_x MXene 拥有磁畴, 意味着只有 Cr_2CT_x 、 Cr_2CT_x MXene 具有磁性。Khazaei 等^[51] 经过计算发现 Cr_2CF_2 、 $Cr_2C(OH)_2$ 、 Cr_2NF_2 、 $Cr_2N(OH)_2$ 和 Cr_2NO_2 在低温环境下具有铁磁性, 该结果进一步论证了 Cr_2CT_x 、 Cr_2CT_x MXene 在磁性方面的特殊性。研究表明, 通过对 Cr_2CT_x MXene 进行官能团改性, MXene 能够实现铁磁与反铁磁性的转变, 并伴随着由金属性质到绝缘性质间的转变^[52]。此外, 通过机械应变能够调节 M_2C (M=Hf、Nb、Sc、Ta、Ti、V、Zr) MXene 的磁性^[53]。未施加应力时, Hf_2C 不显示磁性; 晶格应变变为 1.8% 时, Hf_2C 的磁矩为 1.50 μ_B ; 而当晶格应变变为 2.0% 时, Hf_2C 的磁矩为 1.70 μ_B 。

实际上, MXenes 的过渡金属中价电子数量及未成对电子数量相对较低, 因此形成的磁畴数量相对较低, 如果过渡金属具有较高的价电子值 (>7), 磁畴的数量就会得到进一步提升^[54]。Yang 等^[55] 分别采用了具有高价电子和低价电子值的过渡金属对 Sc_2CT_2 MXene 进行掺杂, 以验证其磁性的变化。经过 Ti、V 掺杂的 Sc_2CT_2 MXene 显示出弱的磁性或无磁性, 而经过掺杂 Cr 和 Mn 原子的 Sc_2CT_2 MXene 具有高磁畴 (>2.1 μ_B), 成为磁性半导体材料。

2.5 MXenes的其他性质

2.5.1 MXenes的光学性质

第一性原理计算表明 MXenes 表面的终止基团会影响其光学性能。官能团不同,其作用效果也不一样,如含有 -F 和 -OH 的 MXenes 表现出相似的光学特性,与含=O 的 MXenes 的光学性质存在差异^[56]。在可见光范围内,-F 和 -OH 官能团能够减少光吸收和反射;而在紫外光区域内,-F、-OH 和=O 等官能团均能增加光反射。MXenes 具有较好的透光性。波长为 300~500 nm 紫外光照射下,厚度为 5 nm 的 $Ti_3C_2T_x$ MXene 膜的光透过率为 91.2%^[57-58]。此外, MXenes 还具有卓越的光热转换性 ($Q_{dis} \approx 100\%$), 在生物医学和水蒸发领域显示了巨大前景^[59]。

2.5.2 MXenes的热电性质

理论计算大多用于预测具有金属性质 MXenes 的热电性能,极少研究被终止基团修饰而具有半导体性质的 MXenes。Kim 等^[60]报道了 3 类 (M_2CT_x 、 $M_3C_2T_x$ 、 $M_4C_3T_x$)Mo-MXenes, 即 Mo_2CT_x 、 $Mo_2TiC_2T_x$ 、 $Mo_2Ti_2C_3T_x$ 和 $Mo_4C_3T_x$ 的热电性质,并研究化学成分对其热电性质影响。其中,温度为 803 K 时, $Mo_2Ti_2C_3T_x$ 的塞贝克系数为 $-27.5 \mu V K^{-1}$; 相似温度下 Mo_2CT_x 的塞贝克系数为 $-30.5 \mu V K^{-1}$, $Mo_2TiC_2T_x$ 的塞贝克系数为 $-47.3 \mu V K^{-1}$; 而在温度为 400 K 时,计算显示 Mo_2CT_2 具有较高的塞贝克系数 ($>100 \mu V K^{-1}$), 充分表明其热电性质与环境温度密切相关,与上述结论相符。Khazaei^[61]也在研究中表明,低温环境下具有半导体性质的 MXenes 会显示出优异的热电性能,温度为 100 K 时, Ti_2CO_2 和 $Sc_2C(OH)_2$ 的塞贝克系数分别为 $1140 \mu V K^{-1}$ 和 $2200 \mu V K^{-1}$ 。MXenes 材料在热电领域较为系统的研究被 Khazaei 等^[62]报道,他们对不同过渡金属 MXenes 的热电性能和导电性进行了全面的分析。研究指出,V-MXenes、Nb-MXenes 和 Ta-MXenes 具有较好的导电性,但是热电性较差; Ti-MXenes、Zr-MXenes 和 Hf-MXenes 的热电性能一般; Mo-MXenes 和 Cr-MXenes 则表现出较好的热电性能,其中 Mo_2CF 的热电性能最优异。

2.5.3 MXenes的铁电和压电性质

中心非对称的二维半导体材料因为极性结构

而产生铁电性和压电性。 Sc_2CO_2 MXene 结构表面形成非对称的 O 原子占位而获得了独特的平面内和平面外双极性结构,因而具备铁电性质。 Sc_2CO_2 MXene 的铁电到反铁电相变的能垒为 0.53 eV, 能够满足于常温下设备的应用^[63]。

平面内非中心对称结构的半导体在机械应变下由于电子移动产生电场而表现出压电性质,在轴向应变下表现出来的应力和应变压电性质分别用 e_{11} 和 d_{11} 表示。研究发现, Sc_2CO_2 的 d_{11} 值与其他过渡金属 MXene 的值在同一范围内^[64], 然而 M_2CO_2 ($M=Sc, Y, La$) 的 d_{11} 值 (Sc_2CO_2 的 $d_{11}=3.41$ pm/V, Y_2CO_2 的 $d_{11}=6.16$ pm/V, La_2CO_2 的 $d_{11}=22.32$ pm/V) 却明显高于其他已知的压电材料,如 BN, GaAs, GaSe, CaS, AlSb^[65]。

3 MXenes的应用研究

3.1 MXenes在电池领域的应用

电池的本质就是离子在充电过程中从阴极迁移到阳极,放电过程中从阳极迁移到阴极,电极材料是最核心的组成部分。石墨烯以其高的库伦效率和低电势变化而成为广泛研究的 Li 离子电池电极材料之一,然而其低的理论容量限制了进一步发展^[66]。MXenes 具有多种化学组成和化学结构,能够自发地吸附活性点位上具有氧化还原反应的阳离子,形成相对大容量的电池,被视为极具潜力的电池材料^[67]。

理论研究发现, MXenes 的质量比电容(单位质量材料的电荷储藏能力)与其相对分子量成反比,相对分子量较小的 MXenes,如 Ti_2C 、 Nb_2C 、 V_2C 、 Sc_2C 等具有优异的电荷储藏能力^[68]。作以下模拟分析:在 Ti_2C 和 Ti_3C_2 具有相同表面化学态情况下, Ti_2C MXene 的质量比电容超过 Ti_3C_2 MXene 50%,是由于 Ti_3C_2 结构中多余的不活泼 TiC 层所致。分析结果与实验相一致,实验表征显示 Ti_2CT_x MXene 的 Li^+ 储藏量是 $Ti_3C_2T_x$ 的 1.5 倍^[69]。然而,仅仅以相对分子量为依据定义单位质量 MXenes 的电荷储藏能力是不全面的。过渡金属 Nb 的相对原子量 (92.9) 约为 Ti 相对原子量 (47.8) 的 2 倍,然而在相同循环率 (1 C) 下,单位质量 Nb_2CT_x MXene 的电荷储藏能力 (180 mAh g^{-1}) 却强于

Ti_2CT_x MXene (110 mAh g^{-1})^[70]。

MXenes 表面的终止基团也是影响其 Li^+ 储藏能力的重要因素。 $=\text{O}$ 官能团有利于提升其 Li^+ 储藏能力, 而 $-\text{OH}$ 和 $-\text{F}$ 官能团则会降低 MXenes 的 Li^+ 储藏能力并阻碍 Li^+ 的迁移^[67]。密度泛函理论计算发现, Ti_3C_2 MXene 单层结构的 Li^+ 储藏能力为 320 mAh g^{-1} , 而官能团修饰的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ MXene 的 Li^+ 储藏能力则分别降低为 67 mAh g^{-1} 、 130 mAh g^{-1} 。密度泛函理论计算给出了合理的解释: Li^+ 在纯 Ti_3C_2 MXene 上沿能量最小路径迁移的扩散势垒为 0.005 eV , 经 $-\text{F}$ 和 $-\text{OH}$ 官能团修饰后, Li^+ 在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ MXene 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ MXene 的扩散势垒分别增大为 1.02 eV 和 0.36 eV , 因而阻碍了 Li^+ 迁移^[50]。Sun 等^[71] 以 M_2CO_2 为例进行了 $=\text{O}$ 官能团修饰 MXene 的 Li^+ 储藏能力研究, $\text{V}_2\text{CO}_2\text{Li}_4$ MXene 的 Li^+ 储藏能力理论上高达 735 mAh g^{-1} 。此外, 纯 Ti_2C MXene、官能团修饰的 Ti_2C MXene 及其缺陷层结构的 Li^+ 储藏能力研究表明, 缺陷能够改变 Li^+ 的迁移及其扩散势垒。进一步研究发现, 纯 Ti_2C MXene 及缺陷结构的 MXene 中 Li^+ 有较低的库扩散势垒; 而对于 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ /石墨烯复合物而言, Li^+ 扩散势垒相较于 $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 有所增加^[72-73]。

同时, 以 Li 、 S 为电极材料的 Li-S 电池的理论比容量和理论比能量分别为 1675 mAh g^{-1} 和 2600 Wh kg^{-1} , 然而合适的 Li 、 S 电极材料载体始终是高性能 Li-S 电池发展面临的问题^[74-75]。MXenes 具有较高的导电性, 可实现 S 的高效电子传输; 表层丰富的金属活性位点与 S^{2-} 间作用能抑制 Li_2S 的穿梭效应。此外, 含 S 官能团修饰的 Ti_2C MXene 对 Li^+ 显示出较低的能垒, 对硫化物显示出极高的亲和力^[76]。Liang 等^[77] 利用 Ti_2C MXene 对 S 化合物优异的亲和力制备了 $70 \text{ wt.}\%$ S/MXene 复合电极材料。在循环率为 0.2 C 时, 正极比容量高达 1200 mAh g^{-1} 。在循环率为 0.5 C 时, 该电极在 400 次循环后仍然保持 80% 的比电容。

MXenes 随金属阳离子插入而膨胀, 而在去离子水中 MXenes 层间的金属阳离子则会自发地游离至水中, 层间距恢复到初始值^[78]。MXenes 的独特性能在应用于其他非锂离子电池, 如 Na^+ 、 K^+ 、

Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 电池方面有着一定的优势。理论计算表明, Mg^{2+} 电池中 MXenes 对比电容最强, 其次为 Al^{3+} 、 Ca^{2+} , 然后是 Li^+ 。分析认为在金属离子储藏过程中额外形成的金属层会加强 MXenes 比电容^[79], 此外 MXenes 中 Li^+ 和其他金属离子均有较低的势垒也是主要原因^[80]。纯 MXenes 具有较高的金属离子储藏能力和迁移率, $=\text{O}$ 修饰 MXenes 的金属离子储藏能力进一步提升。 Na^+ 和 K^+ 在 $=\text{O}$ 修饰的 MXenes 中具有较低的扩散势垒, 而 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 的扩散势垒则相对较高。 Na^+ 和 K^+ 能够更有效地插入 MXenes 层间, 因此 Na^+ 在 Ti_3C_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ MXene 中能够迅速地增加其层间距, 降低氧化还原电位。MXenes 的体积在电化学反应过程中能够有效地膨胀和恢复是影响其循环使用的关键因素。Yu 等^[81] 在纯 Ti_3C_2 MXene、 $-\text{F}$ 修饰的 Ti_3C_2 MXene 和 $=\text{O}$ 修饰的 Ti_3C_2 MXene 中模拟 Na^+ 嵌入和 Na^+ 脱附过程中发现, MXenes 的体积变化率为 $-0.5\% \sim 1.6\%$, 这对电极材料的循环使用十分有利。

降低金属离子的扩散势垒有利于增加 MXenes 的比电容, 增加其电子密度将会进一步提升 MXenes 的电荷储藏能力, 因此 N 等含电子较多的 N 基 MXenes (N-MXenes) 材料被研究^[81]。Chen 等^[82] 通过密度泛函理论计算发现官能团修饰的 Ti_3CN MXene, Li^+ 的扩散势垒较低 ($0.2 \sim 0.3 \text{ eV}$)。而对 Li^+ 储藏过程分析发现, 纯 Ti_3CN MXene 中 Li^+ 更倾向吸附于在 N 原子位置, 而官能团修饰的 MXene 中 Li^+ 更倾向于吸附在 C 原子位置。相似的研究被 Wang 等^[83] 报道, 他们采用第一性原理对 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 在纯 Ti_2N MXene 中的扩散势垒计算, 发现 K^+ 扩散势垒最低, 为 7.0 meV , 而 Mg^{2+} 扩散势垒最高, 为 75.9 meV 。同时, Ti_2N MXene 的 Mg^{2+} 储藏能力极强, 其比电容为 2000 mAh g^{-1} 。

3.2 MXenes 在化学电容器领域的应用

如前所述, 阳离子, 如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 NH_4^+ 和极性有机分子, 如 N_2H_4 、 DMF 、 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ 等能自发地插入 MXenes 层间, 占据其表面的电化学活性位点。离子或分子插入 MXenes 层间时, MXenes 显示出较大且可逆的体积变化^[84], 这些性

质都能增强 MXenes 的电化学储能能力^[85]。

$Ti_3C_2T_x$ 是用于电化学电容器材料中受到广泛研究的一类 MXene。早在 2013 年, Gogotsi 等就以纸状 $Ti_3C_2T_x$ 为电极材料用于电容器储能研究, 发现其体电容高达 350 F cm^{-3} 。这一储能能力超过性能最优异的全碳双电层电容器, 几乎与活化的石墨烯基电极电容器的储能能力相当^[86]。同时, $Ti_3C_2T_x$ MXene 还能被塑造成柔性膜层以及其他理想的形状而作为电极材料用于电容器。Gogotsi^[87] 等对以 $Ti_3C_2T_x$ MXene 膜层为电极材料的电容器进行研究, 其体电容为 900 F cm^{-3} , 在 10 000 循环充/放电后其电化学储能能力几乎保持在 100%。可能原因是电解质中的 H^+ 能够最大程度地吸附在 MXene 表面的电化学活性位点上, 在 Li^+ 和水分子插入层间的过程中阻止了 MXene 层片结构堆叠, 因此增加了比电容。Sun 等^[88] 以金属离子 (K^+) 嵌入与表面官能团改性 (去除 -OH、-F) 相结合, 实现了 $Ti_3C_2T_x$ MXene 电化学活性位点增加。以 $Ti_3C_2T_x$ MXene 为电极材料的电容器储能能力从 245 F g^{-1} 增加至 517 F g^{-1} , 放电效率为 1 Ag^{-1} , 并且在 10 000 次循环充/放电后其储能能力保持在 99%。尽管如此, MXenes 在电化学电容器领域展现出的优异电化学储能能力的相关机理仍没有清晰的认识。直至 2015 年, Gogotsi 等^[89] 利用电化学原位 X 射线吸收光谱法对 $Ti_3C_2T_x$ MXene 的电容器机理进行研究, 他们认为离子在 $Ti_3C_2T_x$ MXene 层间自发地嵌入实际上是为其在 Ti 层电化学活性位点的吸附提供路径, 而这种离子交换式的电荷储存极易使电解质中的 H^+ 进入 $Ti_3C_2T_x$ 层间进而发生吸附, 提升其电化学储能能力。

MXenes 作为电极材料应用在化学电容器中存在的缺陷是容易塌陷、堆垛在一起而影响其储能能力, 而将 MXenes 与其他材料进行复合以提升其机械柔韧性是增强其电化学储能的有效方法。以 $Ti_3C_2T_x$ 与还原氧化石墨烯形成的复合材料 ($Ti_3C_2T_x/rGO$) 为电极应用于电容器发现, 在 2 mV s^{-1} 的扫描速率下其体电容为 435 F cm^{-3} ; 扫描速率为 200 mV s^{-1} 时, 其体电容降低约 26% (435 F cm^{-3}), 且循环使用 10 000 次情况下体电容基本保持不变^[90]。相似地, Mashtalir 等^[91] 研究 Nb_2CT_x 与碳纳

米管 (CNT) 复合材料的 Li^+ 电容储藏能力发现, 在 5 mV s^{-1} 的扫描速率下其体电容为 325 F cm^{-3} 。此外, MXenes 还能够与高分子材料形成复合材料以提升其电化学储能性能。Ling 等^[34] 于 2014 年首次提出以 MXenes/高分子复合材料为电极材料并研究其电化学储能性能。他们利用 $Ti_3C_2T_x$ MXene 与带电 PDDA 和电中性的 PVA 复合以获得柔性纳米功能材料。 $Ti_3C_2T_x/PVA$ 复合材料的电导率为 $2.2 \times 10^4\text{ Sm}^{-1}$, 在电化学电容器中显示了优异储能性能, 即扫描速率为 2 mV s^{-1} 时其体电容为 530 F cm^{-3} 。同时, MXenes 与高分子材料复合后其抗拉强度相较于纯 $Ti_3C_2T_x$ MXene、PVA 而言均得到了极大提升。使用氧化还原活性高分子材料而非电化学惰性高分子材料与 MXenes 复合后其电化学性能将进一步提升。Boota 等^[35] 将 $Ti_3C_2T_x$ MXene 与导电高分子聚合物 PPy 形成复合材料用于电容器储能研究, $Ti_3C_2T_x/PPy$ 复合材料的体积比电容高达 1 000 F cm^{-3} (420 F g^{-1}), 而 $Ti_3C_2T_x$ MXene 的电容仅为 240 F g^{-1} , 经过 25 000 次循环充/放电其电容仍能保持在 92%。分析认为 MXene/PPy 电容器优异的电化学性能来自于两方面: 自组装形成的网状 PPy 结构有序地分布在 MXene 层间, 促进了电子的高效运输、快速可逆的氧化还原反应以及层间离子扩散; PPy 嵌入 MXene 层间导致的层间距增大与 MXene/PPy 间发生氧化还原反应的协同效应。相似地, Luo 等^[92] 合成了超大层间距 (2.7 nm) 的 CTAB-Sn(IV)- Ti_3C_2 复合材料, 其在锂离子电容器中表现出较大能量密度 (765 mAh g^{-1})。

随着微型精密电子器件概念的提出, MXenes 在微型电容器领域的应用日益受到瞩目, 但是关于其在微型电容方面的研究报道仍然较少。Gogotsi 等^[93] 以厚度为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 且具有大量缺陷的 $Ti_3C_2T_x$ MXene 膜层为电活性层以储存能量 (顶层), 以厚度较大 ($3\sim 6\text{ }\mu\text{m}$) 的 $Ti_3C_2T_x$ MXene 层为集流器, 成功制备全固态微型电容器。该电容器的体积比电容为 357 F cm^{-3} , 在扫描速率为 20 mV s^{-1} 情况下, 循环充/放电 10 000 次其电容无任何损失。相似的工作也被 Kurra 等^[7] 报道, 他们在 A4 纸上成功制备了 $Ti_3C_2T_x$ MXene 微型电容器, 并从离子/电子动力学的角度分析了 MXene 层片的尺寸、形貌和导

电性对电容器储能性能的影响。

其他种类的 MXenes, 如 Ti_2CT_x 、 Mo_2CT_x 也被广泛研究并证实具有较好的电化学储能特性。Rakhi 等^[94] 研究了刻蚀后的 Ti_2CT_x MXene 在不同环境, 如空气、 N_2 、 H_2 及 N_2/H_2 中加热后的电化学性能。研究发现 Ti_2CT_x MXene 在 N_2/H_2 混合气体中加热后其电化学性能表现最优异, 其质量比电容为 $51 F g^{-1}$, 电流密度在 $1 \sim 40 Ag^{-1}$ 变化时其充/放电效率为 86%, 在 6 000 次充/放电循环后其电化学储能效率为 93%。Halim 等^[95] 对 Mo_2CT_x MXene 薄层及 $Mo_2CT_x/CNTs$ 复合材料的电化学性能展开研究。以 $2 \mu m$ 厚的 Mo_2CT_x MXene 层片为电容器电极, 在 1 M 硫酸电解质的环境下其体积比电容为 $700 F cm^{-3}$, 在电流密度为 $1 Ag^{-1}$ 下循环充/放电 10 000 次后其电容仍保持 100%。8 wt.% 的碳纳米管与 Mo_2CT_x MXene 形成的复合材料用于 Li^+ 电池电极材料显示了优异的电化学性能, 在循环率高达 131 C、充放电循环 1 000 次时, 其可逆电容为 $76 mAh g^{-1}$ 。

3.3 MXenes 在催化领域的应用

3.3.1 MXenes 催化析氧 (OER) 和氧还原 (ORR) 反应

高效的电化学能源转换与存储技术, 如燃料电池、金属-空气电池、电化学水分解等成为有望解决能源短缺的关键技术, 其中析氧和氧还原反应是最为核心的电催化反应。以前报道的电化学析氧反应催化剂大多为稀有金属氧化物如 RuO_2 、 IrO_2 等, 然而其极低的储藏量 ($1/10^9$) 和昂贵的价格限制了其商业化应用。2016 年, Ma 等^[96] 以 Ti_3C_2 MXene 与 $g-C_3N_4$ 形成的纳米复合材料为 Zn-空气电池电极, 研究发现 $Ti_3C_2/g-C_3N_4$ 复合物对析氧反应具有优异的催化性能和稳定性, 一方面 $Ti-N_x$ 结构能够作为电化学活性位点催化析氧反应, 同时分层、多孔结构的复合材料具有超亲水表面, 能够极大地促进析氧反应进行。至此, 关于 O_2 的电化学反应掀起了新高潮。

二维金属有机物框架纳米材料具有离子迁移率高、活性点暴露多、结构为多孔等优势。近期的研究将 1,4-苯二甲酸钴与 $Ti_3C_2T_x$ MXene 复合形成二维复合材料 $Ti_3C_2T_x/CoBDC$, 并将其用于电催

化析氧反应^[97]。相较于可逆的氢电极, 在电压为 1.64 V 下, $Ti_3C_2T_x/CoBDC$ 的电流密度为 $10 mA g^{-1}$, 其性能超越了稀有金属氧化物 IrO_2 催化剂。 $Ti_3C_2T_x/CoBDC$ 能够加速析氧反应的反应动力用塔菲尔斜率 (Tafel slope) 来衡量, 纯 $Ti_3C_2T_x$ 、 $CoBDC$ 和 IrO_2 在析氧反应过程中的塔菲尔斜率分别为 187.1、48.8 和 63.8 $mV dec^{-1}$, 而 $Ti_3C_2T_x/CoBDC$ 的塔菲尔斜率仅为 48.2 $mV dec^{-1}$ 。此外, 以 MXenes 复合物为催化剂用于析氧反应的研究致力于新型材料的设计。Yu 等^[98] 以层状双金属氢氧化物 $FeNi-LDH$ 与 Ti_3C_2 MXene 形成的复合材料 ($Ti_3C_2/FeNi-LDH$) 为催化剂用于析氧反应。与其他催化剂, 如 RuO_2 、 $FeNi-LDH$ 、 $FeNi-LDH/rGO$ 等相比, $Ti_3C_2/FeNi-LDH$ 在催化过程中显示了极低的过电压 (298 mV) 和极小的塔菲尔斜率值 (43 $mV dec^{-1}$), 充分证明了该复合材料的优异催化性能。而对于以 MXenes 为催化剂用于氧还原反应, Zhou 等^[99] 使用第一性原理计算了含 N 石墨烯与 MXenes (Ti_2C 、 V_2C 、 Nb_2C 、 Mo_2C) 复合材料 (G/MXene) 的电催化性能。他们发现 G/V_2C 、 G/Mo_2C 具有最高的活性催化性能, 其催化过程中的过电压分别为 0.36 V 和 0.39 V, 催化性能略强于贵金属 Pt 催化剂 (0.45 V), 同时活性较高的点位于靠近 N 原子处的 C 空位。分析认为优异的催化活性是石墨烯与 MXene 之间的电子耦合效应、表面碳原子的 Pz 能带中心和复合物之间的异质结功函数有关。除了理论上的模拟计算, Xie 等^[100] 将高分散的 Pt 纳米粒子与 $Ti_3C_2T_x$ ($X=OH$ 、F) 复合 ($Ti_3C_2T_x/Pt$) 并作为电化学反应过程中氧还原的催化剂。与 Pt/C 催化剂相比, 在 10 000 次循环后 $Ti_3C_2T_x/Pt$ 的半波电位未改变而 Pt/C 的半波电位降低约 21 mV, 表明 $Ti_3C_2T_x/Pt$ 催化剂在氧还原过程中具有较好的稳定性。

3.3.2 MXenes 催化析氢反应 (HER)

石油等化石能源在人类日常生活中具有重要地位, 然而其大量消耗导致的环境问题和生态污染已经造成了恶劣的影响, 此外愈演愈烈的能源危机是全球面临的共同难题。氢被视为能够取代化石能源的清洁能源, 并受到了极大的推崇。析氢反应中催化剂大多数为贵金属, 与其相比, MXene 在催化析氢的性能上更为优异^[101]。

Ling 等^[102]利用密度泛函理论系统地分析计算了 H_2 吸附自由能 (ΔG_H), 进而对 17 种 =O 修饰 MXenes 的催化析氢能力进行研究。就单一过渡金属元素 MXenes 而言, Ti_2CO_2 、 W_2CO_2 MXene 的 H_2 吸附自由能最小, $|\Delta G_H| \approx 0.12$ eV; 贵金属 Pt(111) 催化剂的 $\Delta G_H \approx 0.09$ eV, 表明 MXene 的催化性能与 Pt 相近, 能够替代贵金属。就二元过渡金属 MXenes ($M'M''CO_2$) 而言, O 原子在 MXenes 晶体结构的位置不同而显示不同的催化性能。 OTi_2V_1 的 ΔG_H 值为 0.01~0.06 eV, OV_2Ti_1 的 ΔG_H 值为 -0.16~0.11 eV, 而 OW_2Mo_1 的 ΔG_H 值为 -0.28~0.21 eV。相较于 Pt 的 $\Delta G_H \approx 0.09$ eV, OTi_2V_1 的催化析氢性能较强, 显示了 $TiVCO_2$ 的优异催化特性。MXenes 作为半导体材料, Guo 等^[103]从价带和导带的角度分析了其催化析氢性能。为了催化析氢反应, MXenes 导带最大值必须远高于 H_2 的还原电势和水的氧化电势, 同样地, MXenes 价带最小值必须远小于 H_2 的还原电势和水的氧化电势。计算 MXene 的导带最大值和价带最小值发现, Zr_2CO_2 和 Hf_2CO_2 能作为水解过程 (析氢和析氧反应) 的高效催化剂。此外, Su 等^[104]合成了 $Nb_2O_5/C/Nb_2C$ MXene 复合纳米材料用于光催化析氢反应, $Nb_2O_5/C/Nb_2C$ 的催化析氢性能是纯 Nb_2O_5 的 4 倍。具有导电性能的 Nb_2C 催化剂与半导体 Nb_2O_5 在结合界面形成结合点, 结合点具有高效的电子、空穴分离能力, 从而提升其催化性能, 推动了过渡金属-金属碳化物作为太阳能到化学能转化催化剂的研究。

3.3.3 MXenes 催化降解污染物

有机物分解需要较长时间, 其造成的环境污染引起了人们的高度重视, 通过光催化作用对有机物进行分解是保护环境的有效途径。MXene 在光催化分解有机物方面显示出了独特的优越性。Mashtalir 等^[105]以 $Ti_3C_2T_x$ 为亚甲基蓝和酸性蓝 80 的分解催化剂, 发现在紫外光辐射下其分解效率增加。在黑夜中, 由于带负电荷的 $Ti_3C_2T_x$ 吸附部分的亚甲基蓝阳离子而造成了其浓度下降。在以 $Ti_3C_2T_x$ 为催化剂、紫外光辐射下, 亚甲基蓝和酸性蓝 80 浓度发生大幅降低, 分别为 81%、62%。

当催化剂 $Ti_3C_2T_x$ 在环境中发生不可避免的氧化形成 $Ti_3C_2T_x/TiO$ 复合材料时, 其仍能作为有机

物分解催化剂。Peng 等^[106]以 Ti_3C_2 部分原位氧化获得了 {001} 晶面暴露的 TiO_2 , TiO_2 原位生长于 Ti_3C_2 形成 Ti_3C_2/TiO_2 复合材料用于甲基橙的光催化分解。在紫外光辐射环境下, TiO_2 的 {001} 晶面作为活性面能够迅速地产生光生电子-空穴对, 同时 Ti_3C_2/TiO_2 复合材料界面形成的肖特基势垒能够极大地促进载流子分离, 有利于光催化反应。此外, $TiO_2(001)$ 晶面上聚集的丰富电子还能与溶解氧反应, 生成超氧化物阴离子基团。该基团进一步与 H^+ 和电子反应生成高反应活性的 -OH, 实现提升光催化反应的目的。金属硫化物与 MXene 形成的二元复合材料也能促进光催化分解。Xie 等^[107]设计合成了 $Ti_3C_2T_x/CdS$ 片状异质结构复合材料用于甲酸铵的光催化分解。Wang 等^[108]设计合成了 $In_2S_3/TiO_2@Ti_3C_2T_x$ MXene (金属性质) 三元复合材料用于甲基橙的光催化分解。

4 总结与展望

MXenes 具有高金属电导率、可调带隙结构、载流子各向异性迁移、表面亲水性和机械柔韧性等优异的性质, 是唯一兼具导电性和亲水性的二维纳米材料, 主要用于设计和合成 MXenes 基纳米复合功能材料。然而, MXenes 的发展仍然面临一些难题。

1) 合成新的 MXenns。迄今为止, 我们能够实现剥落 A 原子而获得的 MXenes 仅为 MAX 相的 1/8, 而超过 37 种 MXenes 仅仅通过计算模拟能够实现剥落 A 原子获得。C 基 MXenes 的制备工作取得了一定的进展, 而 N 基 MXenes 的合成尚不明晰。

2) MXenes 表面化学态及结构。探索合适的方式以调控 MXenes 表面终止官能团 (-F、-OH、=O) 和制备纯 MXenes, 控制 MXenns 的结构形貌和层片尺寸等性质以满足特殊的应用领域。然而, MXenes 表面化学态及结构形貌等调控的研究目前尚处于实验室研究阶段, 且存在巨大的挑战。

3) MXenes 复合材料存在许多差异, 如终止官能团、晶体结构、化学成分等, 而针对复杂结构的 MXenes 复合材料建立精准的模型以预测其合适应用领域的筛选技术仍未开发。第一性原理、密度泛函模拟计算 MXenes 时是在默认其终止基团

分布均匀的条件下预测其性能,然而终止基团的均匀分布在实验室仍未能实现。此外,分子动力学和有限元模拟在 MXenes 模拟研究中仍较少。

在未来的研究中, MXenes 与其他材料的复合潜力巨大,如, MXenes 与高比容量材料复合可促使高能量密度柔性化学电容器的电化学性能与机械性能同时提升,对化学电容器领域有着重大的意义。此外, MXenes 复合材料催化剂显示的优越性将极大地推动其在催化析氢/氧和降解有机物等领域的应用。

参 考 文 献

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306: 666.
- [2] LI H, EDDAOUDI M, O'KEEFFE M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1999, 402: 276.
- [3] REED D A, KEITZ B K, OKTAWIEC J, et al. A spin transition mechanism for cooperative adsorption in metal-organic frameworks[J]. *Nature*, 2017, 550: 96 – 100.
- [4] DINGA S Y, WANG W. Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications[J]. *Chemical Society Review*, 2013, 42: 548.
- [5] MA T, KAPUSTIN E A, YIN S X, et al. Single-crystal x-ray diffraction structures of covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2018, 361: 48.
- [6] XIE X, CHEN C, ZHANG N, et al. Microstructure and surface control of MXene films for water purification[J]. *Nature Sustainability*, 2019, 2: 856.
- [7] KURRA N, AHMED B, GOGOTSI Y, et al. MXene-on-paper coplanar microsupercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6: 1601372.
- [8] ZHAO D, ZHAO R, DONG S, et al. Alkali-induced 3D crinkled porous Ti_3C_2 MXene architectures coupled with NiCoP bimetallic phosphide nanoparticles as anodes for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Energy and Environmental Science*, 2019, 12: 2422.
- [9] WU T, ZHANG H. Piezoelectricity in two-dimensional materials, *angewandte chemie international edition* [J]. *Angewandte Chemie(International ed. in English)*, 2015, 54(15): 4432 – 4435.
- [10] PENG L, ZHU Y, CHEN D, et al. Two-dimensional materials for beyond-lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6: 1600025.
- [11] SOHIER T, GIBERTINI M, CAMPI D, et al. Valley-engineering mobilities in two-dimensional materials[J]. *Nano Letters*, 2019, 19: 3723.
- [12] AKINWANDE D, HUYGHEBAERT C, WANG C H, et al. Graphene and two-dimensional materials for silicon technology[J]. *Nature*, 2019, 573: 507 – 518.
- [13] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 4248.
- [14] EKLUND P, BECKERS M, JANSSON U, et al. The $M_{n+1}AX_n$ phases: materials science and thin-film processing[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518: 1851.
- [15] KHAZAEI M, ARAI M, SASAKI T, et al. Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23: 2185.
- [16] JI X, XU K, CHEN C, et al. Probing the electrochemical capacitance of MXene nanosheets for high-performance pseudocapacitors[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18: 4460.
- [17] GUO J, PENG Q, FU H, et al. Heavy-metal adsorption behavior of two-dimensional alkalization-intercalated MXene by first-principles calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119: 20923.
- [18] XIE Y, KENT P R C. Hybrid density functional study of structural and electronic properties of functionalized $Ti_{n+1}X_n$ ($X = C, N$) monolayers[J]. *Physical Review B*, 2013, 87: 235441.
- [19] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 16098.
- [20] DILLON A D, GHIDIU M J, KRICK A L. Highly conductive optical quality solution-processed films of 2D titanium carbide[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 4162.
- [21] SANG X, XIE Y, LIN M W, et al. Atomic defects in monolayer titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$) MXene[J]. *ACS Nano*, 2016, 10: 9193.
- [22] NAGUIB M, MASHTALIR O, LUKATSKAYA M R, et al. One-step synthesis of nanocrystalline transition metal oxides on thin sheets of disordered graphitic carbon by oxidation of MXenes[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50: 7420.

- [23] WANG K, ZHOU Y, XU W, et al. Fabrication and thermal stability of two-dimensional carbide Ti_3C_2 nanosheets[J]. *Ceramics International*, 2016, 42: 8419.
- [24] MASHTALIR O, LUKATSKAYA M R, KOLESNIKOV A I, et al. Effect of hydrazine intercalation on structure and capacitance of 2D titanium carbide (MXene)[J]. *Nanoscale*, 2016, 8: 9128.
- [25] GHASSEMI H, HARLOW W, MASHTALIR O, et al. In situ environmental transmission electron microscopy study of oxidation of two-dimensional Ti_3C_2 and formation of carbon-supported TiO_2 Effect of hydrazine intercalation on structure and capacitance of 2D titanium carbide (MXene)[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 14339.
- [26] RAKHI R B, AHMED B, HEDHILI M N, et al. Effect of post-etch annealing gas composition on the structural and electrochemical properties of Ti_2CT_x MXene electrodes for supercapacitor applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27: 5314.
- [27] PLUMMER G, ANASORI B, GOGOTSI Y, et al. Nanoindentation of monolayer $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n\text{T}_x$ MXenes via atomistic simulations: the role of composition and defects on strength[J]. *Computational Materials Science*, 2019, 157: 168.
- [28] LIPATOV A, LU H D, ALHABEB M, et al. Elastic properties of 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene monolayers and bilayers[J]. *Science Advances*, 2018, 4: 0491.
- [29] KURTOGLU M, NAGUIB M, GOGOTSI Y, et al. First principles study of two-dimensional early transition metal carbides[J]. *MRS Communications*, 2012, 2: 133.
- [30] MICHEL K H, VERBERCK B. Theory of the elastic constants of graphite and graphene[J]. *Physica Status Solidi*, 2008, 10: 2177-2180.
- [31] BORYSIUK V N, MOCHALIN V N, GOGOTSI Y. Bending rigidity of two-dimensional titanium carbide (MXene) nanoribbons: a molecular dynamics study[J]. *Computational Materials Science*, 2018, 143: 418–424.
- [32] HU J, LI S, ZHANG J, et al. Mechanical properties and frictional resistance of Al composites reinforced with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 31: 996-999.
- [33] LU M, LI H, HAN W, et al. 2D titanium carbide (MXene) electrodes with lower-F surface for high performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 31: 148.
- [34] LING Z, REN C E, ZHAO M Q, et al. Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, 111: 16676.
- [35] BOOTA M, ANASORI B, VOIGT C, et al. Pseudocapacitive electrodes produced by oxidant-free polymerization of pyrrole between the layers of 2D titanium carbide (MXene)[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 1517.
- [36] ZHANG H, WANG L, CHEN Q, et al. Preparation, mechanical and antifriction performance of MXene/polymer composites[J]. *Materials & Design*, 2016, 92: 682.
- [37] WU X, HAO L, ZHANG J, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composite membranes to overcome the trade-off in solvent resistant nanofiltration for alcohol-based system[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 515: 175.
- [38] TALOUB N, HENNICHE A, LIU L, et al. Improving the mechanical properties, UV and hydrothermal aging resistance of PIPD fiber using MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$) nanosheets[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 163: 260.
- [39] LI L. Lattice dynamics and electronic structures of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ and $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{O}_2$ (MXenes): The effect of Mo substitution[J]. *Computational Materials Science*, 2016, 24: 8.
- [40] ANASORI B, SHI C, MOON E J, et al. Control of electronic properties of 2D carbides (MXenes) by manipulating their transition metal layers[J]. *Nanoscale Horizons*, 2016, 1: 227.
- [41] FENG L, ZHA X H, LUO K, et al. Structures and mechanical and electronic properties of the Ti_2CO_2 MXene incorporated with neighboring elements (Sc, V, B and N)[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46: 2460.
- [42] JE M, LEE Y, CHUNG Y C. Structural stability and electronic properties of multi-functionalized two-dimensional chromium carbides[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 619: 131.
- [43] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, et al. Two-dimensional transition metal carbides[J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 1322.
- [44] PARVEZ K, LI R, PUNIREDD S R, et al. Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics[J]. *ACS Nano*, 2013, 7: 3598.
- [45] PATON K R, VARRLA E, BACKES C, et al.

Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids[J]. *Nature Materials*, 2014, 13: 624.

[46] GHIDIU M, KOTA S, DROZD V, et al. Pressure-induced shear and interlayer expansion in Ti_3C_2 MXene in the presence of water[J]. *Science Advances*, 2018, 4: eaao6850.

[47] MUCKLEY E S, NAGUIB M, IVANOV I N. Multi-modal, ultrasensitive, wide-range humidity sensing with Ti_3C_2 film[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 21689.

[48] MUCKLE E S, NAGUIB M, WANG H W, et al. Multimodality of structural, electrical, and gravimetric responses of intercalated MXenes to water[J]. *ACS Nano*, 2017, 11: 11118.

[49] XIE Y, KENT P R C. Hybrid density functional study of structural and electronic properties of functionalized $Ti_{n+1}X_n$ ($X=C, N$) monolayers[J]. *Physical Review B*, 2013, 87: 235411.

[50] TANG Q, ZHOU Z, SHEN P. Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti_3C_2 and $Ti_3C_2X_2$ ($X = F, OH$) monolayer[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 16909.

[51] KHAZAEI M, ARAI M, SASAKI T, et al. Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23: 2185.

[52] SI C, ZHOU J, SUN Z. Half-metallic ferromagnetism and surface functionalization-induced metal-insulator transition in graphene-like two-dimensional Cr_2C crystals[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7: 17510.

[53] ZHAO S, KANG W, XUE J. Manipulation of electronic and magnetic properties of M_2C ($M = Hf, Nb, Sc, Ta, Ti, V, Zr$) monolayer by applying mechanical strains[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104: 133106.

[54] DAHLQVIST M, ALLING B, ROSÉN J. Stability trends of MAX phases from first principles[J]. *Physical Review B*, 2010, 81: 220102.

[55] YANG J, LUO X, ZHANG S, et al. Magnetic and electronic properties of transition metal doped Sc_2CT_2 ($T = O, OH$ or F) by a first principles study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18: 12914.

[56] BERDIYOROV G R. Optical properties of functionalized $Ti_3C_2T_2$ ($T = F, O, OH$) MXene: first-principles

calculations[J]. *AIP Advances*, 2016, 6: 055105.

[57] ZHANG C J, ANASORI B, SERAL-ASCASO A, et al. Transparent, flexible, and conductive 2D titanium carbide (MXene) films with high volumetric capacitance[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1702678.

[58] HANTANASIRISAKUL K, ZHAO M Q, URBANKOWSKI P, et al. Fabrication of $Ti_3C_2T_x$ MXene transparent thin films with tunable optoelectronic properties[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2016, 2: 1600050.

[59] LI R, ZHANG L, SHI L, et al. MXene Ti_3C_2 : an effective 2D light-to-heat conversion material[J]. *ACS Nano*, 2017, 11: 3752.

[60] KIM H, ANASORI B, GOGOTSI Y, et al. Thermoelectric properties of two-dimensional molybdenum-based MXenes[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29: 6472.

[61] KHAZAEI M, ARAI M, SASAKI T, et al. Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23: 2185.

[62] KHAZAEI M, ARAI M, SASAKI T, et al. Two-dimensional molybdenum carbides: potential thermoelectric materials of the MXene family[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16: 7841.

[63] CHANDRASEKARAN A, MISHRA A, SINGH A K. Ferroelectricity, antiferroelectricity, and ultrathin 2D electron/hole gas in multifunctional monolayer MXene[J]. *Nano Letters*, 2017, 17: 3290.

[64] LI W, LI J. Piezoelectricity in two-dimensional group-III monochalcogenides[J]. *Nano Research*, 2015, 8: 3796.

[65] TAN J, WANG Y, WANG Z, et al. Large out-of-plane piezoelectricity of oxygen functionalized MXenes for ultrathin piezoelectric cantilevers and diaphragms[J]. *Nano Energy*, 2019, 65: 104058.

[66] ZHANG X, HOU L, CIESIELSKI A, et al. 2D Materials beyond graphene for high-performance energy storage applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6: 1600671.

[67] XIE Y, NAGUIB M, MOCHALIN Y N, et al. Role of surface structure on Li-ion energy storage capacity of two-dimensional transition-metal carbides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136: 6385.

[68] EAMES C, ISLAM M S. Ion intercalation into two dimensional transition-metal carbides: global screening for new high-capacity battery materials[J]. *Journal of the*

American Chemical Society, 2014, 136: 16270.

[69] NAGUIB M, COME J, DYATKIN B, et al. MXene: a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 16: 61.

[70] NAGUIB M, HALIM J, LU J, et al. New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135: 15966.

[71] SUN D, HU Q, CHEN J, et al. Structural transformation of MXene (V_2C , Cr_2C , and Ta_2C) with O groups during lithiation: a first-principles investigation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 74.

[72] WAN Q, LI S, LIU J B. First-principle study of Li-ion storage of functionalized Ti_2C monolayer with vacancies[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 6369.

[73] AIERKEN Y, SEVIK C, GLSEREN O, et al. MXenes/graphene heterostructure for Li battery applications: a first principles study[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 2337.

[74] RISSE S, HÄRK E, KENT B, et al. Operando analysis of a lithium/sulfur battery by small-angle neutron scattering[J]. *ACS Nano*, 2019, 13: 10233.

[75] ZHANG Z W, PENG H J, ZHAO M, et al. Heterogeneous/homogeneous mediators for high-energy-density lithium-sulfur batteries: progress and prospects[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28: 1707536.

[76] LIU X, SHAO X, LI F, et al. Anchoring effects of S-terminated Ti_2C MXene for lithium-sulfur batteries: A first-principles study[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 522.

[77] LIANG X, GARSUCH A, NAZAR L F. Sulfur cathodes based on conductive MXene nanosheets for high performance lithium-sulfur batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54: 1.

[78] AN H, HABIB T, SHAH S, et al. Surface-agnostic highly stretchable and bendable conductive MXene multilayers[J]. *Science Advances*, 2018, 4: 0118.

[79] XIE Y, DALL'AGNESE Y, NAGUIB M, et al. Prediction and characterization of MXene nanosheet anodes for non-lithium-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2014, 8: 9606.

[80] YU X F, CHENG J, LIU Z, et al. Mg intercalation into Ti_2C building block[J]. *Chemical Physics Letters*,

2015, 629: 36.

[81] YU Y X. Prediction of mobility, enhanced storage capacity, and volume change during sodiation on interlayer-expanded functionalized Ti_3C_2 MXene anode materials for sodium-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120: 5288.

[82] CHEN X, KONG Z, LI N, et al. Proposing prospects of Ti_3CN transition metal carbides (MXenes) as anode in Li-ion battery: a DFT study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18: 32937.

[83] WANG D, GAO Y, LIU Y, et al. First-principles calculations of Ti_2N and Ti_2NT_2 ($T = O, F, OH$) monolayers as potential anode materials for Lithium-ion batteries and beyond[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 13025.

[84] JÄCKEL N, KRÜNER B, AKEN K L V, et al. Electrochemical in situ tracking of volumetric changes in two dimensional metal carbides (MXenes) in ionic liquids[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 32089.

[85] LEVI M D, LUKATSKAYA M R, SIGALOV S, et al. Solving the capacitive paradox of 2D MXene using electrochemical quartz-crystal admittance and in situ electronic conductance measurements[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5: 1400815.

[86] TAO Y, XIE X, LV W, et al. Towards ultrahigh volumetric capacitance: graphene derived highly dense but porous carbons for super capacitors[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2975.

[87] GHIDIUL M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, et al. Conductive two-dimensional titaniumcarbide 'clay' with high volumetric capacitance[J]. *Nature*, 2014, 516: 78.

[88] LI J, YUAN X, LIN C, et al. Achieving high pseudocapacitance of 2D titanium carbide (MXene) by cation intercalation and surface modification[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7: 1602725.

[89] LUKATSKAYA M R, BAK S-M, YU X, et al. Probing the mechanism of high capacitance in 2D titanium carbide using in situ X-ray absorption spectroscopy[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5: 1500589.

[90] ZHAO M Q, REN C E, LING Z, et al. Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance[J]. *Advanced Materials*, 2014, 27: 339.

[91] MASHTALIR O, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, et al. Amine-assisted delamination of Nb_2C MXene

for Li-ion energy storage devices[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27: 3501.

[92] LUO J, ZHANG W, YUAN H, et al. Pillared structure design of MXene with ultralarge interlayer spacing for high-performance lithium-ion capacitors[J]. *ACS Nano*, 2017, 11: 2459.

[93] PENG Y Y, AKUZUM B, KURRA N, et al. All-MXene (2D titanium carbide) solid-state microsupercapacitors for on-chip energy storage[J]. *Energy and Environmental Science*, 2016, 9: 2847.

[94] RAKHI R B, AHMED B, HEDHILI M N, et al. Effect of postetch annealing gas composition on the structural and electrochemical properties of Ti_2CT_x MXene electrodes for supercapacitor applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27: 5314.

[95] HALIM J, KOTA S, LUKATSKAYA M R, et al. Synthesis and characterization of 2D molybdenum carbide (MXene)[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 3118.

[96] MA T Y, CAO J L, JARONIEC M, et al. Interacting carbon nitride and titanium carbide nanosheets for high-performance oxygen evolution[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 55: 1138.

[97] ZHAO L, DONG B, LI S, et al. Interdiffusion reaction-assisted hybridization of two-dimensional metal-organic frameworks and $Ti_3C_2T_x$ nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution[J]. *ACS Nano*, 2017, 11: 5800.

[98] YU M, ZHOU S, WANG Z, et al. Boosting electrocatalytic oxygen evolution by synergistically coupling layered double hydroxide with MXene[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 181.

[99] ZHOU S, YANG X, PEI W, et al. Heterostructures of MXene and N-doped graphene as highly active bifunctional electrocatalysts[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 10876.

[100] XIE X, CHEN S, DING W, et al. An extraordinarily stable catalyst: Pt NPs supported on two-dimensional $Ti_3C_2X_2$ ($X=OH, F$) nanosheets for oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 10112.

[101] LING C, SHI L, OUYANG Y, et al. Transition metal-promoted V_2CO_2 (MXenes): A new and highly active catalyst for hydrogen evolution reaction[J]. *Advanced Sci-*

ence, 2016, 3: 1600180.

[102] LING C, SHI L, OUYANG Y, et al. Searching for highly active catalysts for hydrogen evolution reaction based on O-terminated MXenes through a simple descriptor[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28: 9026.

[103] GUO Z, ZHOU J, ZHU L, et al. MXene: A promising photocatalyst for water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 11446.

[104] SU T, PENG R, HOOD Z D, et al. One-step synthesis of $Nb_2O_5/C/Nb_2C$ (MXene) composites and their use as photocatalysts for hydrogen evolution[J]. *Chem Sus Chem*, 2018, 11: 688.

[105] MASHTALIR O, COOK K M, MOCHALIN V N, et al. Dye adsorption and decomposition on two-dimensional titanium carbide in aqueous media[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 14: 14334.

[106] PENG C, YANG X, LI Y, et al. Hybrids of two-dimensional Ti_3C_2 and TiO_2 exposing {001} facets toward enhanced photocatalytic activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 6051 – 6060.

[107] XIE X, ZHANG N, TANG Z R, et al. $Ti_3C_2T_x$ MXene as a janus cocatalyst for concurrent promoted photoactivity and inhibited photocorrosion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 43.

[108] WANG H, WU Y, XIAO T, et al. Formation of quasi-core-shell In_2S_3 /anatase TiO_2 @metallic $Ti_3C_2T_x$ hybrids with favorable charge transfer channels for excellent visible-light photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 233: 213.

作者介绍



王剑(1984—),男,副教授,博士,主要研究方向为纳米科学与表面技术,发表SCI学术论文30余篇,获国家授权发明专利9项,主持国家自然科学基金、教育部春晖计划、江苏省双创计划等研发项目10余项,开发的部分产品及装备已转化市场应用,为我国高速列车、海洋探测、航空航天及军工机械的轻量化提供了较大支撑。

(编校:夏书林)