

综述

MXene 的制备与改性及其在功能涂层中的应用

陈 珍¹, 马建中^{1,4*}, 张文博^{2,4*}, 卫林峰³, 潘朝莹¹, 王佳宁²

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 4. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: MXene 是一种新型二维过渡金属碳化物和/或氮化物, 可通过氢氟酸、改性酸、熔融氟盐或其他无氟法等刻蚀先驱体 MAX 相中的活泼金属元素而得到。MXene 具有高比表面积、高电导率以及优异的光学、电学及力学特性。将其引入涂层中可以赋予涂层光热转换、导电、增强、阻燃、抗菌等性能, 从而拓展其在传感器、特种防护等领域中的应用。该文首先综述了 MXene 的制备方法, 包括氢氟酸刻蚀法、改性酸刻蚀法、熔融氟盐刻蚀法、无氟刻蚀法等, 并探讨了剥离作用对 MXene 的影响。然后详细介绍了 3 种提升 MXene 表面反应性、电学性能、稳定性的改性方法, 即插层改性、掺杂改性和抗氧化改性, 总结了其在传感器、电磁屏蔽、光热以及其他功能涂层中的应用。最后, 从 MXene 的功能性应用方面展望了其未来的研究方向和发展前景。

关键词: MXene; 改性; 光热转换; 功能涂层; 应用

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 11-2172-12

Preparation and modification of MXene and its application in functional coatings

CHEN Zhen¹, MA Jianzhong^{1,4*}, ZHANG Wenbo^{2,4*}, WEI Linfeng³,
PAN Zhaoying¹, WANG Jianing²

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry and Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. School of Materials Science Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: MXene, a new class of 2D transition metal carbide and/or nitride, can be synthesized *via* etching the active metal element in MAX phase of the precursor by hydrofluoric acid, modified acid, molten fluoride salt or other non-fluoride methods. Introduction of MXene, which displays high specific surface area, high conductivity, as well as excellent optical, electrical, and mechanical properties, into coating achieves properties of photothermal conversion, conductivity, reinforcement, flame retardancy and antibacterial activity, leading to application expansion in the fields of sensors, special protection, and so on. Herein, preparation methods of MXene, including hydrofluoric acid etching, modified acid etching, molten fluoride etching and fluorine-free etching, as well as the influence of exfoliation on MXene were firstly reviewed, followed by detailed introduction of three modification methods, namely intercalation modification, doping modification and antioxidation modification, to improve the surface reactivity, electrical property and stability of MXene, and summarization of their applications in sensors, electromagnetic shielding, photothermal and other functional coatings. Finally, the future research directions and development prospects on the functional application of MXene were discussed.

Key words: MXene; modification; photothermal conversion; functional coatings; application

收稿日期: 2022-04-09; 定用日期: 2022-06-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220329

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52073164)

作者简介: 陈 珍 (1994—), 女, 硕士生, E-mail: 642825020@qq.com. 联系人: 马建中 (1960—), 男, 教授, E-mail: majz@sust.edu.cn; 张文博 (1988—), 男, 副教授, E-mail: zhangwenbo@sust.edu.cn.

二维 (2D) 材料是一类具有高纵横比、原子级厚度的晶体材料, 其电学、力学和光学等特性使其被广泛研究和应用^[1-3]。2011 年, NAGUIB 等用氢氟酸 (HF) 选择性地刻蚀过渡金属碳化物陶瓷 (Ti_3AlC_2) 中 Al 金属层的方法, 制备出第 1 个 MXene, 吸引了研究者对二维过渡金属碳氮化物或碳化物或氮化物家族研究的兴趣^[4-5]。MXene 指二维过渡金属碳化物和/或氮化物, 通式为 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$, 其中, M 表示早期过渡金属, X 表示碳或氮, 通常 $n=1\sim 3$, T 表示表面终端 (主要官能团是—OH、—O 和—F), x 表示表面官能团的数量, 存在于 MAX 相和 MXene 中的元素、表面终端和层间阳离子如图 1 所示^[6]。MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 以其丰富的组成和结构可调性为 2D 材料的研究带来新机遇。MXene 丰富的化学性质、优异的导电性以及光热转换性能使其在超级电容器^[7-10]、传感器^[11-12]、电磁干扰 (EMI) 屏蔽^[13-14]、保温纺织品^[15]等领域有巨大的开发价值和前景。例如: XIANG 等^[16]利用 MXene 的电学性能, 通过静电组装的方法制备 MXene/碳纳米管/碳纳米粒子复合材料, 发现该复合材料具有优异的 EMI 屏蔽、柔性、疏水性和光热转换性能, 在电磁屏蔽领域具有广阔的应用前景。WEI 等^[15]利用 MXene 优异的光热转换性能, 通过溶液共混法将 MXene 与水性聚丙烯酸酯结合, 得到具有保暖功能的聚丙烯酸酯/MXene 涂层材料。然而, MXene 通常被保存在水中, 极易被氧化成二氧化钛 (TiO_2), 影响其性能, 因此, 对其进行防氧化改性尤为重要。同时, 其制备方法及改性方法等也会影响 MXene 的电容性能、力学性能和水中的分散性等, 从而对涂层功能性产生直接影响。

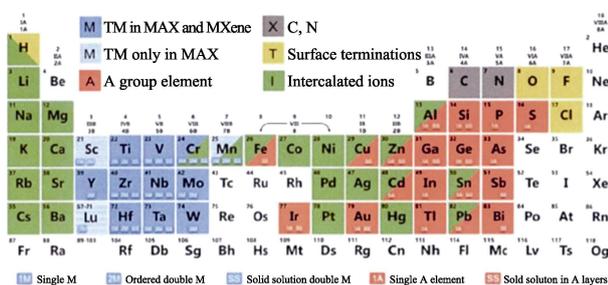


图 1 周期表展示了存在于 MAX 相和 MXene 中的元素、表面终端和层间阳离子^[6]

Fig. 1 Periodic table showing the elements, surface terminal and interclamp cations present in the MAX phase and MXene^[6]

本文介绍了 MXene 的制备方法及提升 MXene 表面反应活性、电学性能和稳定性等的方法, 总结了其在传感器、电磁屏蔽、光热以及其他功能涂层中的应用, 展望了 MXene 在功能涂层中应用的研究

方向和发展前景。

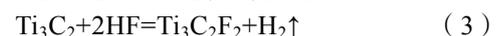
1 MXene 的制备

MXene 的前驱体是 MAX, 结构式可表示为 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, 其中 A 表示主族元素^[17], A 和 M 元素之间牢固的金属键使其机械剥离较困难, 并且 M—X 键比 M—A 键更稳定。一般通过刻蚀和剥离可得到少层 MXene, 经刻蚀得到多层 MXene, 对多层 MXene 进行插层并进行超声等物理方法处理可完成剥离, 获得单层或少层 MXene。MXene 的制备方法多种多样, 由于不同的刻蚀工艺使用的刻蚀剂不同, MXene 表面会携带不同的官能团。因此, MXene 的表面特性很大程度上取决于所选用的制备方法。

1.1 刻蚀过程

1.1.1 HF 刻蚀法

目前, 刻蚀法仍是制备多层 MXene 最广泛使用的方法之一, 以 Ti_3AlC_2 为例, 化学反应式如下^[14]:



通过式 (1) 形成多层 MXene, 式 (2) 和 (3) 两个反应同时存在, 刻蚀 Al 层后, Ti 层具有高表面能, 从而会吸附溶液中的 OH^- 、 F^- 等。通过 HF 刻蚀法, 生成的 MXene 含有—F、—OH 官能团。然而, 这种方法制备得到的 MXene 片层往往有一定的缺陷 (如孔洞), 这会对 MXene 的电学、力学等特性产生一定的影响。SANG 等^[18]通过 HF/HCl/LiF 混合酸刻蚀 MAX, 发现更强的酸性刻蚀会导致 MXene 片层出现更多的缺陷甚至会降低 MXene 的产量。由此可见, HF 的浓度、刻蚀温度和反应时间等是刻蚀 MXene 的关键^[19]。HU 等^[20]为了缩短刻蚀时间并提高反应效率, 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下将 Ti_3AlC_2 置于质量分数为 40% 的 HF 溶液中, 在整个刻蚀过程中使用磁力搅拌的方法, 仅用 0.5 h 制备出 MXene。ALHABEB 等^[21]采用浓缩 HF 刻蚀法制备了具有良好手风琴状的多层 MXene。

到目前为止, HF 刻蚀法仍然是研究者常用的 MXene 制备方法之一。得到“手风琴状”的 MXene 片层结构清晰, 但目前该法仅局限于刻蚀含 Al 的 MAX, 并且 HF 属于强腐蚀性酸, 不仅会对环境造成污染, 还对人体健康有一定的危害。此外, 通过这种刻蚀方法得到的 MXene 通常表面会存在较多含 F 官能团, 这可能影响 MXene 的导电性能^[22]。

1.1.2 改性酸刻蚀法

HF 具有腐蚀性和毒性, 目前多用改进 HF 刻蚀法或称为“原位 HF 刻蚀法”, 其中 HF 由氟化物盐 (NH_4HF_2 、 LiF 、 NaF 、 KF 和 FeF_3) 和 HCl 反应而

原位生成^[23-24]。在此法基础上,通过调整刻蚀剂用量、反应时间等因素,不仅能提高 MXene 产率,还能可调控 MXene 的结构,比如尺寸大小等,从而获得性能优异的 MXene。此外,改性酸刻蚀法过程中引入了阳离子,起到插层作用,削弱了 MXene 层间的相互作用,有利于多层 MXene 在超声过程中的剥离。该法简化了 HF 刻蚀法,实现少层 MXene 的一步合成^[23]。

LIU 等^[25]用 LiF 和 HCl 刻蚀 Ti_3AlC_2 ,发现当 LiF 与 MAX 物质的量比为 12:1, HCl 浓度为 9 mol/L 时, MXene 有较好的片层结构。虽然该法避免了直接使用强腐蚀性 HF 在使用过程中带来的危险,但仍存在不足之处:(1)产率和工艺效率需提升;(2)没有脱离湿化学制备的范畴,产生了大量的酸性废液,后续处理难度高。

1.1.3 熔融氟盐刻蚀法

除了碳化物-MXene 外,氮化物-MXene 也是 MXene 家族的组成部分, Ti_nN_{n-1} 比 Ti_nC_{n-1} 更稳定。氮化物-MXene 中的 Ti 与 Al 原子的结合力更强,在 HF 刻蚀过程中, Ti_nN_{n-1} 可能会被溶解,为了解决这个问题,URBANKOWSKI 等^[26]使用熔融的氟化物盐 [$m(LiF):m(NaF):m(KF)=29:12:59$] 在 550 °C 的氩气下刻蚀 Ti_4AlN_3 粉末前驱物,发现与其他 HF 刻蚀的 MXene (如 $Ti_3C_2T_x$) 相比,得到的 $Ti_4N_3T_x$ 的晶型结构不佳。由此可见,熔融氟盐刻蚀法不适用于氮化物-MXene 的制备。

1.1.4 无氟刻蚀法

改性酸刻蚀法和熔融氟盐刻蚀法虽避免了直接用 HF 刻蚀,但整个刻蚀过程中还存在一定的毒性。目前,许多研究者都致力于减少强腐蚀性含氟试剂的使用,常见的有电化学法、水热法、路易斯酸熔融盐刻蚀法等。YANG 等^[27]研究出一种在电解质中制备 MXene 的无氟电化学方法,实现 MXene 纳米片的高效制备。选择由 1.0 mol/L 氯化铵和 0.2 mol/L 四甲基氢氧化铵 (TMAOH) 组成的 pH>9 水溶液作为电解质,通过 Cl^- 去除 Al 层,并在此过程中将 NH_4^+ 阳离子插层到 MXene 层间,制备的 MXene 形貌和性能比 HF 和 LiF+HCl 刻蚀的效果好,将 MXene 应用于超级电容器,该电容器在 10 mV/s 的扫描速率下分别具有 220 mF/cm² 和 439 F/cm³ 的高面积电容和体积电容。LI 等^[28]利用高温高浓度碱性溶液 (NaOH) 溶解 Ti_3AlC_2 中的 Al 层,得到产率为 92% 的多层 MXene,但是在碱性条件下, MXene 骨架可能会被损坏。因此,在碱性溶液中刻蚀 Al 层的同时保持 MXene 结构完整仍然是一个难题。董旭晟等^[29]提出应用 270 °C 高温、27.5 mol/L 高碱性浓缩物条件可防止 Ti_3C_2 骨架的损坏,同时在高碱浓度下,溶液相对含水量较低,可以防止 MXene 被氧化。

MXene 的制备方法通常是通过选择性刻蚀 MAX。然而,这些方法合成 MXene 周期较长,不仅降低生产效率,还增加了生产成本。MA 等^[30]提出一种熔盐合成法,将钛、氧化铝和石墨粉与氯化物 (NaCl 和 KCl) 混合,冷压获得生坯,将生坯进一步置于坩锅中并用氯化物盐床覆盖,坩锅于空气气氛下在马弗炉中加热,当温度达到约 660 °C 时, NaCl 和 KCl 混合盐熔化。继续升温至 1300 °C,刻蚀 1 h 得到 MAX (Ti_3AlC_2),待坩锅冷却至 700 °C,将 $CuCl_2$ 添加到熔体中,使 Ti_3AlC_2 原位刻蚀成 MXene。该法以原料 Ti、Al 和 C 前驱体作为起始材料,仅 8 h 合成 MXene,实现制备 MAX 到 MXene 的一锅合成,具有简便、快速、生产成本低的特点,从而提高了制备效率。并且利用熔融盐作为反应介质,避免高温合成过程中 MXene 的氧化。但是该法多以 Ti_3AlC_2 为前驱体,通用性较差。LI 等^[31]提出,在 700 °C 的 $CuCl_2$ 熔融盐中刻蚀 Ti_3SiC_2 也可成功制备得到 Ti_3C_2 , Cu/Cu^{2+} 氧化还原电位低于 Si/Si^{4+} 的氧化还原电位。因此,离子态的 Cu^{2+} 可将 Si 原子氧化成 Si^{4+} , Si^{4+} 与 Cl^- 反应生成 $SiCl_4$ 气体从 Ti_3C_2 片层中逸出,最终得到表面含 -Cl、-O 混合官能团的 MXene (T=-Cl、-O)。这种刻蚀方法既不需要含氟试剂,也不需要外加电压,可通过不同的刻蚀剂得到终端基团不同的 MXene,以满足不同实际电化学性能需求,并且扩大了前驱体的类型,官能团种类的增多为探索 MXene 更多应用提供可能。

虽然这些方法避免 F 的使用,但操作过程繁琐,在反应过程中还存在加热温度高、能耗大等问题,有一定的安全隐患,还需进一步改善。

1.1.5 其他刻蚀方法

除铝基 MAX 外,硅基 MAX 也是制备 MXene 的重要原料,然而,多数多层 MXene 的制备是基于铝基 MAX 而非硅基 MAX,这是由于硅基 MAX 中,钛硅键较为牢固,从而导致多层 MXene 很难得到。使用氧化剂 (例如:过氧化氢^[32]、臭氧^[33]、高锰酸盐^[34]等) 将硅氧化,利用 HF ^[35] 可除去二氧化硅。如:ALHABEB 等^[36]选择用 HF/过氧化氢混合物刻蚀 Ti_3SiC_2 ,成功制得 MXene。

除上述方法外,近年来也有研究者采用非刻蚀方法制备 MXene。如:XU 等^[37]通过化学气相沉积方法制备了横向尺寸超过 100 μm 的二维超薄 $\alpha-Mo_2C$ MXene。虽然现有研究表明,通过化学气相沉积法和水热法能够成功合成 MXene,但制备的 MXene 结构还有一定局限性。比如:在高温下,制备时间较长会导致晶体厚度的增加,从而影响 MXene 纳米片的比表面积,进而影响其电容、光热等性能。

研究表明, MXene 可通过多种湿法刻蚀和相应

的剥离技术获得^[14-15,38-44]。不同刻蚀方法得到的 MXene 表面官能团不同(如一F、一OH、一Cl 等), 其各项性能也受影响, 所以在刻蚀的过程中, 应考虑 MXene 的用途, 从而确定合适的刻蚀方法, MARIA 等^[45]对常见刻蚀方法与所得表面官能团进行了较为全面的总结。

1.2 剥离过程

通过不同方法刻蚀 MAX 可以得到手风琴状或黏土状的多层 MXene, 前者具有漂亮的分层结构, 但不易剥离成纳米片, 后者的微观形貌没有呈现明显的分层结构, 但通过简单的手摇或超声作用即可剥离得到 MXene 纳米片。研究者主要通过物理法、化学法或二者结合的方法来剥离多层 MXene。物理法主要是指通过手摇、超声作用等将黏土状 MXene 剥离成片。物理法简单, 但耗时长, 长时间暴露在水和空气中会使 MXene 氧化, 过强的作用会导致 MXene 尺寸小、产率低等。化学法则是利用插层剂的插层作用削弱 MXene 的层间结合力, 再配合超声等物理手段剥离出 MXene 纳米片。常见的插层剂包括金属离子和极性分子插层剂。金属离子插层主要是利用 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等碱金属离子在刻蚀过程中插层到 MXene 层间^[46], 减弱 MXene 片层之间化学键的相互作用, 显著增大 MXene 层间距, 该法可一步完成刻蚀和插层, 然后通过物理方法剥离即可得到高比表面积、产率高的少层 MXene。

除金属离子外, 用极性分子〔如二甲基亚砜(DMSO)、异丙基胺等^[47]〕进行插层也能改变 MXene 的层间距, 从而提高多层 MXene 的剥离效率。MASHTALIR 等^[48]用 DMSO 插层到 Ti_3C_2 (MXene) 层间, 获得电化学性能明显提高的少层 MXene。但该法适用范围受限, 不适用于制备其他类型的 MXene, 并且 DMSO 沸点高, 在制备过程中不易被彻底去除^[49]。NAGUIB 等^[50]用四丁基氢氧化铵于室温下处理多层 MXene, 四丁基氢氧化铵的插入使 MXene 层间发生膨胀, 从而削弱层间作用力, 在轻微搅动或超声后即可得到少层 MXene。

在实际应用中, 相比于多层 MXene, 经过剥离过程得到的少层 MXene 具有更高的比表面积和更优的电子传输能力, 从而赋予 MXene 优异的电学、光热转换等性能。

2 Mxene 的改性

随着 MXene 应用研究的深入, 其本征性能已不能满足各种实际需求^[51]。因此, 需要对 MXene 进行表面改性和功能化来提高其性能并且赋予其新的功能, 常用的方法有插层改性、掺杂改性等。插层改性一般不改变 MXene 的表面官能团, 仅增大 MXene

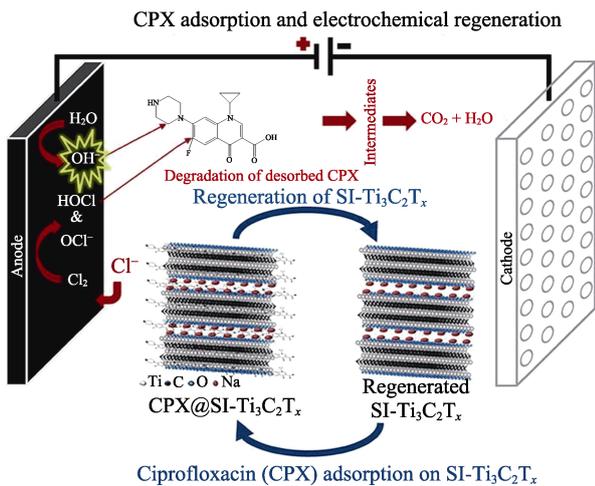
片层的层间距; 掺杂改性会对其表面官能团进行一定的改变。不论是掺杂改性还是插层改性, 均可提高 MXene 相应的性能, 而这些改性方法之所以能达到预期效果的前提是保证 MXene 结构的相对完整性。MXene 自身在有水和氧气的环境下易氧化, 导致自身结构坍塌, 从而彻底失去发挥其优异性能的物质基础, 所以, 对 MXene 进行防氧化改性也是至关重要的。

2.1 插层改性

插层改性包括先剥离再插层和先插层再剥离, 主要是将阳离子或有机物等插入 MXene 层间, 扩大 MXene 的层间距, 使其暴露出更多的活性位点, 进而提高 MXene 的电化学性能、吸附性能和机械性能等。LI 等^[52]通过在 MXene 水溶液中加入氢氧化钾得到 K^+ 插层的 MXene, 发现 K^+ 插层的 MXene 基电极的比电容是未插层 MXene 的两倍。GHANI 等^[53]用 Na^+ 插层 MXene ($\text{SI-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$), 插层后提高了 MXene 的比表面积, MXene 表面暴露更多的活性位点, MXene 与环丙沙星(CPX)形成氢键, 经过电化学处理后, 废水中 CPX 降解成 CO_2 和 H_2O , 其过程如图 2 所示。第 2 个再生周期后, CPX 去除率达到 97%。WANG 等^[54]将 Na^+ 通过双相转变和固溶反应依次插入到 MXene 晶格中, 使得 MXene 被用作 Na^+ 电池阳极时具有优异的循环稳定性和倍率性能。KAJIYAMA 等^[55]通过将含氮化合物直接插入到 MXene 层间或者在高温氨气下处理 MXene 的方法引入氮元素, 提高其电化学性能。ZHANG 等^[56]将氮掺杂碳插入 MXene 中, 制备的 $\text{NC-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 显示出高达 3.0 V/s 的快速充电/放电速率, 在 1.0 A/g 时, 比电容为 82.8 F/g, 在 5000 次循环后, 电容保持率为 100%。ZHENG 等^[57]通过热碱 (LiOH/NaOH) 溶液处理 MXene, MXene 层间距增加 29%, 其中 NaOH-MXene 对亚甲蓝具有较高的吸附容量 (189 mg/g), 这归因于表面吸附和插层吸附的协同作用。

除阳离子插层外, 也可用有机物对 MXene 进行插层改性。例如, LV 等^[58]通过改变 MXene 的超声环境, 在乙醇或 DMSO 中利用超声波对 MXene 进行插层, 得到具有高电导率、高比面积的少层 MXene。XUAN 等^[32]使用 TMAOH 作为刻蚀剂与铝发生反应, Ti-Al 键的裂解使 TMA^+ 能够进入片层之间, 从而促进分层, 大大增强了 MXene 在近红外 (NIR) 区域吸收光的能力。

通过插层改性可简单高效地增大 MXene 的层间距, 使其在电池、储能等领域有更好的应用。但是利用 HCl/LiF 刻蚀获得的 MXene 含有 F 终端基团, 用作超级电容器电极时, 其电化学性能往往不佳。因此, 除插层改性外, 仍应辅以掺杂改性等其他手段进一步提高 MXene 的电化学性能。



SI-Ti₃C₂T_x 表示 Na⁺插层 MXene; CPX@SI-Ti₃C₂T_x 表示 SI-Ti₃C₂T_x 吸附 CPX

图 2 插层改性的 MXene 去除废水中环丙沙星的吸附和电化学再生示意图^[53]

Fig. 2 Schematic diagram of adsorption and electrochemical regeneration of ciprofloxacin from wastewater by intercalation modified MXene^[53]

2.2 掺杂改性

通过掺杂一些杂原子如硫、氮、碳以及过渡金属等也能改善 MXene 的电化学性能。硫、氮、碳等元素可与 MXene 表面基团 (—F、—OH 和 —O) 形成化学键, 进而提高 MXene 的导电性, 同时也可改善其表面润湿性以增加表面活性位点。使用过渡金属掺杂 MXene 还可赋予其优异的析氢反应 (HER) 催化活性, 有望开发出用于清洁能源的新型无贵金属催化剂。

氮掺杂是常见的掺杂方法之一^[59]。LU 等^[60]全面研究了 MXene 的氮掺杂机理 (图 3)。如图 3a 所示, 在 Ti₃C₂T_x (T=F、OH 和 O) 中发现了 3 个可能的位点来容纳氮掺杂剂: C 的晶格取代 (LS)、—OH 的功能取代 (FS) 和 —O— 端的表面吸收 (SA)。通过测量掺杂前后的能差, 计算出各构型的形成能 (E_f), 所得结果如图 3b 所示。在取代官能团时, 发现 —OH 的形成能为 -4.71 eV, 其次是一 F (-3.84 eV), 而 —O— 的形成能为 0.02 eV, 认为相应的取代过程是不可行的。

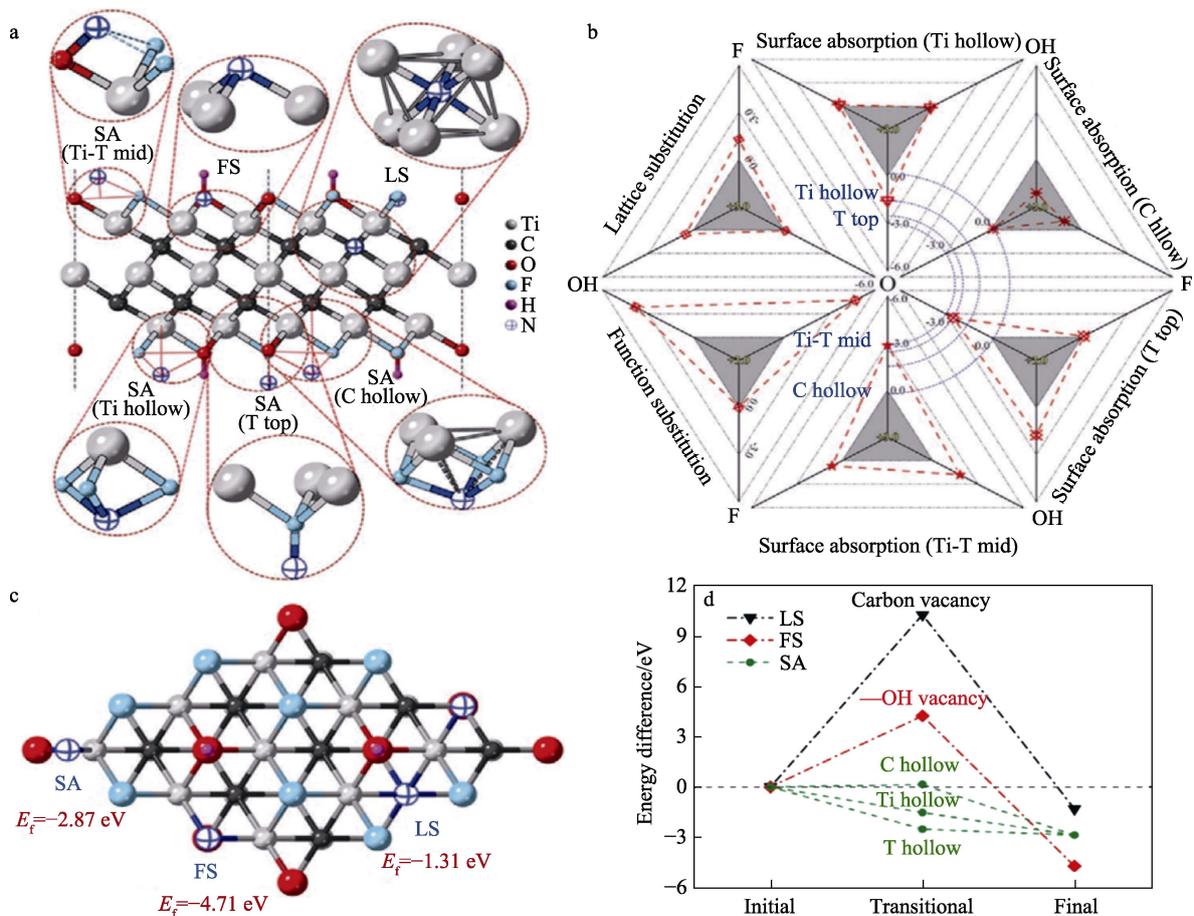


图 3 Ti₃C₂ 中氮掺杂剂的模拟: Ti₃C₂T_x 的原子结构与所有可能的氮掺杂剂位置 (a); 形成能计算结果 (阴影为正值) (b); 氮原子与在 Ti₃C₂ 超级单体能量最有利位置的原子方案 (俯视图) (c); 过渡态能量计算结果 (d)^[60]

Fig. 3 Simulation of all nitrogen dopant atomic scheme of Ti₃C₂T_x in Ti₃C₂ (a); Formation energy calculation results (shaded part for positive values) (b); Nitrogen atom and atomic scheme at optimal position of energy in Ti₃C₂ supercell (top view) (c); Transition state energy calculation results (d)^[60]

但是在表面吸附时, —O—比其他两个官能团更适合吸附氮原子, 因为它在所有位点的形成能都较低; 此外, 在 Ti—O 中间位置发现了能量最有利的位置, 当 N 原子位于 O 顶部时, 通过完全弛豫, 在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 表面的形成能为 -2.87 eV 。图 3c 表示 N 原子掺杂 MXene 时最有力位置的可能位点; 图 3d 结果表明, MXene 中碳空位的形成最为困难, 形成能极大, 为 10.25 eV 。然后, 生成—OH 空位, 其形成能为 4.23 eV 。但是大多数位置形成能是负值, 表明 N 原子的掺杂是可行的, 这揭示了氮掺杂 MXene 的机理, 为调节 MXene 电化学性质及其在储能领域的应用提供理论指导。为获得电化学性能更好的 MXene, YANG 等^[61]选择具有高流动性和较小分子尺寸的甲醇协助将乙二醇胺引入 MXene, 获得的氮掺杂 MXene, 其用作超级电容器的电极时具有优异的稳定性。LI 等^[62]以硫脲为硫源, 通过对 MXene 进行简单硫化处理制备了硫掺杂的多层 MXene, 得到的 MXene 在 0.1 A/g 条件下进行 100 次循环后, 显示出 $183.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的高可逆容量, 优异的倍率能力 (2 A/g 时为 $121.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 4 A/g 时为 $113.9 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) 和长期循环稳定性, 在 2000 次循环后, 可逆容量为 $138.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。WEN 等^[63]使用 NaH_2PO_2 与 MXene 共混, 通过退火的方式, 获得 P 掺杂的 MXene。主要机理是 P 与 MXene 表面形成 P—C 或 P—O 键, P- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极在 0.5 A/g 的电流密度下提供 320 F/g 的高比电容 (远高于未掺杂 MXene 的 131 F/g), 在 30 A/g 下具有 83.8% 的超高倍率保持率, 以及连续 5000 次循环的长期循环稳定性。PAN 等^[64]通过原位聚合的方法制备了氮氧共掺杂的 $\text{C}@\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料, 结果表明, 在 1 A/g 条件下的比电容为 250.6 F/g , 在 5000 次循环后仍保持 94% 的保留率。基于该复合材料的超级电容器在 600 W/kg 的条件下显示出高达 $10.8 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 的能量密度。

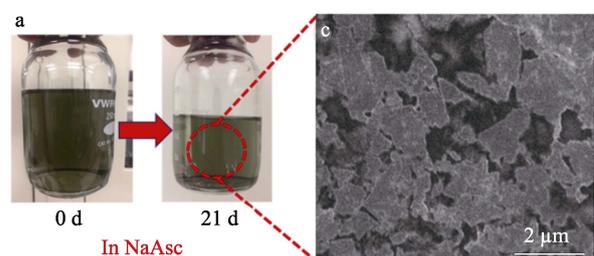
除常见的 N、S、C、O 等元素掺杂外, 用过渡金属对 MXene 进行掺杂改性, 获得的改性 MXene 可用作 HER 催化剂。ONYIA 等^[65]发现, 通过 Ti_3N_2 -MXene 表面 N 空位与过渡金属原子 (Fe、Co、Ni 等) 进行配位反应, 结果表明, 未改性 MXene 的氢吸附吉布斯自由能为 -0.519 eV , Fe 改性后的 MXene 氢吸附吉布斯自由能 -0.349 eV , 说明改性可提高 MXene 的 HER 催化性能。MENG 等^[66]发现, 对 Ti_2CO_2 (MXene) 进行单原子金属 (Cu、Pd、Ag 等) 掺杂改性, 改性 MXene 在酸性条件下具有最高的 HER 催化活性, 进行双原子掺杂 (Ti_2CO_2 - $\text{V}_{\text{Ti}_2\text{O}}$ -W、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ - $\text{V}_{\text{Ti}_2\text{O}}$ -Mo 等)。当 pH 为 0 时, 在 O 位掺杂 Cu、Ag 和 W 可以使得 MXene 表现出极好的 HER 催化性能, 氢吸附吉布斯自由能分别为 -2.67×10^{-5} 、

-2.78×10^{-4} 和 $3.37\times 10^{-4} \text{ eV}$ 。

掺杂改性提升了 MXene 的性能, 赋予了 MXene 新的活力, 但 MXene 在实际使用过程中面临易氧化崩解的困境。

2.3 抗氧化改性

在水和空气中, MXene 表面的 Ti 原子容易被氧化成二氧化钛, 氧化从 MXene 片边缘裸露的 Ti 原子开始发生, 并延伸至内部, 从而破坏其结构, 不仅严重影响了 MXene 的电学、力学等特性, 还会影响对 MXene 进行其他改性的效果, 所以, 要对 MXene 进行防水隔氧的保护。常用方法有物理方法和化学方法, 物理方法是对 MXene 表面进行退火处理, 退火过程中—OH、—F 官能团相对含量减少, 提高了 MXene 的疏水性, 进而提高 MXene 的抗氧化性。而化学法通常是通过聚阴离子在 MXene 纳米片边缘的吸附作用或者利用聚合物包覆 MXene 来达到防氧化的目的, 其主要机理都是阻止 MXene 表面的活性位点与水分子或氧气接触。例如: ZHAO 等^[67]将 MXene 保存在 L-抗坏血酸钠 (NaAsc) 溶液中, 如图 4 所示, 储存第 21 d, 水环境下的 MXene 纳米片被氧化, 而储存在抗坏血酸钠中的 MXene 未被氧化, 这归因于抗坏血酸根阴离子可以吸附 MXene 的边缘裸露的 Ti 离子, 阻止边缘的活性位点与水分子相互作用, 从而使得纳米片免受氧化。ZHU 等^[68]通过葡萄糖在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的水热炭化实现了 MXene 的碳纳米涂层, 形成的致密隔氧涂层避免了 MXene 的氧化。JI 等^[69]通过使用 (3-氨基丙基) 三乙氧基硅烷 (APTES) 与 MXene 表面羟基发生缩聚反应, 使 MXene 表面硅烷化, 发现 APTES 不仅可充当保护层, 通过与 MXene 表面 Ti 原子上的—OH 形成氢键, 防止 Ti 被氧化成 TiO_2 , 从而防止 MXene 在氧气和水环境下的氧化; 此外, APTES 是低表面能物质, 可以调节 MXene 的润湿性。FENG 等^[70]采用十四烷基磷酸对 MXene 进行化学修饰, 通过磷酸基团与 Ti_3C_2 表面羟基的缩合反应, 得到改性的 MXene 纳米片, 结果表明, 改性 MXene 的抗氧化性能显著提升。LEE 等^[71]研究多巴胺通过自发的界面电荷转移在 MXene 表面进行原位聚合和结合, 形成一个超薄的黏附层, 其机理如图 5 所示。



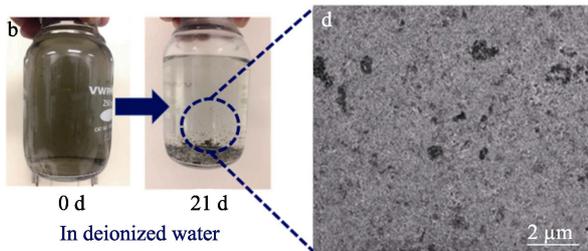


图 4 MXene 在 NaAsc (a) 和 H₂O (b) 环境下第 0 d 和第 21 d 的分散图及相对应的 SEM 图^[67]

Fig. 4 Dispersion photos of MXene at 0 d and 21 d in NaAsc (a) and H₂O (b) environments and the corresponding SEM images^[67]

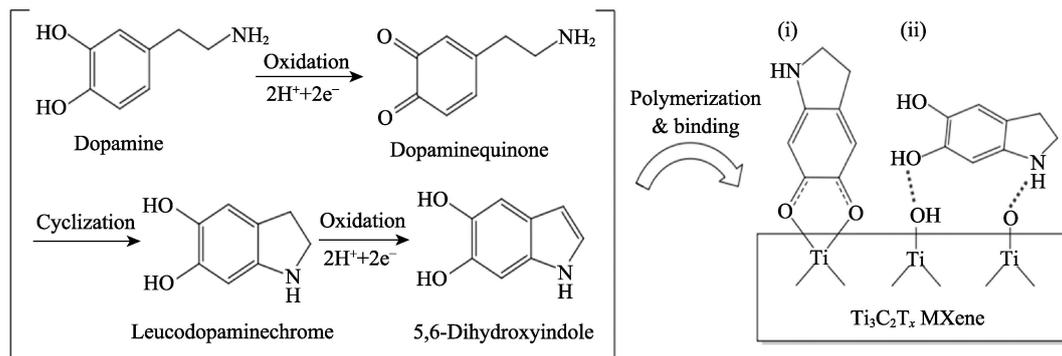


图 5 PDA 聚合机理及 PDA-MXene 结合机理^[71]

Fig. 5 PDA polymerization mechanism and PDA-MXene binding mechanism^[71]

3 MXene 在功能涂层中的应用

MXene 具有优异的光学、电学及力学等特性，通过物理共混法和原位法等可将 MXene 与聚合物基体复合，进而得到具有光热转换、增强、阻燃等性能的功能涂层。此外，MXene 自身也可作为涂层涂覆在基底上，从而赋予基底更多的功能性。目前，基于 MXene 的功能涂层已广泛用于传感器、电磁屏蔽、光热转换、阻燃和红外隐身等领域。

3.1 传感器

MXene 良好的导电性、高比表面积、独特的片层结构有利于电子传输和储备。若单一地使用 MXene 制备薄膜传感器，其物理脆性会导致薄膜传感器的耐用性差，在重复性应力作用下容易发生断裂失效。因此，将 MXene 与其他柔性聚合物复合或在柔性基材表面构筑 MXene 涂层有望制备出耐用的传感器。例如：SHI 等^[72]以 MXene 纳米片和高导电性银纳米线作为“砖”，以聚多巴胺（PDA）/Ni²⁺ 作为“浆”，用仿生的方法得到耐用性好、较大应变范围的纳米复合膜应变传感器。该传感器在 2 mm/s 的应变速率下，在 0~60% 的应变范围内，具有承受超过 5000 个拉伸和释放循环的能力；在 76%~83% 的应变范围内应变系数超过 8700。ZHANG 等^[73]通过混合浇铸和冷冻干燥的方法制备出胶原纤维/MXene 复

多巴胺表面羟基与 MXene 表面羟基形成氢键，从而防止 Ti 原子被氧化。结果表明，经过 170 °C 热处理 1 h 后，氧化也只发生在复合薄膜的浅层区域，该法也可提高 MXene 的环境稳定性。

提高 MXene 的稳定性是目前关于 MXene 研究的重点方向之一。一方面是其保存时间太短，所以仅局限于实验室研究阶段，距离产业化还有一定距离；另一方面，MXene 被氧化后，其本身优异的电学、光学、力学等性能会降低甚至彻底丧失。因此，防氧化改性对于 MXene 的实际应用十分重要。

合气凝胶，MXene 作为导电涂层附着在胶原纤维表面，得到的传感器具有较高的灵敏度（61.99 kPa⁻¹）和快速响应性（0.30 s）^[74]。UZUN 等^[75]采用两步浸渍和干燥的方法将 MXene 以涂层的形式附着在纯棉针织物表面，制备出兼具传感、EMI 屏蔽的功能性织物。MXene 以涂层形式附着在纤维上，起导电和形成裂纹的作用。该纺织品具有高灵敏度〔灵敏系数（GF）≈6.02〕和 20% 压缩的传感范围。LUO 等^[76]采用一种简便的分层浸涂组装方法制备了多功能的 PDA/MXene/聚二甲基硅氧烷（PDMS）纺织品，MXene 包裹纤维形成导电网络，赋予了织物优越的应变传感性能，在 10% 应变、1500 mm/min 的拉伸速度下，响应时间为 242 ms，恢复时间为 219 ms。这种快速的响应和恢复确保了快速和连续的运动可以被实时监测。这种 MXene 基智能纺织品在未来一体化可穿戴智能电子产品领域的应用前景广阔。

3.2 电磁屏蔽

2D 的 MXene 具有高电导率和高比表面积，不仅能高效地反射电磁波能量，其丰富的界面之间也可以发生内部多重反射，从而增强电磁波的散射和吸收^[77]。将 MXene 引入涂层中，可以赋予复合涂层优异的电磁屏蔽性能。在引入 MXene 的过程中，可调整复合材料的制备方法，进而构筑具有均质、隔离、多层等结构的复合材料。通过结构设计可以更

好地提高 MXene 的电磁屏蔽性能。MXene 表面丰富的官能团,使其与聚合物基体具有优异的相容性。均质结构复合材料的构筑主要是通过超声辅助、共混等方法实现 MXene 与聚合物基体均匀混合。具有均质结构的复合材料主要以涂层或薄膜的形式使用,随机分布的 MXene 作为导电填料在聚合物基体中形成导电网络结构,通过反射和吸收电磁波能量实现电磁屏蔽作用。WANG 等^[78]将 MXene/镍/聚偏氟乙烯三者混合成为均一的溶液,再经过浇铸、干燥得到柔性复合膜。Ni 链和 MXene 构成的三维交联网络增加薄膜中电磁波的传输路径,赋予复合膜优异的 EMI 屏蔽性能。但是具有均质结构的复合材料存在 MXene 用量大、逾渗阈值高等问题。

通过控制 MXene 在聚合物基体中的分布可构筑具有隔离结构的复合材料,将 MXene 选择性地分布在聚合物颗粒表面,可形成基于高导电 MXene 的三维连续导电网络,进而有效地降低渗透阈值,并且增强电磁波的导电损耗和多次反射损耗。LUO 等^[79]将 $Ti_3C_2T_x$ 与天然橡胶 (NR) 胶乳物理共混,经真空过滤制得 $Ti_3C_2T_x$ /NR 膜。由于 MXene 和 NR 乳胶负电荷的静电排斥力使 MXene 片能够选择性地分布在 NR 颗粒的界面处,形成互连三维网络结构,低 MXene 含量下可以实现高效的电子传输,复合薄膜具有 1400 S/m 的电导率和 53.6 dB 的 EMI 屏蔽性能。SUN 等^[80]将利用静电吸附作用将 MXene 与聚苯乙烯 (PS) 微球进行组装,然后进行热压成型制备了 27 μm 厚的 MXene@PS 纳米复合薄膜。这种蜂窝结构化的导电网络有效地多次反射和衰减电磁波,在 MXene 体积为 PS 微球体积 1.9% 的低负载量下,最大屏蔽性能为 62 dB。隔离结构有利于复合材料吸收更多的电磁波,有助于形成吸收主导的屏蔽机制。

多层结构具有界面多、多重反射衰减强、结构性能可调等优点,可通过真空过滤和多层浇铸的方法制备得到。由于 MXene 与聚合物基体层间的阻抗不匹配,在界面内发生了反射,从而提高了电磁吸收和屏蔽性能。JIN 等^[81]通过交替流延法制备了具有多层结构的聚乙烯醇 (PVA)/MXene 交替多层膜,制备流程示意图如图 6 所示,该复合膜电导率为 716 S/m、EMI 屏蔽性能为 44.4 dB;此外,该膜还具有一定的阻燃性。ZHENG 等^[82]通过浸渍法将 MXene 沉积在纤维素无纺布表面, MXene 与纤维素通过氢键结合,制备得到树皮状 MXene/纤维素复合织物,该织物电磁屏蔽性能为 35.2 dB,并且随着 MXene 含量的增加,EMI 屏蔽机制从吸收为主向反射为主转变。

通过不同的制备方法得到多种结构的复合材

料,这能更好地发挥 MXene 的电磁屏蔽特性,从而最大化发挥 MXene 在电磁屏蔽涂层中的作用,并实现可调控的电磁屏蔽机制。

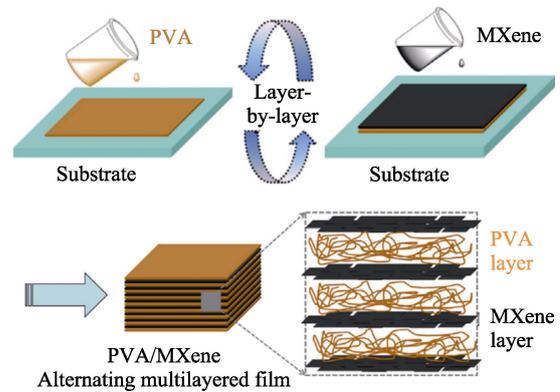


图 6 通过交替流延法制备 PVA/MXene 多层薄膜的示意图^[81]

Fig. 6 Schematic diagram of fabrication of PVA/MXene multilayered film by alternating flow-casting method^[81]

3.3 聚合物增强

常见的涂层具有透明度、透湿透气性好等优点,但耐磨性差、力学性能不佳。MXene 具有大的比表面积和丰富可调控的表面官能团,可与聚合物基体通过氢键或者共价键在界面形成良好的界面结合,从而促进应力通过界面进行转移,达到增强增韧的目的。此外, MXene 本身的刚性强,可在聚合物基体中均匀分散,因此,是一种很好的聚合物改性填料。近年来,已有大量通过引入 MXene 来提高复合材料力学性能的研究报道。WANG 等^[83]用溶液共混工艺得到了 MXene 热塑性聚氨酯 (TPU) 复合材料。当 MXene 引入量仅为 TPU 质量的 1% 时,相较于纯 TPU,复合材料的比强度和比伸长率分别提高约 29% 和 53%,将 MXene 引入到涂层中可以增加复合材料的力学性能。PAN 等^[84]通过流延/蒸发法将 MXene 添加到 PVA 基质中制备了 MXene/PVA 膜,复合膜的焦油残渣均高于纯 PVA,由此得到热稳定性优异的 MXene/PVA 膜。LIU 等^[85]通过原位聚合法将氨基三(亚甲基膦酸酯)锆 (Zr-AMP) 负载到 MXene 表面,得到断裂应变 (2060%) 和韧性 (316 MJ/m^3) 性能均优异的 MXene 复合材料。LIU 等^[86]采用真空辅助抽滤的方法制备得到了具有“砖和砂浆”结构的 MXene/聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚(4-苯乙烯磺酸)复合膜, MXene 与聚合物以氢键作用结合,该复合膜抗拉强度为 13.71 MPa,相应的断裂应变为 0.29%。CAO 等^[87]通过真空过滤诱导的自组装工艺制备了具有珍珠质层状结构的超薄且高度柔性的 MXene/纤维素纳米纤维复合薄膜,发现薄膜的极限

拉伸强度达到 135.4 MPa, 断裂应变为 16.7%。

MXene 可起到很好的增强增韧作用, 但其作为增强填料用在涂层中尚有不足之处: (1) MXene 一般为水分散液, 稳定性不够; (2) 增强幅度低, 韧性差等; (3) MXene 表面大多数的极性基团限制了其在非极性聚合物中的应用; (4) 除了 MXene 填料自身性能外, 界面作用对复合材料的力学性能也有很大的影响, 但关于 MXene/聚合物复合材料的界面构建及其优化, 尤其是两相的界面结构、作用机制的相关研究还相对较少, 后期需进行更深入的研究。

3.4 光热应用

MXene 具有优异的光热转换性能^[88], 近年来被应用于海水淡化、肿瘤治疗、智能控温服装等领域, 其多以涂层形式发挥光热效应^[89]。MXene 具有优异的电磁波吸收能力, 能够高效地吸收阳光^[90], 这是光热转换的必要前提。FAN 等^[91]研究表明, MXene 优异的光热转换效率主要归因于局域表面等离子共振 (LSPR) 效应。由于 MXene 的 LSPR 效应, 聚乙二醇/MXene 复合材料在可见区和 NIR 区域的吸收带增强, 有利于快速采集太阳能用于光热转换和存储。

基于此, CHEN 等^[89]通过将 PDA 和 MXene 以涂层形式与脱木素木的纤维素网络骨架结合, 展示

了一种高效的分层太阳能蒸发器。MXene 的光热转换性能不仅体现在海水淡化方面, 在医用方面也有重要应用, PAN 等^[92]将 2D Ti_3C_2 MXene 与 3D 打印生物活性玻璃支架合理整合, 通过近红外光触发的热效应消融骨肿瘤, 拓宽了 MXene 在组织工程中的生物医学应用。

MXene 的光热转换性能也可满足人们对纺织品多功能化的需求。WEI 等^[15]通过减少人体散热总量的方法来构建一种保温型皮革制品。采用溶液混合法将 MXene 与水性聚丙烯酸酯结合, 再将该复合材料涂饰在皮革表面, 发现聚丙烯酸酯/MXene 复合涂层涂饰的皮革表面温度比聚丙烯酸酯涂层涂饰的皮革高 5.4 °C。该涂层之所以能实现保温, 一方面是 MXene 的光热转换性能使其自身可以产热; 另一方面是 MXene 的红外发射率低, 其产热但不易辐射损失热量。LIU 等^[93]通过在纤维表面修饰 MXene 来制备基于聚合物纺织品 (M 纺织品) 的可穿戴式加热器。M 纺织品和原纺织品不同时间阳光照射的温度变化, 如图 7 所示。在当地时间 12 AM、3 PM 和 5 PM, 织物表面温度达到 63.0、52.8 和 42.2 °C, 未经处理的织物表面温度与环境温度相差不大, 约为 35 °C, 表明这些修饰有 MXene 的纺织品有出色的自发热性能。由此看出, MXene 应用可以扩展到未来的健康管理和防护等新兴领域。

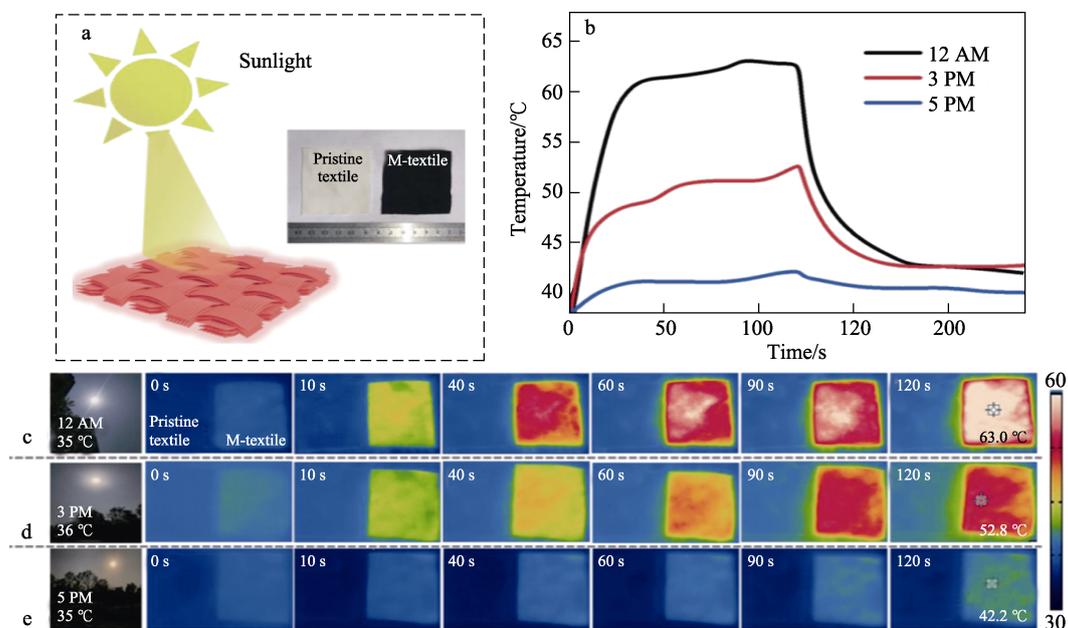


图 7 阳光照射的 M 纺织品和原纺织品示意图 (a); M 纺织品和原纺织品不同时间阳光照射的温度变化 (b) 和红外图像: 上午 12 点 (c)、下午 3 点 (d) 下午 5 点 (5 月 2 日, 郑州)^[93] (e)

Fig. 7 Schematic diagram of M-textile and pristine textile irradiated by sunlight (a); Temperature evolution of M-textile and pristine textile irradiated by sunlight at different times (b); IR images of the M-textile and pristine textile irradiated by sunlight at different times: 12 AM (c), 3 PM (d), 5 PM (May 2, Zhengzhou)^[93] (e)

3.5 特种防护

MXene 除了优异的导电性、高的比表面积、丰

富的表面官能团、光热转换性能外, 还有出色的阻燃性能和低红外发射特性, 也可用于阻燃、红外隐

身等特种防护领域。

MXene 之所以能够提高复合材料的阻燃性能, 其机理主要是 MXene 在燃烧过程 (600~700 °C, 有氧) 会氧化生成 TiO₂ 以及 C, 在聚合物基体表面形成 C/TiO₂ 保护层, 进而阻止聚合物的燃烧以及融滴的形成, 提高复合材料的阻燃抗融滴性能。常见的聚合物基/MXene 阻燃复合材料的制备方法有交替流延法^[80]、共混^[94]、层层组装^[95]等方法。JIN 等^[81]通过交替流延法制备 PVA/MXene 交替多层膜, 得到具有阻燃性能的复合膜。HUANG 等^[94]采用共混将 MXene 与膨胀型阻燃 (IFR) 涂层混合制得 IFR/MXene 复合涂层, 再将此涂层喷涂在聚氨酯泡沫上。在垂直燃烧实验中, 喷涂复合涂层的泡沫在 10 s 内表现出良好的自熄灭行为, 并且不能被再次点燃, 这是由于复合涂层有效地延缓热量和挥发性产物的释放, 保护底层基质不被进一步燃烧。WANG 等^[95]通过层层组装法将棉织物 (CF) 分别在羧甲基壳聚糖 (CCS) 和 MXene 中交替浸泡, 经过测试发现 MXene/CCS@CF 的极限氧指数高达 45.5%, 其峰值热释放速率降低了 66%以上, 该复合涂层表现出优异的阻燃性能。

除了阻燃功能外, MXene 还具有热伪装、红外隐身功能。红外探测的基本原理是对目标在 3~5 μm 和 7~14 μm 波段的红外信号进行收集, 再利用目标与背景的红外辐射能量差通过热成像来识别目标。红外隐身是通过降低物体的红外发射率和降低物体的表面温度来实现的, 降低物体表面的红外发射率是目前热红外隐身最主要的方法之一。MXene 具有低红外发射特性 (7~14 μm 波段内发射率为 0.19), 这种特性可以减小 MXene 和周围环境之间的红外辐射能量差异, 从而达到实现红外隐身的目的。CHENG 等^[96]通过静电自组装的方法得到 MXene/Ni 复合材料, 再通过浸渍法将该复合材料以涂层的形式附着在三聚氰胺 (MF) 泡沫表面得到具有屏蔽红外辐射、红外隐身功能的 MXene/Ni-MF 复合材料。LI 等^[97]通过真空辅助过滤的方法制备出 1 μm 厚的超薄柔性 MXene 薄膜, 该薄膜表现出优异的、长期稳定的室内/室外热伪装性能, 并且经过燃烧、退火、老化等测试, 发现 MXene 薄膜仍能保持相对较好的高温热伪装性能。由此可以看出, MXene 在特种防护涂层领域中有极大的应用潜力。

4 结论与展望

MXene 因其高的比表面积、良好的电导率和高机械强度等被广泛应用于各领域, 因而得到研究者的广泛关注^[98], 但 MXene 在实际应用时仍存在诸多

阻碍和挑战。有关 MXene 的研究仍处于快速发展阶段, 今后还需在以下几个方面开展更深入的研究:

(1) MXene 的制备方法多种多样, 目前刻蚀剥离法是制备 MXene 的最优方法之一, 但现有的 HF 刻蚀法和改性酸刻蚀法会污染环境, 且 MXene 的产率较低。在平衡环保性和产率的前提下, 探索出环境友好、高效的 MXene 制备方法是未来的重点研究方向之一。

(2) MXene 虽然性能优异, 但其暴露在潮湿环境中极易被氧化, 难以长时间储存, 严重限制其实际应用。提高 MXene 的抗氧化性能并实现 MXene 长期无损储存是 MXene 走向产业化的点睛之笔。

(3) 制备 MXene 的过程中, 由于制备方法各异, 得到的 MXene 具有不同的表面活性基团, 而这些活性基团会在一定程度上影响 MXene 的各种性能, 因此, 如何得到具有特定表面活性基团的 MXene 还需进一步思考。与此同时, MXene 表面上的大量活性基团有利于构建界面作用, 但 MXene 与聚合物基体的界面作用机制尚不全面, 仍需深入研究。另外, 研发高性能 MXene 基涂层材料^[99]是发挥 MXene 优异性能^[100]的有效途径之一。

参考文献:

- [1] MALAKI M, MALEKI A, VARMA R S. MXene and ultrasonication [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(18): 10843-10857.
- [2] GUPTA A, SAKTHIVEL T, SEAL S. Recent development in 2D materials beyond graphene[J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 73: 44-126.
- [3] MAS B R, GOMEZ N C, GOMEZ H J, *et al.* 2D Materials: To graphene and beyond[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(1): 20-30.
- [4] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4248-4253.
- [5] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, *et al.* Two-dimensional transition metal carbides[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1322-1331.
- [6] GOGOTSI Y, ANASORI B. The rise of MXenes[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(8): 8491-8494.
- [7] ZHANG D Z, DEESHA S, ALEXANDRA B, *et al.* MXenes for photonics[J]. *ACS Photonics*, 2022, 9(4): 1108-1116.
- [8] ZHAO M Q, REN C, LING Z, *et al.* Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(2): 339-345.
- [9] ZHAO C J, WANG Q, ZHANG H, *et al.* Two-dimensional titanium carbide/rGO composite for high-performance supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(24): 15661-15667.
- [10] ZHANG X, ZHANG Z H, ZHOU Z. MXene-based materials for electrochemical energy storage[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(1): 73-85.
- [11] XU B Z, ZHU M S, ZHANG W C, *et al.* Ultrathin MXene-micropattern-based field-effect transistor for probing neural activity [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(17): 3333-3339.
- [12] CHEN J, CHEN K, TONG D Y, *et al.* CO₂ and temperature dual responsive "smart" MXene phases[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(2): 314-317.
- [13] HAN M K, YIN X W, WU H, *et al.* Ti₃C₂ MXenes with modified surface for high-performance electromagnetic absorption and

- shielding in the X-band[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(32): 21011-21019.
- [14] SHAHZAD F, ALHABEB M, HATTER C B, *et al.* Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes)[J]. Science, 2016, 353(6304): 1137-1140.
- [15] WEI L F, MA J Z, ZHANG W B, *et al.* Enhanced antistatic and self-heatable wearable coating with self-tiered structure caused by amphiphilic MXene in waterborne polymer[J]. Langmuir, 2020, 36(23): 6580-6588.
- [16] XIANG Z, SHI Y Y, ZHU X J, *et al.* Flexible and waterproof 2D/1D/0D construction of MXene-based nanocomposites for electromagnetic wave absorption, EMI shielding, and photothermal conversion[J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13: 150.
- [17] 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.
- [18] SANG X H, XIE Y, LIN M W, *et al.* Atomic defects in monolayer titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$) MXene[J]. ACS Nano, 2016, 10(10): 9193-9200.
- [19] ZHENG W (郑伟), SUN Z M (孙正明), ZHANG P G (张培根), *et al.* Research progress on MXene, two dimensional nanomaterials[J]. Materials Review (材料导报), 2013, 30(1): 97-103.
- [20] HU S J, LI S B, XU W M, *et al.* Rapid preparation, thermal stability and electromagnetic interference shielding properties of two-dimensional Ti_3C_2 MXene[J]. Ceramics International, 2019, 45(16): 19902-19909.
- [21] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, *et al.* Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$ MXene)[J]. Chemical of Materials, 2017, 29(18): 7633-7644.
- [22] HU M M, HU T, LI Z J, *et al.* Surface functional groups and interlayer water determine the electrochemical capacitance of $Ti_3C_2T_x$ MXene[J]. ACS Nano, 2018, 12(4): 3578-3586.
- [23] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, *et al.* Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance[J]. Nature, 2014, 516(7529): 78-81.
- [24] WANG X, GARNERO C, ROCHARD G, *et al.* A new etching environment (FeF_3/HCl) for the synthesis of two-dimensional titanium carbide MXene: A route towards selective reactivity vs water[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(41): 22012-22023.
- [25] LIU P, YUE M, XUE T, *et al.* Preparation conditions and electrical properties of $Ti_3C_2T_x$ nanosheets[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 104: 104683.
- [26] URBANKOWSKI P, ANASORI B, MAKARYAN T, *et al.* Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti_4N_3 (MXene)[J]. Nanoscale, 2016, 8(22): 11385-11391.
- [27] YANG S, ZHANG P P, WANG F X, *et al.* Fluoride-free synthesis of two-dimensional titanium carbide (MXene) using a binary aqueous system[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(47): 15491-15495.
- [28] LI T F, YAO L L, LIU Q L, *et al.* Fluorine-free synthesis of high-purity $Ti_3C_2T_x$ (T-OH, O) via alkali treatment[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(21): 6115-6119.
- [29] DONG X S (董旭晟), ZHAO R Z (赵瑞正), SUN B (孙彬), *et al.* Research progress on surface modifications and applications of MXenes-based nanocomposites in alkali metal ion batteries[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2020, 51(9): 9031-9044.
- [30] MA G L, SHAO H, XU J, *et al.* Li-ion storage properties of two-dimensional titanium-carbide synthesized via fast one-pot method in air atmosphere[J]. Nature Communications, 2021, 12: 5085.
- [31] LI Y B, SHAO H, LIN Z F, *et al.* A general lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte[J]. Nature Materials, 2020, 19: 894-899.
- [32] XUAN J N, WANG Z Q, CHEN Y Y, *et al.* Organic-base-driven intercalation and delamination for the production of intercalation and delamination for the production of functionalized titanium carbide nanosheets with superior photothermal therapeutic performance[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(47): 14569-14574.
- [33] OHMI T, IMAOKA T, SUGIYAMA I, *et al.* Metallic impurities segregation at the interface between Si wafer and liquid during wet cleaning[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139(11): 3317-3335.
- [34] GONDEK C, HANICH R, HONEIT F, *et al.* Etching silicon with aqueous acidic ozone solutions: Reactivity studies and surface investigations[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(39): 22349-22357.
- [35] HADJERSI T, GABOUZE N, KOUIJ E S, *et al.* Metal-assisted chemical etching in $HF/Na_2S_2O_8$ or $HF/KMnO_4$ produces porous silicon[J]. Thin Solid Films, 2004, 459(1/2): 271-275.
- [36] ALHABEB M, MALESKI K, MATHIS T S, *et al.* Selective etching of silicon from Ti_3SiC_2 (MAX) to obtain 2D titanium carbide (MXene)[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(19): 5444-5448.
- [37] XU C, WANG L B, LIU Z B, *et al.* Large-area high-quality 2D ultrathin Mo_2C superconducting crystals[J]. Nature Materials, 2015, 14(11): 1135-1141.
- [38] MASHTALIR O, LUKATAKAYA 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(23): 3501-3506.
- [39] HALIM J, KOTA S, LUKATSKAYA M R, *et al.* Synthesis and characterization of 2D molybdenum carbide (MXene)[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(18): 3118-3127.
- [40] ZHOU J, ZHA X H, CHEN F Y, *et al.* A two-dimensional zirconium carbide by selective etching of Al_3C_3 from nanolaminate $Zr_3Al_3C_5$ [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(16): 5008-5013.
- [41] GHIDIU M, NAGUIB M, SHI C, *et al.* Synthesis and characterization of two-dimensional Nb_4C_3 (MXene)[J]. Chemical Communication, 2014, 50(67): 9517-9520.
- [42] YANG J, NAGUIB M, GHIDIU M, *et al.* Two-dimensional Nb-based M_4C_3 solid solutions (MXene)[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(2): 660-666.
- [43] ANASORI B, XIE Y, BEIDAGHI M, *et al.* Two-dimensional, ordered, double transition metals carbides (MXene)[J]. ACS Nano, 2015, 9(10): 9507-9516.
- [44] ZHOU J, ZHA X H, ZHOU X B, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of two-dimensional hafnium carbide[J]. ACS Nano, 2017, 11(4): 3841-3850.
- [45] MARIA R L, OLHA M, REN C E, *et al.* Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide[J]. Science, 2013, 341(6153): 1502-1505.
- [46] XU J X, PENG T, QIN X, *et al.* Recent advances in 2D MXenes: Preparation, intercalation and applications in flexible devices[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(25): 14147-14171.
- [47] LIPATOV A, ALHABEB M, LUKATSKAYA M R, *et al.* Effect of synthesis on quality, electronic properties and environmental stability of individual monolayer Ti_3C_2 MXene flakes[J]. Advanced Electronic Materials, 2016, 2(12): 1600255.
- [48] MASHTALIR O, NAGUIB M, MOCHALIN V N, *et al.* Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides[J]. Nature Communications, 2013, (4): 1716.
- [49] LI X Y (李雪雨), QIAN L Y (钱刘意), LU S J (陆少杰), *et al.* Research progress in MXene/polymer composites[J]. Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业), 2021, 44(1): 63-69.
- [50] 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(56): 7420.

- [51] BALC E, AKKUS Ü Ö, BERBER S. Band gap modification in doped MXene: SC_2CF_2 [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 24: 5956-5961.
- [52] LI J B, LIU Y, XU F, *et al.* K^+ intercalation of NH_4HF_2 -exfoliated Ti_3C_2 MXene as binder-free electrodes with high electrochemical capacitance[J]. *Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science*, 2020, 217(8): 1900806.
- [53] GHANI A A, SHAHZAD A, MOZTAHIDA M, *et al.* Adsorption and electrochemical regeneration of intercalated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for the removal of ciprofloxacin from wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421(1): 127780.
- [54] WANG X F, SHEN X, GAO Y R, *et al.* Atomic-scale recognition of surface structure and intercalation mechanism of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(7): 2715-2721.
- [55] KAJIYAMA S, SZABOVA L, IINUMA H, *et al.* Enhanced Li-ion accessibility in MXene titanium carbide by steric chloride termination[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(9): 1601873.
- [56] ZHANG C, WANG L, LEI W, *et al.* Achieving quick charge/discharge rate of 3.0 V/s by 2D titanium carbide (MXene) via N-doped carbon intercalation[J]. *Materials Letters*, 2019, 234(1): 21-25.
- [57] ZHENG W, ZHANG P G, TIAN W B, *et al.* Alkali treated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes and their dye adsorption performance[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 206: 270-276.
- [58] LV G X, WANG J, SHI Z Q, *et al.* Intercalation and delamination of two-dimensional MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) and application in sodium-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2018, 219: 45.
- [59] LIU L, YING G B, ZHAO Y L, *et al.* Attapulgite-MXene hybrids with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ lamellae surface modified by attapulgite as a mechanical reinforcement for epoxy composites[J]. *Polymers*, 2021, 13(11): 1820-1820.
- [60] LU C J, YANG L, YAN B Z, *et al.* Nitrogen-doped Ti_3C_2 MXene: Mechanism investigation and electrochemical analysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(47): 2000852.
- [61] YANG C H, TANG Y, TIAN Y P, *et al.* Methanol and diethanolamine assisted synthesis of flexible nitrogen-doped Ti_3C_2 (MXene) film for ultrahigh volumetric performance supercapacitor electrodes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(1): 586-596.
- [62] LI J B, YAN D, HOU S J, *et al.* Improved sodium-ion storage performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes by sulfur doping[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(3): 1234-1243.
- [63] WEN Y Y, LI R, LIU J H, *et al.* A temperature-dependent phosphorus doping on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for enhanced supercapacitance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 604: 239-247.
- [64] PAN Z H, JI X H. Facile synthesis of nitrogen and oxygen co-doped $\text{C}@\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene for high performance symmetric supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 439(1): 227068.
- [65] ONYIA I C, STELLA E O, BESSARABOV D, *et al.* Density functional theory studies of transition metal doped Ti_3N_2 MXene monolayer[J]. *Computational Materials Science*, 2021, 197: 110613.
- [66] MENG Z, ZHANG B K, PENG Q, *et al.* MXenes modified by single transition metal atom for hydrogen evolution reaction catalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 562: 150151.
- [67] ZHAO X F, VASHISTH A, PREHN E, *et al.* Green antioxidants unlock shelf-stable $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) nanosheet dispersions[J]. *Matter*, 2019, 1(2): 513-526.
- [68] ZHU L, LV J, YU X F, *et al.* Further construction of MnO_2 composite through *in-situ* growth on MXene surface modified by carbon coating with outstanding catalytic properties on thermal decomposition of ammonium perchlorate[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 502: 144171.
- [69] JI J J, ZHAO L F, SHEN Y F, *et al.* Covalent stabilization and functionalization of MXene via silylation reactions with improved surface properties[J]. *FlatChem*, 2019, 17: 100128.
- [70] FENG Q, DENG F K, LI K C, *et al.* Enhancing the tribological performance of Ti_3C_2 MXene modified with tetradecylphosphonic acid[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 625(20): 126903.
- [71] LEE G S, YUN T, KIM H, *et al.* Mussel inspired highly aligned $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene film with synergistic enhancement of mechanical strength and ambient stability[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(9): 11722-11732.
- [72] SHI X L, WANG H K, XIE X T, *et al.* Bioinspired ultrasensitive and stretchable MXene-based strain sensor via nacre-mimetic microscale "brick-and-mortar" architecture[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(1): 649-659.
- [73] ZHANG W B, PAN Z Y, MA J Z, *et al.* Degradable cross-linked collagen fiber/MXene composite aerogels as a high-performing sensitive pressure sensor[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(4): 1408-1418.
- [74] LI Q Y, ZHONG B C, ZHANG W Q, *et al.* Ti_3C_2 MXene as a new nanofiller for robust and conductive elastomer composites[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(31): 14712-14719.
- [75] UZUN S, SEYEDIN S, ALHABEB M, *et al.* Knittable and washable multifunctional MXene-coated cellulose yarns[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(45): 1905015.
- [76] LUO J C, GAO S J, LUO H, *et al.* Superhydrophobic and breathable smart MXene-based textile for multifunctional wearable sensing electronics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126898.
- [77] LORENCOVA L, GAJDOSOVA V, HRONCEKOVA S, *et al.* Electrochemical investigation of interfacial properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene modified by aryldiazonium betaine derivatives[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 553.
- [78] WANG S J, LI D S, JIANG L. Synergistic effects between MXenes and Ni chains in flexible and ultrathin electromagnetic interference shielding films[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(19): 1900961.
- [79] LUO J Q, ZHAO S, ZHANG H B, *et al.* Flexible, stretchable and electrically conductive MXene/natural rubber nanocomposite films for efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 182: 107754.
- [80] SUN R H, ZHANG H B, LIU J, *et al.* Highly conductive transition metal carbide/carbonitride (MXene)@polystyrene nanocomposites fabricated by electrostatic assembly for highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(45): 1702807.
- [81] JIN X X, WANG J F, DAI L Z, *et al.* Flame-retardant poly(vinyl alcohol)/MXene multilayered films with outstanding electromagnetic interference shielding and thermal conductive performances[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122475.
- [82] ZHENG X H, WANG P, ZHANG X S, *et al.* Breathable, durable and bark-shaped MXene/textiles for high-performance wearable pressure sensors, EMI shielding and heat physiotherapy[J]. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 152: 106700.
- [83] WANG X L, WANG L B, HE Y, *et al.* The effect of two-dimensional $\text{d-Ti}_3\text{C}_2$ on the mechanical and thermal conductivity properties of thermoplastic polyurethane composites[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(1): 350-359.
- [84] PAN Y, FU L, ZHOU Q W, *et al.* Flammability, thermal stability and mechanical properties of polyvinyl alcohol nanocomposites reinforced with delaminated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene)[J]. *Polymer Composites*, 2019, 33(4): 234-245.
- [85] LIU L, ZHU M H, SHI Y Q, *et al.* Functionalizing MXene towards highly stretchable, ultratough, fatigue and fire-resistant polymer nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130338.
- [86] LIU R T, MIAO M, LI Y H, *et al.* Ultrathin biomimetic polymeric $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene composite films for electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(51): 44787-44795.