

文章编号:1674-2869(2019)01-0046-09

插层限域工程制备 MXene 及其复合材料的研究进展

李 能^{1,2,3}, 史祖皓², 陈星竹², 郭 飞¹

1. 长飞光纤光缆股份有限公司光纤光缆制备技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430073;
2. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 湖北 武汉 430070;
3. 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081

摘 要: MXene 作为一类全新的二维材料(金属碳氮化物的总称), 因其本征的纳米层状结构、可调的比表面积、良好的亲水性、优异的导电性和力学性能, 使其在可充电电池、超级电容器、光(电)催化剂、透明导电膜、电磁干扰屏蔽和传感器、原油和重金属的吸附剂以及柔性高强度复合材料等众多领域具有广阔的应用前景。近年来, 利用插层限域工程制备 MXene 及其复合材料, 是先进功能材料领域的研究热点。主要综述了近几年利用插层反应促进 MXene 剥离及合成 MXene 基复合材料的研究进展, 比较了不同插层反应合成的 MXene 及其复合材料的优缺点; 同时对于未来 MXene 及其复合材料领域的发展提出了展望。我们认为 MXene 及其复合材料的稳定性问题是当前要解决的瓶颈; 相信随着人工智能和机器学习技术在材料研究领域的快速发展, MXene 材料稳定性问题将会得到解决, 并且更多具有良好稳定性的 MXene 及其复合材料将会被设计和合成出来。

关键词: 二维材料; MXene; 插层限域工程; 复合材料; 能源转换材料

中图分类号: TQ127 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.01.007

Advance Progress in Synthesis of MXene and MXene-Based Composites by Intercalation Confinement Engineering

LI Neng^{1,2,3}, SHI Zuhao², CHEN Xingzhu², GUO Fei¹

1. State Key Laboratory of Optical Fibre and Cable Manufacture Technology, Yangtze Optical Fibre and Cable Joint Stock Limited Company, Wuhan 430073, China;
2. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
3. State Key Laboratory of Refractors and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China

Abstract: MXene, a new family of two-dimensional transition metal carbides, nitrides, possesses the properties of intrinsic nano-layered structure, easily tunable specific surface area, excellent hydrophilic properties, high electrical conductivity and good mechanical properties. Thus, it was potential to be employed in rechargeable batteries, supercapacitors, optical (electric) catalysts, transparent conductive films, electromagnetic interference shielding and sensors, as well as crude oil and heavy metals adsorbents. Recently, MXene and its composites fabricated by intercalation confinement engineering is a research hotspot in advanced functional materials. In the present paper, we reviewed the synthesis of MXene and its composites by intercalation confinement engineering, and compared their advantages and disadvantages with the different intercalation approaches. Finally, the development of MXene-based composites was also put forward. We think that the stability of MXene-based materials is the key point, which is very important in its applications. With the rapid development of artificial intelligence and machine learning technology applications in materials discoveries, the stability of MXene will be improved, more MXenes and its composites with good stability will be designed and synthesized.

收稿日期: 2018-11-05

基金项目: 国家自然科学基金(11604249); 教育部霍英东青年教师基金(161008); 湖北省重点研发计划(2017CFB673); 长飞光纤光缆制备技术国家重点实验室开放基金(SKLD1602); 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室开放基金(G201605)

作者简介: 李 能, 博士, 研究员。E-mail: lineng@whut.edu.cn

引文格式: 李能, 史祖皓, 陈星竹, 等. 插层限域工程制备 MXene 基复合材料的研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(1): 46-54.

Keywords: two-dimensional materials; MXene; intercalation limited engineering; composites; energy conversion materials

在众多纳米结构材料中,二维材料因其具有独特和优异的性能,如:大的比表面积、能隙可调 and 优异的柔性,使得其在新一代智能电子、光电子和能量转换材料等领域引起了极大的关注^[1-3]。自2004年发现石墨烯以来,二维材料不断被发掘和壮大形成了一个繁荣的大家族。目前,人们已经通过不同的合成方法制备了许多不同体系的二维纳米材料,包括二维过渡金属硫族化合物^[4]、六方氮化硼^[5]、类石墨相氮化碳^[6]、层状双金属氢氧化物^[7]、硅烯^[8]及黑磷等。这些二维材料与石墨烯有许多相似点但在结构和组成上又有所区别,因此极大地丰富了二维材料的物理和化学性质。

在庞大的二维材料家族里,按照结构可以将其分为两大类:层状材料和非层状材料。对于层状材料而言,每一层中的原子之间有着共价键或者离子键等强相互作用,而层与层之间则通过范德瓦尔斯力或者氢键等弱相互作用链接形成块状晶体。因此人们往往可以采取机械力、离子插入辅助液体或选择性刻蚀液体剥离^[9]等方法来剥离形成二维片层。

2011年,一种二维材料家族的新成员——过渡金属碳/氮化物 MXene 被 Gogots 团队合成出

来^[10]。如图1(a)所示,他们采用氢氟酸(hydrofluoric acid, HF)刻蚀三元层状过渡金属陶瓷相 MAX (M 代表过渡金属元素, A 是第ⅢA、第ⅣA 主族元素, X 是 C、N 或 CN)的方法将其中的 A 相刻蚀出来,并通过超声剥离得到二维的 MXene ($M_{n+1}X_n$, $n=1-3$),如图1(b)所示^[11]。最先被合成出来的是 Ti_3C_2 -MXene,很快就有各种 MXene 材料被实验合成出来,至今为止已合成 19 种不同的 MXene,如图1(c)蓝色部分所示;同时,也有很多 MXene 材料通过计算机模拟被报导,如图1(c)灰色部分所示^[12]。MXene 材料其表面有大量悬挂键,使溶液中的 O、OH、F 等官能团极易附着在材料表面,形成 $M_{n+1}X_nT_x$ (T 代表材料表面的官能团)体系复合材料。尽管 MXene 已通过化学刻蚀的方法将 A 相剥离掉,层间范德瓦尔斯力被大大削弱,但由于其层与层之间堆垛排布较紧密,限制了其在催化和储能方面的广泛应用。

对于 MXene 这类新型的二维材料,其除了拥有所有其他二维材料具有的优异的结构和物化特性外, MXene 同时还具有其众多的独特的性质^[13]: MXene 表面含有大量 OH 和 O 官能团,具有亲水性的同时易与其他表面建立相互作用;具有导电性;

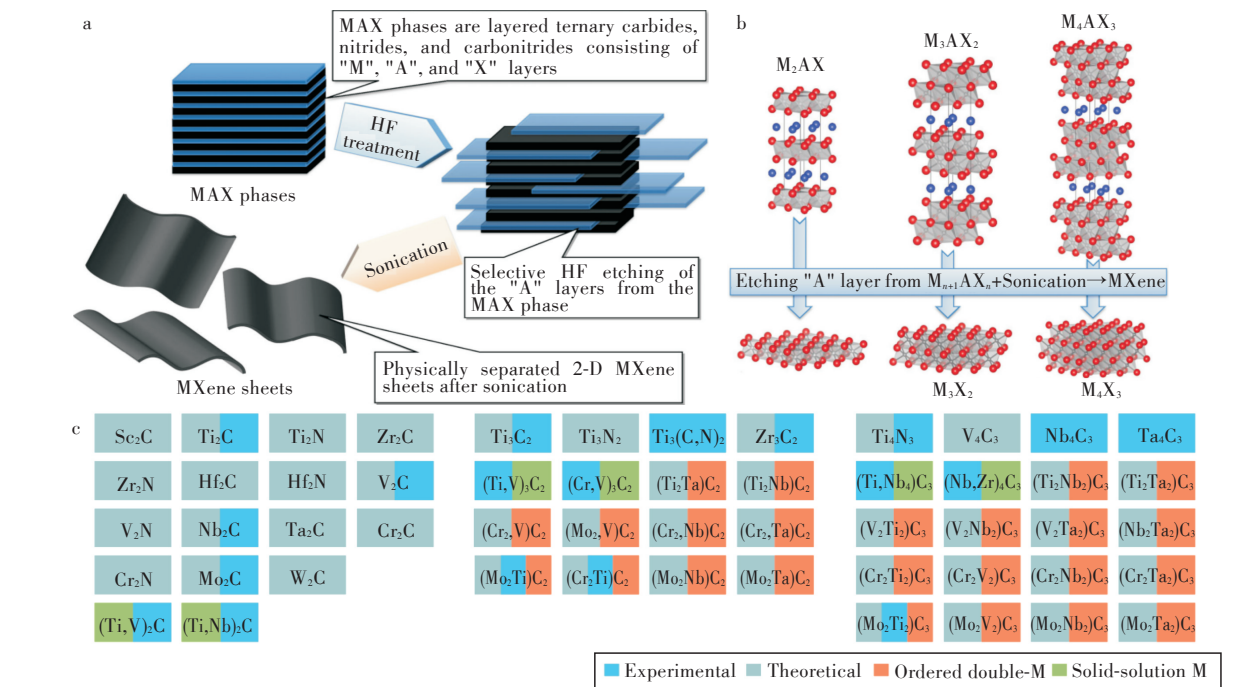


图1 (a)氢氟酸MAX相制备二维MXene的示意图,(b) $M_{n+1}AX_n$ 和 $M_{n+1}X_n$ ($n=1-3$)结构图^[11], (c)二维MXene材料(蓝色代表实验上合成出来的,灰色代表理论研究报导过的,红色和绿色分别代表有序型双金属MXene和固溶型双金属MXene)^[12]

Fig. 1 (a) Schematic diagram of two-dimensional MXene prepared by hydrofluoric acid MAX phase, (b) structure diagram of $M_{n+1}AX_n$ and $M_{n+1}X_n$ ($n=1-3$)^[11], (c) two-dimensional MXenes (blue represents synthesized experimentally, grey represents theoretical studies reported, red and green represent ordered bimetallic MXene and solid-soluble bimetallic MXene, respectively)^[12]

表面暴露的金属位点使得 MXene 可能比碳基材料具有更强的吸附和活化性质;通过调节组分和表面官能团可以调节其电子结构。本文主要介绍利用插层限域工程改性和制备 MXene 基复合材料的研究进展,希望可以为制备 MXene 基能源转换用复合材料提供新的思路。

1 MXene 的刻蚀与剥离

自 2011 年 Gogotsi 团队第一次使用 HF 刻蚀 MAX 相材料制备出二维材料 MXene 以来,已经有越来越多的合成 MXene 的方法被逐渐报导出来。实验室制备二维材料 MXene 可以分为刻蚀和剥离两个过程。HF 刻蚀 MAX 是最先也是应用最广的合成 MXene 方法。继 HF 刻蚀后,同时还有两种主流的原位酸刻蚀法,分别是 LiF+HCl 刻蚀及 NH₄HF₂ 刻蚀^[14-17]。如在 2014 年, Halim 等^[17]提出使用 NH₄HF₂ 来代替有危险性的 HF,刻蚀外延生长的 Ti₃AlC₂ 制备透明导电 Ti₃C₂ 薄膜。NH₄HF₂ 是一种温和的刻蚀剂,降低了实验操作的危险性,而且刻蚀的同时伴随着 NH₄⁺ 的插层,加快了剥离单片的速率。随后,一种新的刻蚀剂 LiF+HCl,被 Ghidui 等^[14]报道,该方法更安全,获得的层间距更大。这两种刻蚀方式会分别导致有 Li⁺ 和 NH₄⁺ 残留在层间,从而增大 MXene 层间距离,然而也需要花费更多的时间才能完成反应。

实验室利用刻蚀方法制备的 MXene 是层状材料,需要利用插层剥离方法将层状 MXene 剥离为二维 MXene 片。其中,插层工程可以有效地扩大层状材料的层间距,弱化层间相互作用力,因此,插层工程是剥离反应的关键。一般来说,插层和剥离的过程通常需要以下步骤^[9]:1)选择合适的 MXene 和插层物质的溶剂;2)适当的搅拌使插层物质进入层间;3)针对片层厚度和尺寸的要求选择是否使用超声;4)离心分离剥离的片层(上层胶状液体)和未经过剥离的多层材料(下层沉淀);5)真空过滤上层胶体溶液,得到的沉积物则为二维 MXene 片,其中超声过程的选择也很大程度地取决于刻蚀方法(如图 2 所示)^[18]。虽然超声可以促进 MXene 片层的分离,但是长时间和大功率的超声也会造成材料结构的损伤和破坏,导致尺寸变小及缺陷增多等问题。实验证明用 HF 刻蚀所得的样品经过离心后所得的上层胶状液体颜色更深、浓度更高。图 2 给出了常用的插层物质,并对其适用性进行了总结。

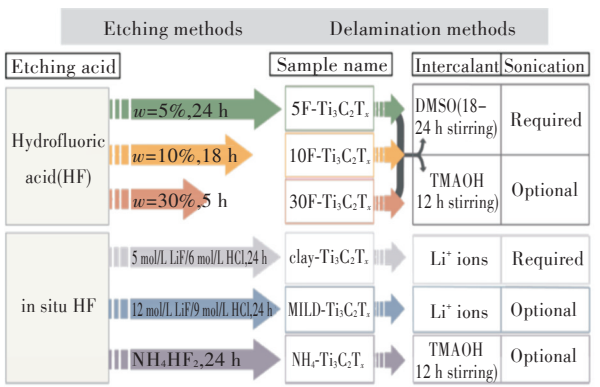


图 2 MXene Ti₃C₂T_x 的常见刻蚀与剥离方式^[18]
Fig. 2 General map for Ti₃C₂T_x synthesis from Ti₃AlC₂ discussed in this paper^[18]

1.1 二甲基亚砷

Mashtalir 等^[19]比较了多种有机化合物对 Ti₃C₂T_x 的插层和剥离作用。水合肼(N₂H₄·H₂O)可以导致 MXene 的 c 轴的晶胞参数(c-LPs)由 19.5×10⁻¹⁰ m 扩大到 25.5×10⁻¹⁰ m,分子动力学模拟理论研究表明 c-LPs 在 24.9×10⁻¹⁰~25.3×10⁻¹⁰ m 之间,该结果也与实验吻合较好[图 3(a)]。随后研究人员还测试了包括噻吩、乙醇、丙酮、四氢呋喃、甲醛、氯仿、甲苯、己烷、尿素、二甲基甲酰胺(dimethyl formamide, DMF)及二甲基亚砷(dimethyl sulfoxide, DMSO)在内的有机物对 MXene 剥离的效果。结果表明,仅有 DMSO 和尿素可以导致 MXene 的 c-LPs 扩大。同时, DMSO 插层 MXene 具有吸湿性,当存储在空气中时,随着时间的推移,空气中的水共插层进入 MXene 夹层导致 MXene 的 c-LPs 进一步扩大。此外, DMSO 还是能使 MXene 均匀分散的最佳有机溶剂之一^[20]。需要注意的是, DMSO 一般只能用于剥离 HF 刻蚀的 MXene。

1.2 四甲基氢氧化铵

四烷基铵化合物,如四丁基氢氧化铵(tetrabutyl ammonium hydroxide, TBAOH)和四甲基氢氧化铵(tetramethyl ammonium hydroxide, TMAOH)被用于插层剥离 MXene^[21]。其原理是通过质子(H⁺)和四烷基铵离子(TMA⁺或 TBA⁺)之间的离子交换导致层间膨胀,并在人工摇晃下实现剥离。TBAOH 已经被证实可以剥离除 Ti₃C₂之外的 Ti₃CN、Mo₂C、V₂C 和 Nb₂C 等 MXene 体系。TMAOH 可用于剥离 HF 刻蚀以及 NH₄HF 刻蚀所得的 Ti₃C₂ 样品。

1.3 锂离子

研究表明用 LiF+HCl 刻蚀液来刻蚀 MXene,溶

液中的 Li^+ 会顺势进入层间导致 MXene 的剥离。 Li^+ 浓度和 HCl 提供的质子对产物的性质起决定性因素, LiF 和 HCl 浓度较低时所得的产物 $\text{clay-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 需要进行超声, 而 $\text{MILD-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 则仅需要靠人工摇晃来实现剥离(图 2)^[14-15]。如图 3(b)

和图 3(c)所示, 同样在手工摇晃的作用下, 与 HF 刻蚀 TMAOH 剥离的 MXene 相比, 采用 MILD 方法刻蚀剥离的 MXene 片层具有更大的尺寸与更加清晰平整的轮廓。这意味着有机物 TMAOH 的插层容易破坏片层, 引入更多的缺陷。

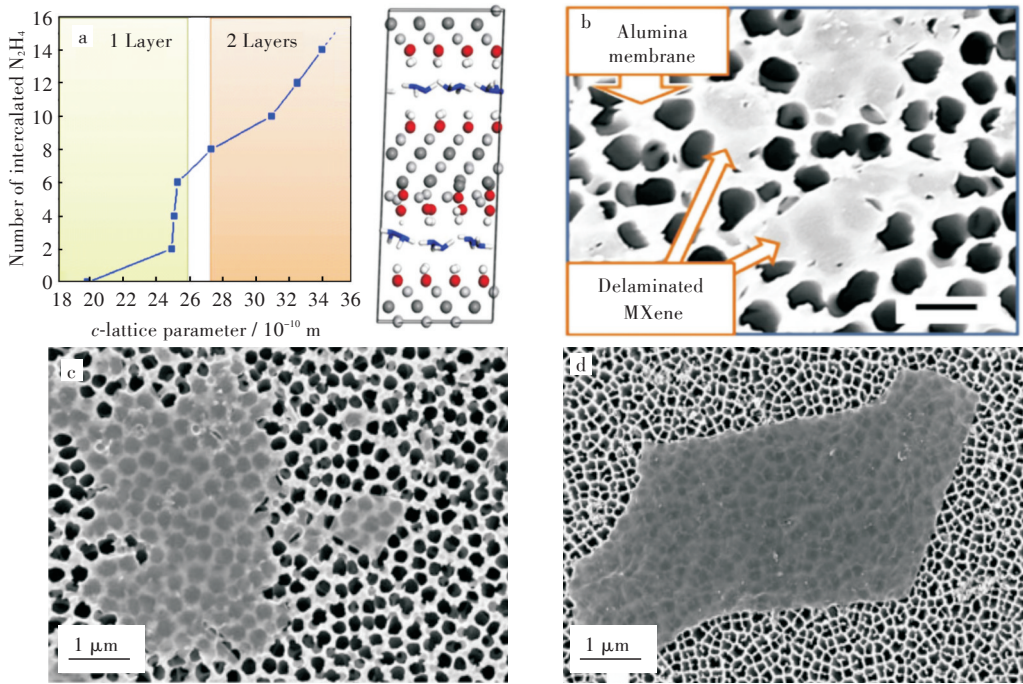


图3 (a)分子动力学模拟的 N_2H_4 插层 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ ^[19], (b)DMSO 剥离^[19]、(c)TMAOH 剥离和 (d)MILD 法刻蚀剥离得到的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 SEM 图^[21]

Fig. 3 (a) N_2H_4 intercalation $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ by molecular dynamics simulation^[19], SEM images of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ obtained by etching and stripping by (b) DMSO method^[19], (c) TMAOH method and (d) MILD method^[21]

2 插层工程合成 MXene 基复合材料

随着人们对材料的要求不断提升,单一材料往往不足以满足反应的需求。因此通过不同材料的复合,往往可以起到“ $1 + 1 > 2$ ”的效果,特别是在复合材料界面处电子结构,会发生明显变化。可控调整复合材料界面结构可以大大提升材料的物理化学性质。离子、分子插层工程除了可以促进层状材料有效剥离外,插层限域反应还有另一广阔的应用前景:利用插层反应合成复合材料。插层限域工程可以有效调控层状材料的堆垛及其表面积,这将为界面反应提供有利保障。目前利用插层限域工程合成的 MXene 基复合材料主要有以下几类。

2.1 离子插层合成 MXene 基复合材料

前文介绍了锂离子插层促进剥离的原理。为探究阳离子插层对材料做为能源储存元件(如电池、电容器)的影响,有研究者通过浸渍法将刻蚀好的 MXene 放入锂、钠、钾、镁、铝和铵根离子溶液

电解质中形成离子插层复合物[图 4(a)]^[3]。大多数情况下离子都能自发地进入 MXene 层间。研究表明,插层阳离子可以导致 c 轴晶胞参数增大,明显提高 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极的容量。同时溶液的酸碱性(pH 值)也会影响离子插层行为:在碱性溶液(如 KOH 、 NaOH 和 LiOH 等碱性溶液)中 MXene 层间插入的离子较多;在中性溶液(如 Na 、 K 、 Mg 的硫酸盐溶液)中插层离子则较少;在酸性溶液中,如在醋酸和硫酸中, MXene 的 c 轴基本不发生膨胀^[3]。这项工作开拓了利用离子插层工程合成 MXene 基复合材料用能源转换材料的新领域。

2.2 聚合物插层合成 MXene 基复合材料

MXene 具有较大的理论机械强度(模拟计算预测 MXene 平面的弹性模量可达 500 GPa 以上),这说明它可以用做聚合物增强材料;同时它具有本征导电能力和活性较强的亲水表面,这也使它可做为多种聚合物的填充材料。近几年,越来越多的 MXene/聚合物复合材料被陆续报导,其中插层聚合物包括聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)^[22]、

聚吡咯 (polypyrrole, PPy)^[23]、超高分子量聚乙烯 (ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE)^[24]、类石墨氮化碳^[25]和聚二甲硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS)等^[26],这些聚合物插层合成 MXene 基复合材料被广泛应用于增强机械性能、热力学、电化学以及耐磨性能等功能材料领域。这其中能在 MXene 保持层状结构的情况下进行插层反应的只有 PVA 和 PPy 两种^[22-23]。

PVA 和 聚 二 烯 丙 基 二 甲 基 氯 化 铵 (polydimethyl diallyl ammonium chloride, PDDA)均可插入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层间[图 4(b)]防止 MXene 堆垛^[22]。如图 4(c)和图 4(d)所示,PVA 在 MXene 层间分布均匀,其中 PVA 和 MXene 用量的比例决定了 MXene 层间距离的大小^[22];同时 PVA 还可以明显提高复

合材料力学性能,其电化学性质也几乎不受影响;近几年,据报道另一种体系 PPy/MXene 复合材料可以起到提高电化学容量的作用,同时能在 25 000 次循环后保持其电容的 92%。与之前的原理不同的是,PPy/MXene 并不是将聚合后的 PPy 插入到 MXene 层间,而是通过将吡咯单体与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 胶体溶液混合后,在 MXene 层间原位聚合形成 PPy[图 4(e)],属于插层聚合反应^[23]。由于 MXene 具有酸性性质,所以此过程无需加入氧化剂来引发。与一些电化学惰性的聚合物相比,这种具有氧化还原活性的聚合物可以从本质上提高材料的电化学性能。

2.3 无机非金属插层合成 MXene 基复合材料

除了聚合物/MXene 复合材料外,无机非金属

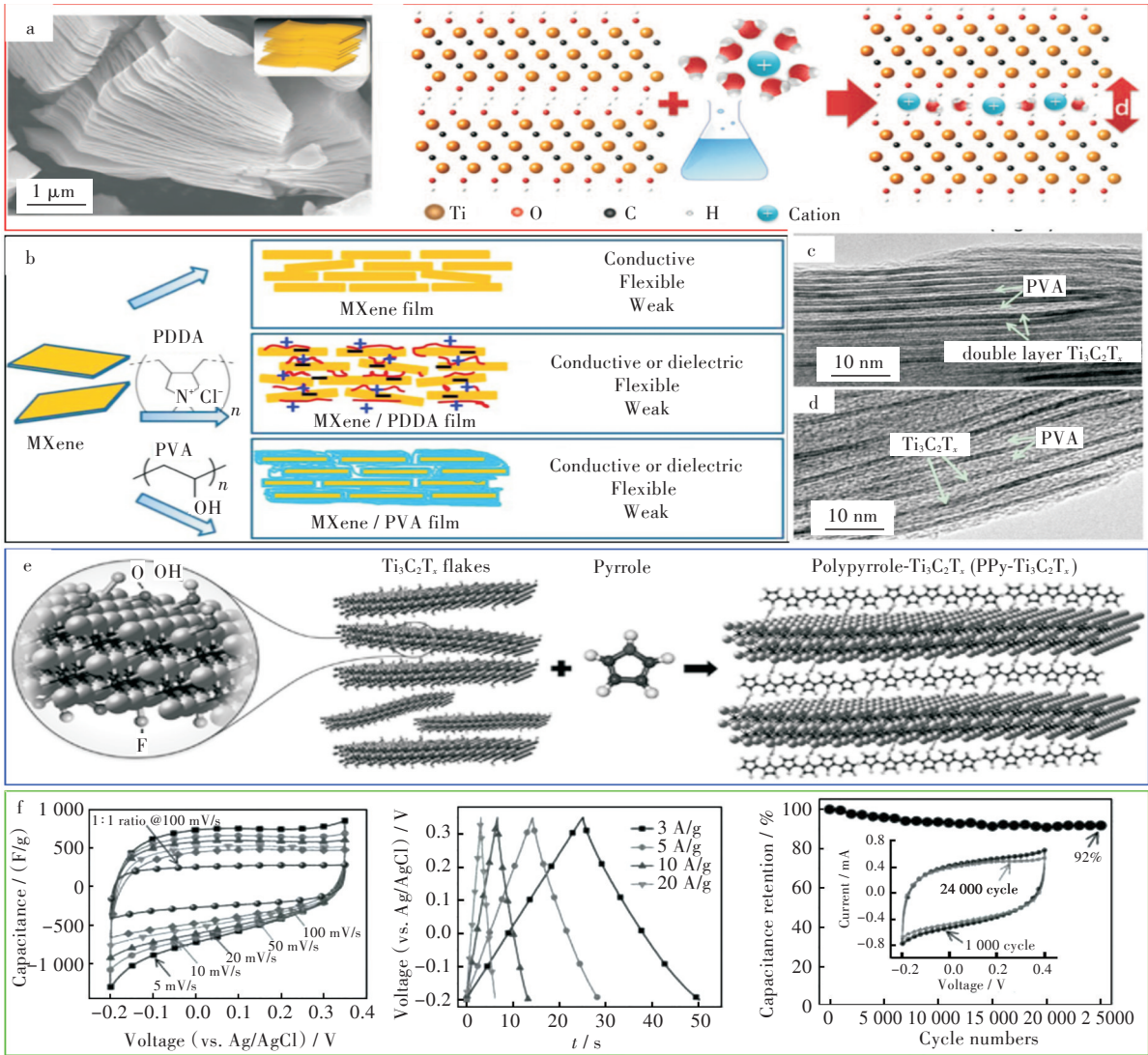


图 4 (a)阳离子插层 MXene^[3], (b)PDDA 和 PVA 聚合物插层 MXene^[22], (c)90% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PVA 和 (d)40% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PVA 的 HRTEM 图^[22], (e)PPy/MXene 插层聚合复合材料^[24], (f) PPy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料电化学性能表征^[23]

Fig. 4 (a) Cation intercalated MXene^[3], (b) PDDA and PVA polymer intercalated MXene^[22], (c) HRTEM image of 90% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PVA, (d) HRTEM image of 40% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PVA, (e) PPy/MXene intercalated polymeric composites^[24], (f) electrochemical characterization of PPy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composites^[23]

材料/MXene的复合材料也被广泛用于制备电池、电容器电极等器件。其中碳基材料/MXene复合材料研究较多的有碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)/MXene复合材料[图5(a)]和还原氧化石墨烯(reduce graphene oxide, rGO)/MXene复合材料[图5(b)]^[27-28],从形貌上来讲,MXene和CNTs及rGO均可形成类似三明治型的夹层结构,然而这并不是通过插层反应完成的。因为由于MXene材料表面覆盖有O、F、OH等官能团而带负电,通过超声剥离和带正电的CNTs和rGO在静电力作用下均匀混合,于是自组装形成了三明治结构的夹层材料[图5(c)]^[28]。MXene也可被做成S的载体用于Li-S电池的阳极材料[图5(e)]^[29]。如图5(d)所示,熔融态的硫在通过扩散进入MXene层间形成S/Ti₃C₂T_x复合材料,再加入炭黑与有机物混合干燥,即可以做为电极材料。近期的理论模拟结果表明Ti—S键和作用及硫代硫酸盐/连多硫酸盐转化是捕获多硫化物的关键,对S起到一定程度的稳固作用,因此大大提高了其循环特性。

2.4 金属氧/硫化物插层 MXene 基复合材料

金属氧(硫)化物/MXene复合材料种类繁多,如Ti₃C₂T_x/LDH^[30]、Sb₂O₃/Ti₃C₂T_x^[31]、Ti₃C₂T_x/Co₃O₄^[32]、SnO₂/Ti₃C₂T_x^[33]、Ti₃C₂T_x/CdS和MoS₂/Ti₃C₂T_x等^[34-35]。

其形貌多种多样,有独立二维材料混合的2D/2D结构、也有纳米粒吸附在二维材料的0D/2D结构及插层结构等。MoS₂/Ti₃C₂T_x插层复合材料是通过将四水合钼酸铵、硫脲、草酸等前驱体和Ti₃C₂T_x混合后水热合成的,这种原位生成的MoS₂可以稳定的附着在Ti₃C₂T_x片层中,形成独特的插层结构[图6(a)]^[35]。MXene的存在既可以阻止MoS₂纳米片的自身聚合,又可以为电子的传输提供有效通道。水热法制备复合材料操作简单,原位生成也为MoS₂插入层间提供方便。然而值得注意的是水热法会导致Ti₃C₂T_x(尤其是表面的Ti)的氧化和分解,有文献表明在150℃下,Ti₃C₂T_x表面的Ti基本上会完全脱离。Ahmed等^[33]比较了水热法、溅射法、原子层沉积法(atomic layer deposition, ALD)合成SnO₂/Ti₃C₂T_x的效果,如图6(b)所示,水热法生成的SnO₂/Ti₃C₂T_x表面缺陷严重;溅射法生成的复合材料SnO₂仅仅覆盖在Ti₃C₂T_x的外表面,内部基本没有;ALD法形成的SnO₂稳定均一地存在于Ti₃C₂T_x的表面和层间。结果显示,得益于SnO₂电化学活性和MXene结构稳定性的共同作用,原子层沉积法制备的SnO₂/Ti₃C₂T_x表现出较高的比容量。

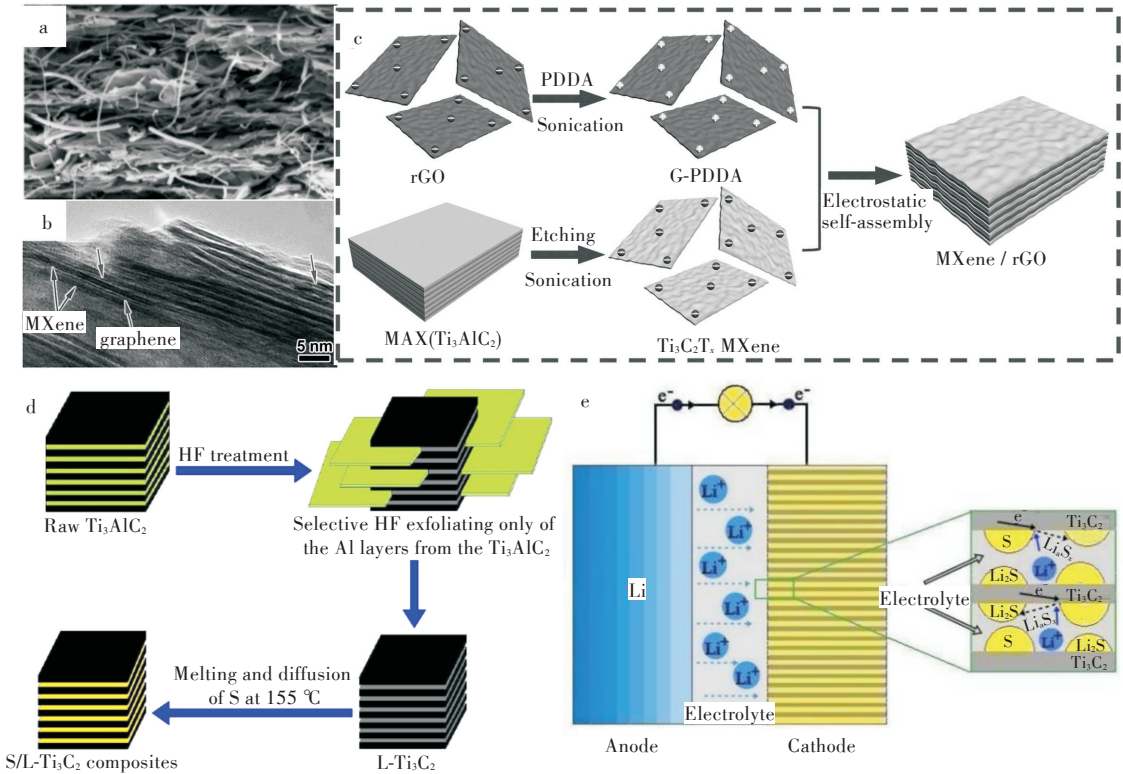


图5 (a) Ti₃C₂T_x/CNT的SEM图^[27], (b) Ti₃C₂T_x/rGO的TEM图^[28], (c) Ti₃C₂T_x/rGO的合成^[28], (d) S/Ti₃C₂T_x的合成, (e) S/Ti₃C₂T_x作为Li-S电池电极工作原理^[29]

Fig. 5 (a) SEM image of Ti₃C₂T_x/CNT^[27], (b) TEM image of Ti₃C₂T_x/rGO^[28], (c) synthesis of Ti₃C₂T_x/rGO^[28], (d) sythesis of S/Ti₃C₂T_x, (e) principle of S/Ti₃C₂T_x as the electrode of Li-S battery^[29]

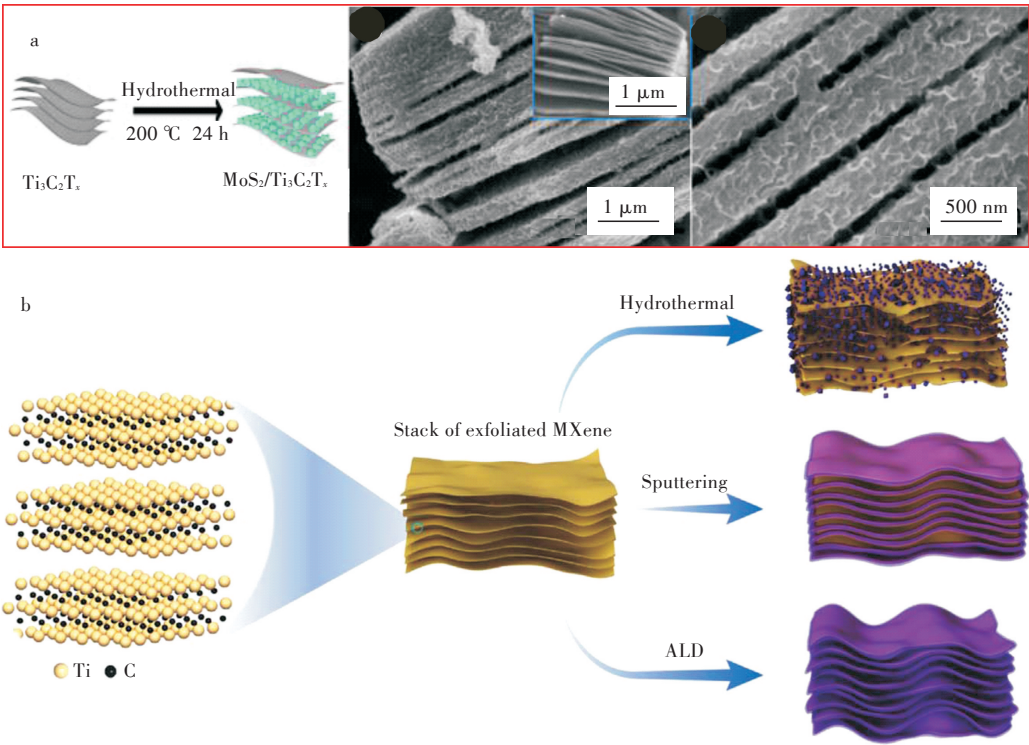


图 6 (a) MoS₂/Ti₃C₂T_x水热合成及 MoS₂/Ti₃C₂T_x的 SEM 图^[35],
(b)水热法、溅射法、原子层沉积法(ALD)合成 SnO₂/Ti₃C₂T_x^[33]

Fig. 6 (a) Hydrothermal synthesis of MoS₂/Ti₃C₂T_x and SEM images of MoS₂/Ti₃C₂T_x^[35], (b) synthesis of SnO₂/Ti₃C₂T_x by hydrothermal method, sputtering method and atomic layer deposition (ALD) method^[33]

3 结论与展望

新型二维材料 MXene 因其独特的结构及出色的导电能力,吸引了很多理论和实验领域的研究者去探索它的物化性质及其应用。近几年,二维材料 MXene 研究领域发展迅速,无论从制备工艺还是应用开发方面都有了全新的进展。在制备上,从最先开始的利用 HF 刻蚀、超声剥离到现在的原位合成 MXene、插层辅助剥离以及 ALD 合成 MXene;在应用研究领域,也从最开始研究最多的锂离子电池、超级电容器到如今气体传感、光(电)催化和环境污染治理等诸多领域。

本文总结了近几年利用插层反应促进 MXene 剥离和以 MXene 为主体插层合成 MXene 基复合材料的研究进展。MXene 作为新型二维明星材料,必定还会持续获得更加广泛的关注和更加深入的研究。通过本文的总结,我们对于合成 MXene 基复合材料给出了一些建议,希望可以给研究 MXene 的合成及其复合材料的科研工作者一点启发:

1) Ti₃C₂T_x 作为第一个被合成出来的 MXene 材料,一直以来都备受关注。然而 MXene 是一个大家族,截至目前已经合成出来的 MXene 材料有 19

种之多,而且更多的 MXene 材料还在不断被合成出来。为了加速更多性能更好的 MXene 的创制,可以探讨利用当前快速发展的机器学习和人工智能技术应用到 MXene 材料的设计中,这必将是一个全新的、有吸引力的科研方向。

2) MXene 材料的稳定性问题:目前实验室合成的 MXene 材料,表面容易被钝化;且在水热环境下表面的 Ti 原子很容易脱离形成缺陷。而当前的 MXene 基复合材料的合成工艺大多采用一步水热法合成,这无疑会对 MXene 的结构和性能造成不可逆转的损伤。针对这一现象,研究人员也提出了一些解决办法,如利用原子层沉积法^[36]和静电法等颠覆性方法来合成 MXene 材料。同时我们希望能有更多更好的合成 MXene 复合材料的方法被报导出来。

3) 不同维度的材料复合往往可以产生意想不到的结果。MXene 独特的二维结构可以给化学反应提供良好的环境,例如 MXene 与量子点这种零维材料复合,可带来某些性质的突破。因此 MXene 与量子点材料的复合可能是未来值得关注的研究方向。

参考文献

[1] XU Y H, WANG X X, ZHANG W L, et al. Recent progress in two-dimensional inorganic quantum dots[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(2): 586–625.

[2] LI N, CHEN X Z, ONG W J, et al. Understanding of electrochemical mechanisms for CO₂ capture and conversion into hydrocarbon fuels in transition-metal carbides (MXenes) [J]. ACS Nano, 2017, 11 (11) : 10825–10833.

[3] LUKATSKAYA M R, MASHTALIR O, REN C E, et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide [J]. Science, 2013, 341(6153):1502–1505.

[4] KORMÁNYOS A, ZÓLYOMI V, DRUMMOND N D, et al. Spin-orbit coupling, quantum dots, and qubits in monolayer transition metal dichalcogenides [J]. Physical Review X, 2014, 4 (1) : 011034(1)–011034(16).

[5] BONACCORSO F, COLOMBO L , YU G, et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage[J]. Science, 2015, 347(6217): 1246501(1)–1246501(9).

[6] ONG W J, TAN L L, NG Y H, et al. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) -based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability? [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(12):7159–7329.

[7] LONG X, WANG Z L, XIAO S, et al. Transition metal based layered double hydroxides tailored for energy conversion and storage [J]. Materials Today, 2016, 19 (4): 213–226.

[8] ZHAO J J, LIU H S, YU Z M, et al. Rise of silicene: a competitive 2D material [J]. Progress in Materials Science, 2016, 83:24–151.

[9] TAN C L, CAO X H, WU X J, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials [J]. Chemical Reviews, 2017, 117(9): 6225–6331.

[10] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂ [J]. Advanced Materials, 2011, 23 (37) : 4248–4253.

[11] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, et al. 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials [J]. Advanced Materials, 2014, 26(7): 992–1005.

[12] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage [J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2 (2) : 16098(1)–16098(20).

[13] XIONG D B, LI X F, BAI Z M, et al. Recent advances in layered Ti₃C₂T_x MXene for electrochemical energy storage [J]. Small, 2018, 14 (17) : 1703419 (1) – 1703419(29).

[14] 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.

[15] LIPATOV A, ALHABEB M, LUKATSKAYA M R, et al. Effect of synthesis on quality, electronic properties and environmental stability of individual monolayer Ti₃C₂ MXene flakes [J]. Advanced Electronic Materials, 2016, 2 (12) : 1600255 (1) – 1600255(9).

[16] 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.

[17] HALIM J, LUKATSKAYA M R, COOK K M, et al. Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(7): 2374–2381.

[18] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, et al. Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide (Ti₃C₂T_x MXene) [J]. Chemistry of Materials, 2017, 29 (18) : 7633–7644.

[19] MASHTALIR O, NAGUIB M, MOCHALIN V N, et al. Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides [J]. Nature Communications, 2013, 4: 1716(1)–1716(7).

[20] MALESKI K, MOCHALIN V N, GOGOTSI Y. Dispersions of two-dimensional titanium carbide MXene in organic solvents[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(4): 1632–1640.

[21] NAGUIB M, UNOCIC R R, ARMSTRONG B L, et al. Large-scale delamination of multi-layers transition metal carbides and carbonitrides "MXenes" [J]. Dalton Transactions, 2015, 44(20): 9353–9358.

[22] 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(47): 16676–16681.

[23] BOOTA M, ANASORI B, VOIGT C, et al. Pseudo-capacitive electrodes produced by oxidant-free polymerization of pyrrole between the layers of 2D titanium carbide (MXene) [J]. Advanced Materials, 2016, 28 (7): 1517–1522.

[24] ZHANG H, WANG L B, CHEN Q, et al. Preparation, mechanical and anti-friction performance of MXene/

- polymer composites [J]. *Materials & Design*, 2016, 92: 682–689.
- [25] SHAO M M, SHAO Y F, CHAI J W, et al. Synergistic effect of 2D Ti_3C_2 and g- C_3N_4 for efficient photocatalytic hydrogen production [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(32): 16748–16756.
- [26] WU X L, HAO L, ZHANG J K, et al. Polymer- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composite membranes to overcome the trade-off in solvent resistant nanofiltration for alcohol-based system [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 515: 175–188.
- [27] ZHAO M Q, REN C E, LING Z, et al. Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(2): 339–345.
- [28] YAN J, REN C E, MALESKI K, et al. Flexible MXene/graphene films for ultrafast supercapacitors with outstanding volumetric capacitance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(30): 1701264(1)–1701264(10).
- [29] ZHAO X Q, LIU M, CHEN Y, et al. Fabrication of layered Ti_3C_2 with an accordion-like structure as a potential cathode material for high performance lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(15): 7870–7876.
- [30] WANG Y, DOU H, WANG J, et al. Three-dimensional porous MXene/layered double hydroxide composite for high performance supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 327: 221–228.
- [31] GUO X Q, XIE X Q, CHOI S, et al. $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{MXene}$ ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) hybrid anode materials with enhanced performance for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(24): 12445–12452.
- [32] ZHAO M Q, TORELLI M, REN C E, et al. 2D titanium carbide and transition metal oxides hybrid electrodes for Li-ion storage [J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 603–613.
- [33] AHMED B, ANJUM D H, GOGOTSI Y, et al. Atomic layer deposition of SnO_2 on MXene for Li-ion battery anodes [J]. *Nano Energy*, 2017, 34: 249–256.
- [34] RAN J R, GAO G P, LI F T, et al. Ti_3C_2 MXene co-catalyst on metal sulfide photo-absorbers for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen production [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 13907(1)–13907(10).
- [35] WU Y T, NIE P, JIANG J M, et al. MoS_2 -nanosheet-decorated 2D titanium carbide (MXene) as high-performance anodes for sodium-ion batteries [J]. *Chem Electro Chem*, 2017, 4(6): 1560–1565.
- [36] AHMED B, ANJUM D H, GOGOTSI Y, et al. Atomic layer deposition of SnO_2 on MXene for Li-ion battery anodes [J]. *Nano Energy*, 2017, 34: 249–256.

本文编辑: 苗 变