

新型二维材料 MXene 的研究进展

张建峰, 曹惠杨, 王红兵

(河海大学 力学与材料学院, 南京 210098)

摘 要: MXene 是一种新型的二维过渡金属碳化物或碳氮化物, 具有类似石墨烯的二维结构, 其化学通式是 $M_{n+1}X_nT_z$, $n = 1, 2, 3$, 其中 M 为早期过渡金属元素, X 为碳或氮元素, T 为表面链接的 F^- 、 OH^- 、 O^{2-} 等活性官能团。通过化学液相法可以选择性蚀刻掉 MAX 相中的 A 元素得到相应的 MXene 相。现今较为成熟的制备方法是 HF 蚀刻法。对 MXene 的结构与性能进行的第一性原理计算表明, 其具有独特的二维层状结构、较大的比表面积及良好的导电性、稳定性、磁性能和力学性能, 已广泛应用于储能、催化、吸附等多处领域。本文综述了类石墨烯二维材料 MXene 的理论、制备和应用方面的研究进展, 并对现有挑战和未来发展提出了建议。随着研究的进一步深入, MXene 将被应用于更广泛的领域。

关 键 词: MXene; 化学液相蚀刻法; 第一性原理计算; 应用

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Research Progress of Novel Two-dimensional Material MXene

ZHANG Jian-Feng, CAO Hui-Yang, WANG Hong-Bing

(College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: MXene is a new family of two-dimensional transition metal carbides or carbonitrides with graphene-like 2D morphology. The chemical formula of MXene is $M_{n+1}X_nT_z$, where M is an early transition metal, X is C and/or N, T stands for surface-terminating functional groups like F^- , OH^- , O^{2-} , etc., and $n = 1, 2$, or 3. It can be achieved by selective etching of the A element from the MAX phases, and HF is an etchant mostly used. First-principles calculations about MXene have been performed to reveal the structure and properties. MXene has also been found to have a unique two-dimensional layered structure, large specific surface area and good electrical conductivity, stability, magnetic and mechanical properties, and thus it is promising in many fields, including energy storage, catalysis and adsorption. This article reviews the quite recent progress of MXene based on theoretical and experimental considerations, especially its structure, synthesis, and applications. Finally, the suggestions about existing challenges and future developments are proposed. MXene is expected to be used for more various applications with further extensive research.

Key words: MXene; chemical liquid phase etching method; the first-principles calculation; application

2004 年, Geim 和 Novoselov 等^[1]通过机械剥离的方法从石墨中成功剥离出仅由一层碳原子构成的

薄片, 即二维石墨烯结构, 打破了经典理论“热力学涨落不允许任何二维晶体在有限温度下存在”, 开

收稿日期: 2016-08-29; 收到修改稿日期: 2016-10-08

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20161506); 中央高校科研业务费(2013B34414, 2015B01914, 2016B45614); 高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室开放基金(SKL201401SIC)
Jiangsu Provincial Natural Science Foundation of China (BK20161506); Fundamental Research Funds for Central Universities(2013B34414, 2015B01914, 2016B45614); The Open Found From State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure(SKL201401SIC)

作者简介: 张建峰(1978—), 男, 教授. E-mail: jfzhang_sic@163.com

1. MXene 文献发表情况分析

图3是在Web of Science上以MXene*为搜索关键词, 核心合集为搜索范围得到的引文报告(截至2017年3月30日), (a)图和(b)图分别是MXene近些年出版的文献数和引文数, (c)图和(d)图则是对检索结果按机构、作者分类, 分别选取发表论文数量最多的十个机构、作者分析得到的柱状图。MXene材料自2011年发现以来, 研究热度越来越高, 发表的论文数呈现指数型增长趋势。截止到2017年3月30日, 发表论文已经达到306篇, 相关文献被引用总次数已经达到6168次。据统计, 截至2017年3月30日, Barsoum研究小组已发表相关论文75篇, 在MXene及其复合材料制备、柔性电极设计合成等方面取得了突破性进展。其中, 2012年发表文献[10]截至2017年3月30号已被引331次, 被归入化学领域中最优秀的1%之列。2014年发表文献[25]也被列入材料科学学术领域的优秀文章。相对而言, 国

内关于MXene的研究还不够深入。近年来, 河南理工大学^[26-27]、南开大学^[28]、燕山大学^[29]、北京大学^[30]、河海大学^[31-32]和中国科学院^[33-34]等高校和研究院所均针对MXene进行了一系列研究, 在理论及应用方面取得了一定进展。其中, 河南理工大学的周爱国已发表相关论文20篇(含合作发表论文)。燕山大学彭秋明等发表的文献[35]已成为高被引论文。此外, 笔者已成功制备出结构稳定的MXene, 并且进行了钠离子插层以增大层间距, 同时使用重氮盐溶液作为表面改性剂进行化学修饰, 证实了其优异的物化性质^[31-32]。

2 理论计算与模拟

目前关于MXene的理论研究主要基于第一性原理计算。理论研究的重点主要在于MXene结构参数的计算以及其结构参数与前驱体MAX相参数的比较, 并且预测了其化学键合特征、稳定性、电子性质、磁性能和力学性能等^[36-46]。

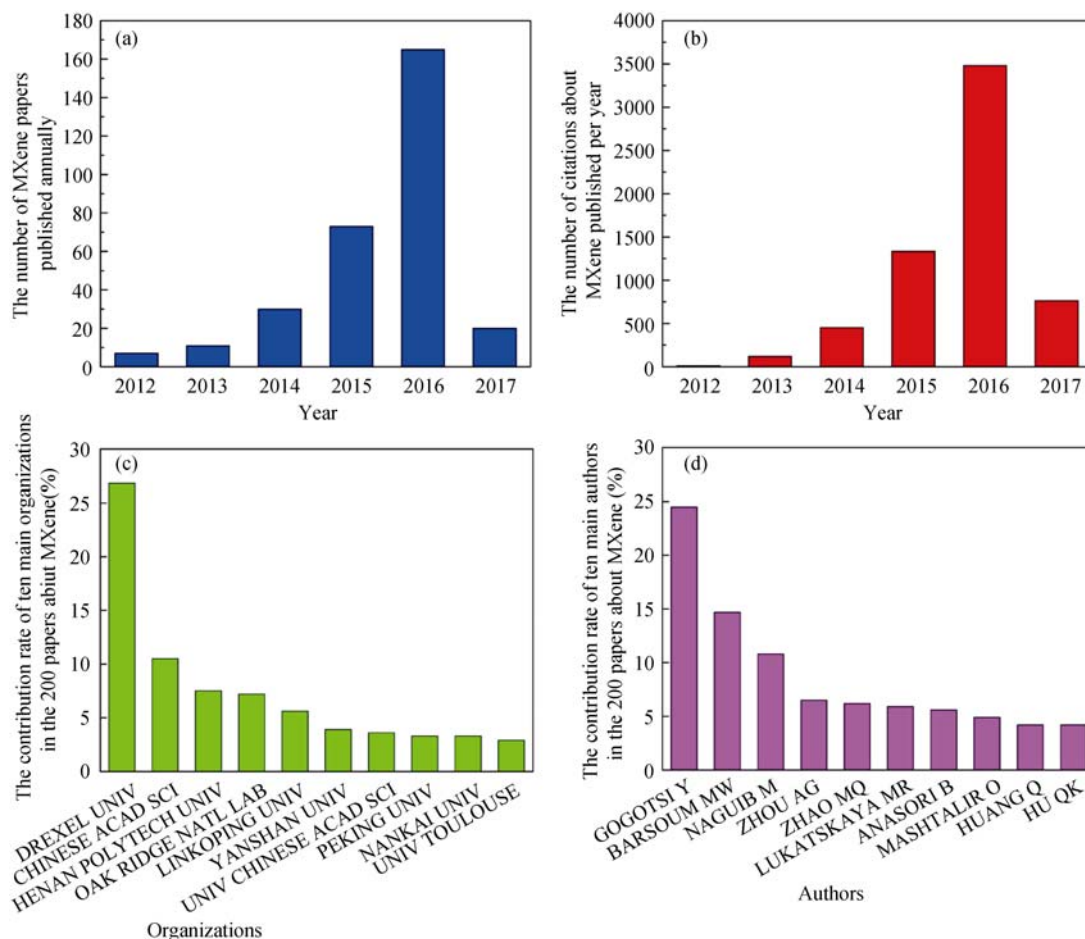


图3 MXene 的引文报告数据分析图

Fig. 3 Citation reports analysis of MXene

(a) The number of MXene papers published recently; (b) The number of citations about MXene published recently; (c) The contribution rate of ten main organizations in the 306 papers about MXene; (d) The contribution rate of ten main authors in the 306 papers about MXene

2.1 稳定性

Shein 等^[36]对 MXene 和 MAX 相分别建立了结构模型模拟, 通过基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理能带结构理论计算出 MXene 的晶格能为负值, 而晶格能是判断晶体稳定性的重要参数, 晶格能的负值越大晶体越稳定, 因而 MXene 是可以稳定存在的。MXene 的相对稳定性可依据结合能(E_{coh})来判断, 结合能是晶体中结合原子能力的一种度量, 即系统总能量与组成原子的总能量之差。如表 1 所示, Shein 等^[37]利用第一性原理计算了结合能, 发现随着 n 值的增大, $\text{Ti}_{n+1}\text{AlC}_n$ 结构中较强的 Ti-C 键相对于较弱的 Ti-Al 键数量增多, 结合能的绝对值将增大, 结构稳定性提高。此外, $\text{Ti}_{n+1}\text{N}_n$ 的结合能低于 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n$, 因此 M_{n+1}N_n 的稳定性差于 M_{n+1}C_n , Ivanovskii 等^[36-37, 40]利用第一性原理证明了这一观点。

2.2 电子性质

一般通过化学液相法得到的 MXene 相是不纯的, 表面裸露的 M 原子会结合 F^- 、 O^{2-} 、 OH^- 等配体。密度泛函理论表明, 纯粹的 MXene 相具有金属导电性, 而含有端基的 MXene 则表现出半导体性质, 并且官能团化的 MXene 的电子结构与端基的种类及其在二维平面上的定向排列有关^[47]。Khazaei 等^[47-49]利用第一性原理研究了官能团化 M_2C ($\text{M}=\text{Sc}$ 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta) 和 $\text{M}'_2\text{N}$ ($\text{M}'=\text{Ti}$ 、 Zr 、 Hf) 的表面电子结构和能带结构。图 4 是官能团化 MXenes、石墨烯、烷、BN、 MoS_2 的最低近自由电子态和费米能级(E_{f})的相对能量与功函数的关系图, 图中实线是真空能级的能量位置。其中, 只有带正电荷表面即含有端基 OH 的 MXene 的近自由电子态位于费米能级附近, 计算表明 OH 官能团产生的偶极矩有利于电子转移, 使得 MXene 具有半导体特性。此外, 还发现 Sc_2CF_2 、 $\text{Sc}_2\text{C}(\text{OH})_2$ 、 Sc_2CO_2 、 Ti_2CO_2 、 Zr_2CO_2 、 Hf_2CO_2

均为半导体, 它们的能带间隙为 0.25~2.0 eV, 并且在低温下具有明显的热电效应, 特别是温度为 100 K 时, Ti_2CO_2 具有很高的塞贝克系数($1140 \mu\text{V/K}$)^[49], 说明表面基团的存在会影响 MXene 的电子特性。

2.3 磁性能

理论预测纯粹的 MXene 具有一定的磁性, 而被活性官能团修饰的 MXene 的磁性会降低甚至消失。WU 等^[50]以密度泛函理论为研究基础, 系统地探讨了单层 Ti_3C_2 的磁性能, 预测其磁性来源于表面的 Ti1、Ti3 层, 而内部的 Ti2 层是没有磁性的。一旦两个 Ti 层与活性官能团形成饱和配体, 其磁性将消失。当只有一个 Ti 层饱和时, 改性的 Ti_3C_2 单层仍具有铁磁性。Lane 等^[51]通过第一性原理计算发现 $\text{Ta}_{n+1}\text{C}_n$ 表现出良好的长程磁有序, Cr_2CT_x 、 Cr_2NT_x 等 MXene 相也表现出较好的铁磁性。

2.4 力学性能

Murat 等^[52]利用广义梯度近似密度泛函理论对 Ti_2C 、 Ti_3C_2 、 Ti_4C_3 、 Ta_2C 、 Ta_3C_2 、 Ta_4C_3 等 MXene 相进行第一性原理计算时发现, 沿着 MXene 基准面拉伸时, 其弹性模量、弯曲强度显著高于相同厚度的多层石墨烯, 力学性能更好。Ling 等^[53]设计了一系列不同配比的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PVA}$ 复合层状结构材料, 通过实验验证了 Murat 的观点。表 2 列出了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PVA}$ 和 PVA 薄膜的一些力学性质, 表中 3.3 μm 厚纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜的抗拉强度为 (22 ± 2) MPa, 杨氏模量为 (3.52 ± 0.01) GPa, 可与氧化石墨烯和碳纳米管基的巴基纸相媲美^[54-55]。掺入 60% 聚乙烯醇 (PVA) 后, 材料强度高达 (91 ± 10) MPa, 是纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜强度的四倍, 也显著优于纯 PVA 薄膜。

此外, 理论计算预测含铈^[56]或含铟^[57]的 MAX 相更易于被 HF 剥蚀, 但是至今还没有成功制备出来, 还需进一步的实验验证。

表 1 $\text{Ti}_{n+1}\text{AlC}_n$ 、NB- $\text{Ti}_{n+1}\text{Al}_{0.5}\text{C}_n$ 、NB- $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n$ 、B1-TiC 的结合能 E_{coh} 及结合能差 ΔE_{coh} ^[37]
Table1 Cohesive energies (E_{coh}) and differences in E_{coh} (ΔE) for MAX $\text{Ti}_{n+1}\text{AlC}_n$ phases, $\text{Ti}_{n+1}\text{Al}_{0.5}\text{C}_n$ and $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n$ free-standing NBs uersus B1-TiC^[37]

System	$E_{\text{coh}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{coh}} / \text{eV}$
*TiC	7.49(7.16 ^a ; 9.14 ^b ; 9.28 ^c ; 7.20 ^d ; 7.30 ^e ; 7.31 ^f ; 7.45 ⁱ)	—
*Ti ₂ AlC	6.29(7.79 ^c)	1.20(1.49 ^c)
Ti ₂ Al _{0.5} C	6.28	1.21
Ti ₂ C	6.28	1.21
Ti ₃ AlC ₂	6.71(8.32 ^c ; 6.93 ^g ; 7.70 ^h ; 8.499 ^j)	0.78(0.96 ^c)
Ti ₃ Al _{0.5} C ₂	6.76	0.73
Ti ₃ C ₂	6.82	0.67

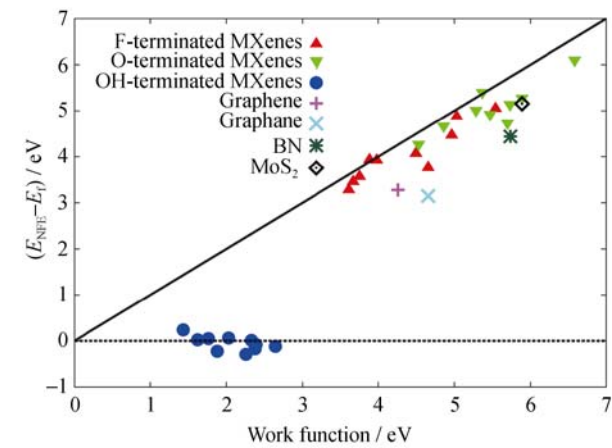


图4 官能团化 MXenes、石墨烯、烷、BN、MoS₂ 的最低近自由电子态和费米能级(E_F)的相对能量与功函数的关系图^[47]
Fig. 4 The relative energy position of the lowest NFE state for functionalized MXenes, as well as for graphene, graphane, BN, and MoS₂ layers with respect to the Fermi level (E_F) as a function of the work function^[47]

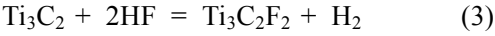
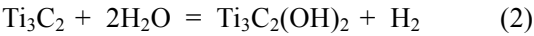
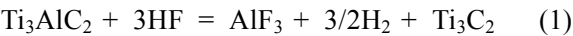
3 制备技术

MAX 相材料中 M-A 键相对于 M-X 键结合力较弱, 使得 A 层原子反应活性比较高, 层间易于滑移。尽管 M-A 键与 M-X 键相比结合力较弱, 但是其结合力还是较强的, 不能通过一般的机械剥离法

制备 MXenes 相。现阶段较成熟的制备技术是采用化学液相法蚀刻 MAX 制备 MXenes。

3.1 氢氟酸蚀刻法

一般通过 HF 溶液可以将 MAX 相剥离成相应的 MXenes。图 5 是 Ti₃AlC₂ 被 HF 腐蚀的过程示意图。HF 对 Ti₃AlC₂ 的蚀刻具有选择性, 会优先选择键能较弱的 Ti-Al 键, 从而由 Al 原子层连接的 Ti-C 层逐渐分离, 结构不断沿着 c 轴膨胀, 蚀刻方向平行于(0001)基面, 生成相应的 MXenes 相材料。同时 Al 原子层的剥离使得 Ti-C 层中的 Ti 元素裸露出来, 与溶液中富含的羟基、氟离子等官能团结合形成配合物。反应过程中可能发生的反应有^[9]:



在利用 HF 溶液腐蚀 MAX 相时, HF 浓度、反应时间、反应环境温度、MAX 相粒径等工艺参数都会影响 MXene 相的生成。表 3 是一些 MAX 相在不同工艺条件下被 HF 剥离成 MXene 相对应的晶格常数 c 值。HF 腐蚀后 c 值明显增大, 在一定程度上证明了 A 元素的成功剥离及层间距的增大。当 HF 浓度较低、反应时间太短或反应温度较低时, 不能完全蚀刻掉 A 层原子得到完善的 MXene 相; 反之,

表 2 Ti₃C₂T_x、Ti₃C₂T_x/PVA 和 PVA 薄膜物理性质^[53]
Table2 Physical properties of Ti₃C₂T_x, Ti₃C₂T_x/PVA and PVA films^[53]

MXene content/wt%	Thickness/ μm	Conductivity/($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)	Tensile strength/MPa	Young's modulus/GPa	Strain to failure/%
100	3.3	240238±3500	22±2	3.52±0.01	1.0±0.2
90	3.9	22433±1400	30±3	3.00±0.01	1.8±0.3
80	6.1	137±3	25±4	1.7±0.2	2.0±0.4
60	7.2	1.30±0.08	43±8	1.8±0.6	3.0±0.5
40	12.0	0.040±0.003	91±10	3.70±0.02	4.0±0.5
0	13.0	—	30±5	1.0±0.3	15.0±6.5

表 3 不同工艺条件下 HF 剥离 MAX 制备 MXene 的晶格参数 c 值
Table3 Process conditions and c -lattice parameters for MXene synthesis from MAX phases

MAX structure	MAX	MXene	Etching conduction			Particle size / μm	c -lattice parameter/nm		Ref.
			HF/%	Time/h	Temp. / $^{\circ}\text{C}$		MAX	MXene	
211	Ti ₂ AlC	Ti ₂ CT _x	10	10	25	<35	1.360	1.504	[10]
	Nb ₂ AlC	Nb ₂ CT _x	50	90	25	<38	1.388	2.234	[58]
	V ₂ AlC	V ₂ CT _x	40	168	25	<74	1.315	2.370	[59]
	TiNbAlC	TiNbCT _x	50	28	25	<35	1.379	1.488	[10]
312	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ C ₂ T _x	50	2	25	<35	1.842	2.051	[10-11]
	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ C ₂ T _x	40	20	25	—	1.862	2.089	[60]
	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ C ₂ T _x	49	24	60	—	1.830	1.990	[61]
	Ti ₃ AlCN	Ti ₃ CNT _x	30	18	25	<35	1.841	2.228	[10]
	(V _{0.5} Cr _{0.5}) ₂ AlC ₂	(V _{0.5} Cr _{0.5}) ₂ C ₂ T _x	50	69	25	<35	1.773	2.426	[10]
413	Ta ₄ AlC ₃	Ta ₄ C ₃ T _x	50	72	25	<35	2.408	3.034	[10]
	Nb ₄ AlC ₃	Nb ₄ C ₃ T _x	48-51	96	25	<38	2.242	3.059	[21]

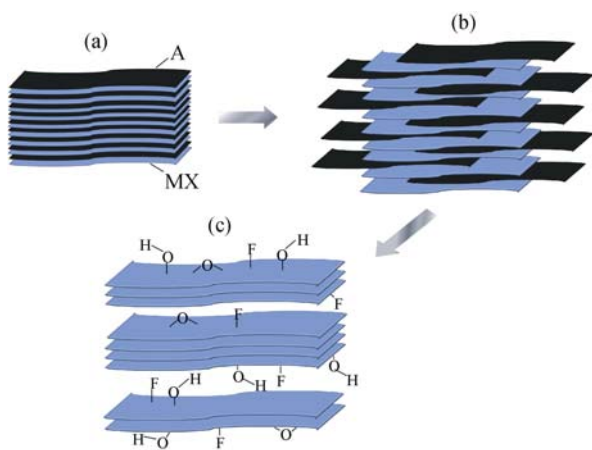


图 5 HF 剥离 Ti_3AlC_2 的过程示意图

Fig. 5 Schematic of the exfoliation process for Ti_3AlC_2

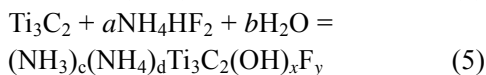
(a) Ti_3AlC_2 structure; (b) Selective etching of the A element from the MAX phases after reaction with HF; (c) surface-terminating functional groups

较强的腐蚀性则会破坏 MAX 相的基本结构, 甚至完全溶解掉 MAX 相。实验表明, 通过氢氟酸蚀刻法得到的 MXene 相表面含有羟基、氟离子等活性官能团, 端基的存在可能产生空间位阻导致 MXene 相的性能发生变化。并且实验中使用的 HF 溶液毒性较大、腐蚀性较强, 在实际操作时具有一定的危险性。因此, 寻找新的材料来替代 HF 溶液具有重大意义。

3.2 氢氟酸替代物蚀刻法

2014 年, Ghidui 等^[23]利用 HCl 和 LiF 的混合溶液在 40°C 下蚀刻 Ti_3AlC_2 45 h, 成功制备出性能优良的 Ti_3C_2 二维层状结构材料。所得材料可塑性堪比黏土, 具有较好的柔韧性及一定强度, 可反复折叠而结构保持完整, 还可做成导电薄膜或任意形状的固体。这种薄片具有较大的横向尺寸, 并且没有明显的纳米级缺陷, 说明 HCl 和 LiF 组成的蚀刻剂更加温和^[62]。类似的, NaF、KF、CsF、 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NF}]$ 、 CaF_2 与 HCl 或 H_2SO_4 的混合液也可用作蚀刻剂取代毒性较大的 HF。

同年, Halim 等^[63]用 NH_4HF_2 替代 HF 蚀刻 MXene 相, 发生的可能反应有:



该反应进程缓慢, 剥离和插层同时进行, 并且 NH_3 和 NH_4^+ 同时插层, 使得制备得到的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 原子层分布更加均匀。

3.3 插层方法

利用氢氟酸或盐酸和氟化物的混合溶液剥离 MAX 相获得的是一般是堆叠的多层 MXene 相。2013 年, Gogotsi 等^[64]首先使用二甲基亚砜(DMSO)作为

插层剂分离堆叠的 Ti_3C_2 片层, 再通过超声处理将多层 MXene 分离成单层或者少层的薄片结构。但是 DMSO 沸点较高, 可能残留在溶液中难以去除, 取代 MXene 相表面的活性基团, 使得片层粘结起来。之后, 他们又提出了改进的插层剂——四丁基氢氧化铵(TBAOH)、胆碱氢氧化物、正丁胺等, 分离出 Ti_3CN 、 V_2C 和 Nb_2C 薄片^[22, 65]。但是这些插层剂一般只适用于特定的 MXene 相, 并且尚未获得完整的单层薄片结构, 如何获得高质量的 2D MXene 薄片仍在探索之中。

在此基础上, 如图 6 所示, 笔者^[31]通过 HF 将 Ti_3AlC_2 剥离成 MXene 相, 并对其进行钠离子插层与表面接枝磺酸基官能团, 以实现 MXene 相的均匀分散, 进而提高其电化学活性。XRD 分析结果证实 Na^+ 成功插入了 MXene 层间, 层间距的增大使得片层之间的结合力减弱, 片层逐渐分离开来, 此时有利于在 MXene 表面接枝磺酸基官能团, 进行芳基重氮盐改

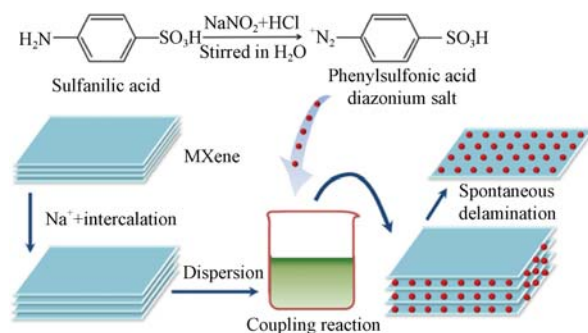


图 6 通过芳基重氮盐表面改性分离多层 MXene 的示意图^[31]

Fig. 6 Schematic illustration for delamination process of surface modified MXene multilayers by aryl diazonium salts^[31]

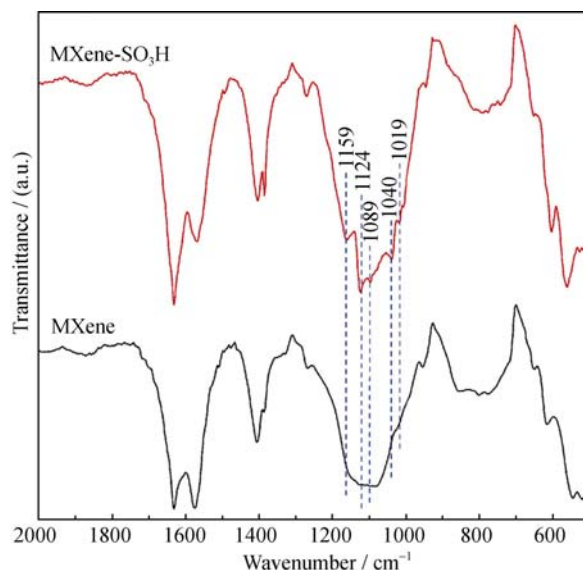


图 7 重氮盐表面改性 MXene Ti_3C_2 前后的红外光谱图^[31]

Fig. 7 FTIR spectra of MXene Ti_3C_2 before and after surface modification with diazonium salts^[31]

性。图7是重氮盐表面改性 Ti_3C_2 前后的红外光谱图, 图中 MXene- SO_3H 分别在 1124 cm^{-1} 和 1089 cm^{-1} 处出现的两个峰与 $\text{S}=\text{O}$ 键的振动^[66-68]一致, 表明已在 Ti_3C_2 表面成功接枝了 $-\text{SO}_3\text{H}$ 官能团。使用重氮盐溶液作为表面改性剂和偶联剂, 操作简单, 重现性好, 可以适用于其它 MXene 相材料。此外, 磺酸基的成功接枝理论上可以提高 MXene 相的电化学活性, 但还需要进一步的实验进行验证。

4 应用

MXene 因其具有独特的二维层状结构、较大的比表面积、良好的导电性、可化学接枝官能团等特征, 可广泛应用于储能、催化、吸附、储氢、传感器以及新型聚合物增强基复合材料等领域。

4.1 储能

目前, MXene 在能量储存方面的研究主要集中在锂离子电池^[69-70]、超级电容器^[63, 71-72]及燃料电池上。

MXene 作为一种层状结构材料可以容纳离子和分子, 其单位体积的电容量远高于常用的碳材料, 因此从理论上讲可以有效提高锂离子电池(LIBs)的性能。其中关于 Ti_3C_2 的研究最多, Qing 等^[19]把 Ti_3C_2 作为 LIB 的阳极材料时, 发现其理论储锂容量为 320 mAh/g , 可与石墨相媲美(372 mAh/g), 预测锂的扩散势垒在 0.07 eV , 远远低于石墨(0.3 eV)。但是实际制备的 MXene 材料表面含有端基, 而端基的存在会增加锂离子的扩散阻力, 降低锂离子的存储容量。二甲基亚砜(DMSO)插层后, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 1 C 倍率下的比容量为 123.6 mAh/g ^[61], 高于未插层前的比容量 100 mAh/g ^[64], 具有良好的倍率性能。此外, 官能团化的烷氧基 MXene 对有机电解质具有更高的亲和力, 因而在 LIB 中可以表现出更高的锂离子迁移率。

Ti_3C_2 还可用作超级电容器的负极材料^[73]。Gogotsi 等^[23]制备的二维碳化钛薄膜电极的体积比电容为 245 F/g 。而二维碳化钛经分层或插层处理后会生成含氧官能团, 增大电容。Dall'Agnese 等^[74]通过 DMSO 插层对 Ti_3C_2 基电极进行化学改性后发现, Ti_3C_2 基材料具有良好的导电性、高倍率充放电电化学稳定性及优异的循环性能, 电化学性能大大提高, 这对于超级电容器电极材料的研究具有重大意义。

Xie 等^[75]以 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 为基体, 在其上负载铂纳米颗粒, 合成了 $\text{Pt/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合物, 通过电化学测试发

现其循环稳定性要优于同等条件下的 Pt/C 材料, 有望用于燃料电池的催化剂, 进行商业化使用。

4.2 催化

二维 MXene 具有类似石墨烯的层状结构, 可以为反应提供充足的活性位点, 具有较好的催化活性, 在催化剂方面具有一定的应用前景。Li 等^[76]将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为沉积钌纳米颗粒的载体, 所制备的 $\text{Ru/Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ 纳米复合材料对 NaBH_4 室温水解产氢具有优异的催化活性, 产氢速率达 $59.04\text{ L H}_2/(\text{g}_{\text{Ru}}\cdot\text{min})$, 高于单一的钌基催化剂的产氢速率。类似的, MXene- Cu_2O 复合材料相对于单一的 MXene 或 Cu_2O , 能更好地提高高氯酸铵热分解速率, 从而表现出较高的催化活性^[77]。此外, 羟基化的 MXene 相具有很高的化学反应活性, 易与 CH_2OH 发生取代反应, 可用作酯化反应的催化剂^[78]。

4.3 吸附

MXene 相是典型的二维层状结构, 具有较大的比表面积, 因而可以用于吸附重金属、有害阴离子和有机污染物等。Peng 等^[35]制备的碱金属插层的 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH}/\text{ONa})_x\text{F}_{2-x}$ 对重金属 Pb^{2+} 有着良好的吸附性能, 并且吸附剂可重复利用, 解吸效率高达 95.2% , 可以有效实现饮用水的净化。另外, Mashtalir 等^[79]研究了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对色素的吸附能力, 发现虽然其吸附能力逊色于一般商用的活性炭, 但是经过化学修饰后可提高其吸附性能。Gao 等^[80]利用水热法合成了具有光催化活性的 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 纳米复合材料, 有望用于空气和污水的净化。

4.4 储氢

研究表明 MXene 相还具有较高的储氢量和可逆储放氢能力。Hu 等^[81]致力于研究 Ti_2C 作为储氢介质的可行性, 发现氢可以吸附在 Ti_2C 两侧, 计算出的最大储氢容量为 $8.6\text{ wt}\%$ 。在所有 MXene 相中, Sc_2C 具有最小的相对分子质量, 因此理论上具有最大的比表面积和储氢量($9\text{ wt}\%$), 高于 Ti_2C 的储氢能力^[82]。霍苗等^[83]制备了不同配比的 $\text{NaAlH}_4 + \text{MXene-TiO}_2$ 复合材料, 发现当 MXene- TiO_2 掺量比为 10% 时, 储氢量最大, 并表现出良好的循环稳定性。

4.5 其它应用

MXene 相还具有优良的减摩性能, 可以用作基础油的润滑油添加剂。Yang 等^[84]研究了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为润滑添加剂的可行性, 发现在外加高载荷作用下, 层状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 可以形成均匀的润滑膜, 避免机械部件之间直接接触, 可以大大提高基础油的减摩和抗摩擦性能。另外, Wang 等^[85-86]发现 MXene 具有优良的固化血红蛋白的能力, 同时还提高了其蛋白活

性及稳定性, 这说明 MXene 有望用在生物传感器上。

5 问题与挑战

综上, 国内外研究者对 MXene 相新型二维类石墨烯材料进行了理论和实验方面的研究, 发现其具有独特的二维片层状结构、较大的比表面积及良好的导电性, 有望广泛应用于储能、催化、吸附、储氢、传感器以及新型聚合物增强基复合材料等领域。但是相对于石墨烯的研究而言, 关于 MXene 相的认识尚在初始阶段, 还存在着下述问题:

1) 有关 MXene 相的第一性原理研究还不够成熟, 光学、磁性、热电等性能仅限于理论研究, 还需要大量的实验与数据进行认证。目前关于二维碳化钛的理论模拟与计算比较多, 其它 MXene 相的理论研究甚少或尚未起步。

2) MXene 相的制备还有待改进。一般蚀刻得到的 MXene 薄片都是多层的, 分散不均, 易团聚, 如何制备出少层, 甚至单层的 MXene 仍是一个难题。虽然表面端基的存在会影响 MXene 的性能, 但是我们可以选择特定的官能团, 制备出有特殊性能的 MXene 相。此外, 还要考虑不含端基的 MXene 相的制备, 除了 Al 元素的其它 MAX 相的剥离, $M_{n+1}N_n$ 的制备等。

3) 实际应用上也存在一些问题。MXene 用作电极材料时, 首次充放电循环电容损失过高; 作为复合材料增强相时, 需要进行表面改性或修饰以使其稳定分散在复合材料基体中等。

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306**(5696): 666–669.
- [2] KUANG DA, HU WEN-BIN. Research progress of grapheme composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(3): 235–246.
- [3] ZHU Y, MURALI S, CAI W, *et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.*, 2010, **22**(46): 5226.
- [4] HUANG X, YIN Z, WU S, *et al.* Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications. *Small*, 2011, **7**(14): 1876–1902.
- [5] HUANG H, YANG S, ROBERT V, *et al.* Pt-Decorated 3D architectures built from graphene and graphitic carbon nitride nanosheets as efficient methanol oxidation catalysts. *Adv. Mater.*, 2014, **26**(30): 5160–5165.
- [6] HUANG H, CHEN Q, HE M, *et al.* A ternary Pt/MnO₂/graphene nanohybrid with an ultrahigh electrocatalytic activity toward methanol oxidation. *J. Power Sources*, 2013, **239**(10): 189–195.
- [7] HUANG H, CHEN H, SUN D, *et al.* Graphene nanoplate-Pt composite as a high performance electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *J. Power Sources*, 2012, **204**(1): 46–52.
- [8] JIANG Q G, ZHANG J F, AO Z M, *et al.* Density functional theory study on the electronic properties and stability of silicene/silicene nanoribbons. *J. Mater. Chem.*, 2015, **3**(16): 3954–3959.
- [9] MICHAEL N, MURAT K, VOLKER P, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. *Adv. Mater.*, 2011, **21**(1): 17–35.
- [10] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, *et al.* Two-dimensional transition metal carbides. *ACS Nano*, 2012, **6**(2): 1322–1331.
- [11] IVANOVSKII A L, ENYASHIN A N. Graphene-like transition-metal nanocarbides and nanonitrides. *Russ. Chem. Rev.*, 2013, **82**(8): 735–746.
- [12] NOWOTNY V H. Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn. *Prog. Solid State Chem.*, 1971, **5**(71): 27–70.
- [13] BARSOUM M W. The $M_{n+1}AX_n$ phases: a new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid State Chem.*, 2000, **28**(1–4): 201–281.
- [14] ZHOU AI-GUO, LI ZHENG-YANG, LI LIANG, *et al.* Preparation and microstructure of Ti₃SiC₂ bonded cubic boron nitride superhard composites. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, **42**(2): 220–224.
- [15] LV TIAN-BAO. Transformation of WPA process from dehydrated into dehydrated-hemihydrates method. *Phosphate Compound Fertilizer*, 2010, **25**(2): 31–32.
- [16] BARSOUM M W, EL-RAGHY T. The MAX phases: unique new carbide and nitride materials: ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight. *Americanist*, 2001, **89**(4): 334–343.
- [17] EKLUND P, BECKERS M, JANSSON U, *et al.* The $M_{n+1}AX_n$ phases: materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(8): 1851–1878.
- [18] ZHANG X, XUE M, YANG X, *et al.* Preparation and tribological properties of Ti₃C₂(OH)₂ nanosheets as additives in base oil. *RSC Adv.*, 2014, **5**(4): 56–63.
- [19] QING T, ZHEN Z, PANWEN S. Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? Computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti₃C₂ and Ti₃C₂X₂ (X = F, OH) monolayer. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(40): 16909–16916.
- [20] SHEIN I R, IVANOVSKII A L. Graphene-like nanocarbides and nanonitrides of d metals (MXenes): synthesis, properties and simulation. *Micro Nano Lett.*, 2013, **8**(2): 59–62.
- [21] GHIDIU M, NAGUIB M, SHI C, *et al.* Synthesis and characterization of two-dimensional Nb₄C₃ (MXene). *Chem. Commun.*, 2014, **50**(67): 9517–9520.
- [22] MASHTALIR O, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, *et al.* Amine-assisted delamination of Nb₂C MXene for Li-ion energy storage devices. *Adv. Mater.*, 2015, **27**(23): 3501–3506.
- [23] MICHAEL G, LUKATSKAYA M R, ZHAO MENG-QIANG, *et al.* Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance. *Nature*, 2014, **516**(7529): 78–81.
- [24] SUN Z M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *Int. Mater. Rev.*, 2011, **56**(3): 143–166.
- [25] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, *et al.* 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials. *Adv. Mater.*, 2014, **26**(7): 992–1005.
- [26] ZHANG H, WANG L, CHEN Q, *et al.* Preparation, mechanical and anti-friction performance of MXene/polymer composites. *Mater. Design*, 2016, **92**(11): 682–689.
- [27] MA T Y, CAO J L, JARONIEC M, *et al.* Interacting carbon nitride and titanium carbide nanosheets for high-performance oxygen evolution. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**(3): 1138–1142.
- [28] ZHANG X, LEI J C, WU D H, *et al.* A Ti-anchored Ti₂CO₂ mono-

- monolayer (MXene) as a single-atom catalyst for CO oxidation. *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**(13): 4871–4876.
- [29] SUN D D, HU Q K, CHEN J F, *et al.* Structural transformation of MXene (V_2C , Cr_2C , and Ta_2C) with O groups during lithiation: A first-principles investigation. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2016, **8**(1): 74–81.
- [30] GUO X, ZHANG X T, ZHAO S J, *et al.* High adsorption capacity of heavy metals on two-dimensional MXenes: an ab initio study with molecular dynamics simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**(1): 228–233.
- [31] WANG H, ZHANG J, WU Y, *et al.* Surface modified MXene Ti_3C_2 multilayers by aryl diazonium salts leading to large-scale delamination. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **384**: 287–293.
- [32] WANG H, WU Y, ZHANG J, *et al.* Enhancement of the electrical properties of MXene Ti_3C_2 nanosheets by post-treatments of alkalization and calcination. *Materials Letters*, 2015, **160**: 537–540.
- [33] WANG K, ZHOU Y, XU W, *et al.* Fabrication and thermal stability of two-dimensional carbide Ti_3C_2 nanosheets. *Ceram. Int.*, 2016, **42**(7): 8419–8424.
- [34] 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. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**(18): 12914–12919.
- [35] PENG QIUMING, GUO JIANXIN, ZHANG QINGRUI, *et al.* Unique lead adsorption behavior of activated hydroxyl group in two-dimensional titanium carbide. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(11): 4113–4116.
- [36] SHEIN I R, IVANOVSKII A L. Graphene-like titanium carbides and nitrides $Ti_{n+1}C_n$, $Ti_{n+1}N_n$ ($n = 1, 2$, and 3) from de-intercalated MAX phases: First-principles probing of their structural, electronic properties and relative stability. *Comp. Mater. Sci.*, 2012, **65**: 104–114.
- [37] SHEIN I R, IVANOVSKII A L. Planar nano-block structures $Ti_{n+1}Al_{0.5}C_n$ and $Ti_{n+1}C_n$ ($n = 1$, and 2) from MAX phases: structural, electronic properties and relative stability from first principles calculations. *Superlattices Microstruct.*, 2012, **52**(2): 147–157.
- [38] ENYASHIN A N, IVANOVSKII A L. Atomic structure, comparative stability and electronic properties of hydroxylated Ti_2C and Ti_3C_2 nanotubes. *Comput. Theor. Chem.*, 2012, **989**(6): 27–32.
- [39] TAO H, JIEMIN W, HUI Z, *et al.* Vibrational properties of Ti_3C_2 and $Ti_3C_2T_2$ ($T = O, F, OH$) monosheets by first-principles calculations: a comparative study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**(15): 9997–10003.
- [40] ENYASHIN A N, IVANOVSKII A L. Two-dimensional titanium carbonitrides and their hydroxylated derivatives: structural, electronic properties and stability of MXenes $Ti_3C_{2-x}N_x(OH)_2$ from DFTB calculations. *J. Solid State Chem.*, 2013, **207**: 42–48.
- [41] MAUCHAMP V, BUGNET M, BELLIDO E P, *et al.* Enhanced and tunable surface plasmons in two-dimensional Ti_3C_2 stacks: Electronic structure versus boundary effects. *Phys. Rev. B*, 2014, **89**(23): 2495–2502.
- [42] 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. *Phys. Rev. B*, 2013, **87**(23): 939–949.
- [43] 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. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **104**(13): 133106–133109.
- [44] WANG S, LI J X, DU Y L, *et al.* First-principles study on structural, electronic and elastic properties of graphene-like hexagonal Ti_2C monolayer. *Computational Materials Science*, 2014, **83**: 290–293.
- [45] LASHGARI H, ABOLHASSANI M R, BOOCHANI A, *et al.* Electronic and optical properties of 2D graphene-like compounds titanium carbides and nitrides: DFT calculations. *Solid State Commun.*, 2014, **195**(10): 61–69.
- [46] LANE N J, BARSOUM M W, RONDINELLI J M. Correlation effects and spin-orbit interactions in two-dimensional hexagonal 5d transition metal carbides, $Ta_{n+1}C_n$ ($n = 1, 2, 3$). *EPL*, 2013, **101**(5): 57004–57008.
- [47] KHAZAEI M, RANJBAR A, GHORBANIASL M, *et al.* Nearly free electron states in MXenes. *Phys. Rev. B*, 2016, **93**(20): 205125–205135.
- [48] SHAO JIAO-JING, ZHENG DE-YI, LI ZHENG-JIE, *et al.* Top-down fabrication of two-dimensional nanomaterials: controllable liquid phase exfoliation. *New Carbon Materials*, 2016, **31**(2): 97–114.
- [49] KHAZAEI M, ARAI M, SASAKI T, *et al.* Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and Nitrides. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**(17): 2185–2192.
- [50] WU F, LUO K, HUANG C, *et al.* Theoretical understanding of magnetic and electronic structures of Ti_3C_2 monolayer and its derivatives. *Solid State Commun.*, 2015, **222**: 9–13.
- [51] LANE N J, BARSOUM M W, RONDINELLI J M. Electronic structure and magnetism in two-dimensional hexagonal 5d transition metal carbides, $Ta_{n+1}C_n$ ($n = 1, 2, 3$). *Europhys. Lett.*, 2013, **101**(5): 1–5.
- [52] KURTOGLU M, NAGUIB M, GOGOTSI Y, *et al.* First principles study of two-dimensional early transition metal carbides. *Mrs Communications*, 2012, **2**(4): 133–137.
- [53] LING Z, REN C E, ZHAO M Q, *et al.* Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2014, **111**(47): 16676–16681.
- [54] DIKIN D A, STANKOVICH S, ZIMNEY E J, *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 2007, **448**(7152): 457–460.
- [55] LI Z, XU J, O'BYRNE J P, *et al.* Freestanding bucky paper with high strength from multi-wall carbon nanotubes. *Mater. Chem. Phys.*, 2012, **135**(2/3): 921–927.
- [56] SUN D D, HU Q K, CHEN J F, *et al.* First principles calculations of the relative stability, structure and electronic properties of two dimensional metal carbides and nitrides. *Key Eng. Mater.*, 2014, **602-603**: 527–531.
- [57] KHAZAEI M, ARAI M, SASAKI T, *et al.* The effect of the interlayer element on the exfoliation of layered MoAC ($A = Al, Si, P, Ga, Ge, As$ or In) MAX phases into two-dimensional MoC nanosheets. *Sci. Technol. Adv. Mat.*, 2014, **15**(1): 1–7.
- [58] NAGUIB M, HALIM J, LU J, *et al.* New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries. *ChemInform*, 2013, **135**(43): 15966–15969.
- [59] WANG L, YUAN L, CHEN K, *et al.* Loading actinides in multi-layered structures for nuclear waste treatment: the first case study of uranium capture with vanadium carbide MXene. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2016, **8**(25): 16396–16403.
- [60] CHANG F, LI C, YANG J, *et al.* Synthesis of a new graphene-like transition metal carbide by de-intercalating Ti_3AlC_2 . *Mater. Lett.*, 2013, **109**(10): 295–298.
- [61] SUN D, WANG M, LI Z, *et al.* Two-dimensional Ti_3C_2 as anode material for Li-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2014, **47**(10): 80–83.
- [62] MASHTALIR O, NAGUIB M, DYATKIN B, *et al.* Kinetics of aluminum extraction from Ti_3AlC_2 in hydrofluoric acid. *Mater. Chem. Phys.*, 2013, **139**(1): 147–152.
- [63] HALIM J, LUKATSKAYA M R, COOK K M, *et al.* Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films. *Chem. Mater.*, 2014, **26**(7): 2374–2381.
- [64] MASHTALIR O, NAGUIB M, MOCHALIN V N, *et al.* Intercala-

- tion and delamination of layered carbides and carbonitrides. *Nat. Commun.*, 2013, **4**(2): 216–219.
- [65] NAGUIB M, UNOCIC R R, ARMSTRONG B L, *et al.* Large-scale delamination of multi-layers transition metal carbides and carbonitrides “MXenes”. *Dalton Trans.*, 2015, **44**(20): 9353–9358.
- [66] SI Y, SAMULSKI E T. Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett.*, 2008, **8**(6): 1679–1682.
- [67] ORLER E B, YONTZ D J, MOORE R B. Sulfonation of syndiotactic polystyrene for model semicrystalline ionomer investigations. *Macromolecules*, 2002, **21**(2): 73–82.
- [68] LIU F, SUN J, ZHU L, *et al.* Sulfated graphene as an efficient solid catalyst for acid-catalyzed liquid reactions. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(12): 5495–5502.
- [69] NAGUIB M, COME J, DYATKIN B, *et al.* MXene: a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2012, **16**(1): 61–64.
- [70] KIM S J, NAGUIB M, ZHAO M, *et al.* High mass loading, binder-free MXene anodes for high areal capacity Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, **163**: 246–251.
- [71] LUKATSKAYA M R, OLHA M, REN C E, *et al.* Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide. *Science*, 2013, **341**(6153): 1502–1505.
- [72] YOON Y, LEE K, LEE H. Low-dimensional carbon and MXene-based electrochemical capacitor electrodes. *Nanotechnology*, 2016, **27**(17): 172001–172021.
- [73] DING B, WANG J, WANG Y, *et al.* A two-step etching route to ultrathin carbon nanosheets for high performance electrical double layer capacitors. *Nanoscale*, 2016, **8**(21): 11136–11142.
- [74] DALL'AGNESE Y, LUKATSKAYA M R, COOK K M, *et al.* High capacitance of surface-modified 2D titanium carbide in acidic electrolyte. *Electrochem. Commun.*, 2014, **48**(48): 118–122.
- [75] XIAOHONG X, SIGUO C, WEI D, *et al.* An extraordinarily stable catalyst: Pt NPs supported on two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{F}$) nanosheets for oxygen reduction reaction. *Chem. Commun.*, 2013, **49**(86): 10112–10114.
- [76] LI X, FAN G, ZENG C. Synthesis of ruthenium nanoparticles deposited on graphene-like transition metal carbide as an effective catalyst for the hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, **39**(27): 14927–14934.
- [77] GAO Y, WANG L, LI Z, *et al.* Preparation of MXene- Cu_2O nanocomposite and effect on thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Solid State Sci.*, 2014, **35**(9): 62–65.
- [78] ENYASHIN A N, IVANOVSKII A L. Structural and electronic properties and stability of MXenes Ti_2C and Ti_3C_2 functionalized by methoxy groups. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**(26): 13637–13643.
- [79] MASHTALIR O, COOK K M, MOCHALIN V N, *et al.* Dye adsorption and decomposition on two-dimensional titanium carbide in aqueous media. *J. Mater. Chem.*, 2014, **2**(35): 14334–14338.
- [80] GAO Y, WANG L, ZHOU A, *et al.* Hydrothermal synthesis of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Mater. Lett.*, 2015, **150**: 62–64.
- [81] HU QIANKU, SUN DANDAN, WU QINGHUA, *et al.* MXene: a new family of promising hydrogen storage medium. *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**(51): 14253–14260.
- [82] SUN DAN-DAN, HU QIAN-KU, LI ZHENG-YANG, *et al.* Research progress of new two-dimensional MXene crystals. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, **43**(11): 2950–2956.
- [83] 霍苗. 二维MXene衍生物对 NaAlH_4 体系吸/放氢性能的影响. 河北: 河北师范大学硕士学位论文, 2016.
- [84] YANG J, CHEN B, SONG H, *et al.* ChemInform abstract: Synthesis, characterization, and tribological properties of two-dimensional Ti_3C_2 . *Cryst. Res. Technol.*, 2014, **49**(11): 926–932.
- [85] WANG F, YANG C H, DUAN C Y, *et al.* An organ-like titanium carbide material (MXene) with multilayer structure encapsulating hemoglobin for a mediator-free biosensor. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**(1): 16–21.
- [86] LIU H, DUAN C, YANG C, *et al.* A novel nitrite biosensor based on the direct electrochemistry of hemoglobin immobilized on MXene- Ti_3C_2 . *Sens. Actuators, B*, 2015, **218**: 60–66.