

高性能 MXenes 纳米复合材料研究进展

李 雷¹, 程群峰^{1,2,3}

(1. 北京航空航天大学 化学学院, 仿生智能界面科学与技术教育部重点实验室, 北京 100191; 2. 中国科学技术大学 化学与材料科学学院, 合肥 230026; 3. 中国科学技术大学 苏州高等研究院, 苏州 215123)

摘 要: 二维过渡金属碳/氮化物(MXenes)以其优异的力学和电学性能, 在多个领域展示出巨大的应用前景。近年来, 高性能 MXenes 纳米复合材料(包括一维纤维、二维薄膜和三维块体)的研究取得了显著进展, 但其力学性能仍远低于 MXenes 纳米材料的本征力学性能, 这主要归因于 MXenes 纳米复合材料中存在的孔隙缺陷、MXenes 纳米片取向度低以及界面相互作用弱等关键科学问题。针对上述问题, 本文首先讨论了 MXenes 纳米材料的本征力学性能, 总结讨论了不同类型高性能 MXenes 纳米复合材料的发展历程, 并介绍了高性能 MXenes 纳米复合材料的最新研究进展, 包括如何消除孔隙缺陷、提高 MXenes 纳米片的取向度以及增强界面相互作用。同时, 介绍了高性能 MXenes 纳米复合材料在电热、热伪装、电磁屏蔽、传感以及储能等领域的应用。最后, 梳理了高性能 MXenes 纳米复合材料存在的挑战, 并展望了未来的发展方向。

关 键 词: MXenes; 纳米复合材料; 力学性能; 功能应用; 专题评述

中图分类号: TB33 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)02-0153-09

Recent Advances in the High Performance MXenes Nanocomposites

LI Lei¹, CHENG Qunfeng^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Bio-inspired Smart Interfacial Science and Technology of Ministry of Education, School of Chemistry, Beihang University, Beijing 100191, China; 2. School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 3. Suzhou Institute for Advanced Research, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China)

Abstract: Two-dimensional transition metal carbon/nitride MXenes show promising applications in various fields due to their remarkable electrical and mechanical properties. Recently, the research of high performance MXenes nanocomposites (including one-dimensional fibers, two-dimensional films and three-dimensional blocks) has made remarkable progress. However, the mechanical properties are still far lower than the intrinsic mechanical properties of MXenes nanosheets, mainly due to the key scientific problems of voids, misalignment of MXenes nanosheets and weak interfaces. In order to solve the above problems, the intrinsic mechanical properties of MXenes nanosheets are firstly discussed in this work, then the development of high performance MXenes nanocomposites are summarized, and the latest research progress of high performance MXenes nanocomposites is discussed in detail, including how to

收稿日期: 2023-07-05; 收到修改稿日期: 2023-08-07; 网络出版日期: 2023-08-31

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFA0715700); 国家杰出青年科学基金(52125302); 国家自然科学基金(22075009); 111 引智计划(B14009)

National Key Research and Development Program of China (2021YFA0715700); The National Science Fund for Distinguished Young Scholars (52125302); National Natural Science Foundation of China (22075009); 111 Project (B14009)

作者简介: 李 雷(1995-), 男, 博士研究生. E-mail: lilei9512@buaa.edu.cn

LI Lei (1995-), male, PhD candidate. E-mail: lilei9512@buaa.edu.cn

通信作者: 程群峰, 教授. E-mail: cheng@buaa.edu.cn

CHENG Qunfeng, professor. E-mail: cheng@buaa.edu.cn

eliminate void, improve the orientation of MXene nanosheets and enhance the interface interaction. Meanwhile, the applications of high performance MXenes nanocomposites in the fields of electric heating, thermal camouflage, electromagnetic shielding, sensing and energy storage are introduced. Finally, the challenges and future development directions of high performance MXenes nanocomposites are proposed.

Key words: MXene; nanocomposite; mechanical property; function application; perspective

MXenes, 即二维过渡金属碳/氮化物, 是继石墨烯、氮化硼、过渡金属二硫化物及金属氧化物和氢氧化物等二维纳米材料之后, 又一类新型二维纳米材料。其化学通式为 $M_{n+1}X_nT_x$, 其中 M 代表过渡金属元素(如 Sc、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo 等), X 代表碳或氮元素, T_x 代表表面官能团(如 -OH、-O 和 -F), n 为 1~4^[1-3]。2011 年, 美国德雷克塞尔大学的 Yury Gogotsi 教授课题组^[4]首次利用氢氟酸选择性刻蚀 Ti_3AlC_2 中的 Al 原子层, 获得了第一种 MXene 材料并将其命名为碳化钛($Ti_3C_2T_x$)。截至目前, 研究人员已报道了三十多种 MXenes, 如图 1(a)所示^[5]。其中, $Ti_3C_2T_x$ 是研究最广泛的一类 MXene, 具有优异的力学、电学性能和丰富的表面官能团, 在电子器件和航空航天领域具有巨大的应用前景^[6-7]。

Borysiuk 等^[8]通过密度泛函理论和分子动力学

模拟计算研究了 $Ti_3C_2T_x$ MXene 的力学性能, 其拉伸应力应变曲线如图 1(b)所示, 相比于 M_3X_2 型和 M_4X_3 型 MXenes 材料, 相应的 M_2X 型 MXene 材料具有更高的杨氏模量和断裂强度。除此之外, Lipatov 等^[9]通过原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)纳米压痕测试了单层和双层 $Ti_3C_2T_x$ MXene 的杨氏模量和断裂强度, 结果表明单层 $Ti_3C_2T_x$ MXene 纳米片的杨氏模量为 330 GPa, 断裂强度为 17.3 GPa (如图 1(c, d)所示)。通过理论模拟和实验结果证明, $Ti_3C_2T_x$ MXene 单层纳米片具有优异的力学性能, 是制备高性能纳米复合材料的理想基元材料。

自 2014 年以来, 研究人员制备了不同类型的 MXenes 纳米复合材料, 包括一维(One-dimensional, 1D)纤维、二维(Two-dimensional, 2D)薄膜以及三维(Three-dimensional, 3D)块体纳米复合材料。其中通常采用湿法纺丝^[10]、静电纺丝^[11]以及涂覆^[12]等方法制

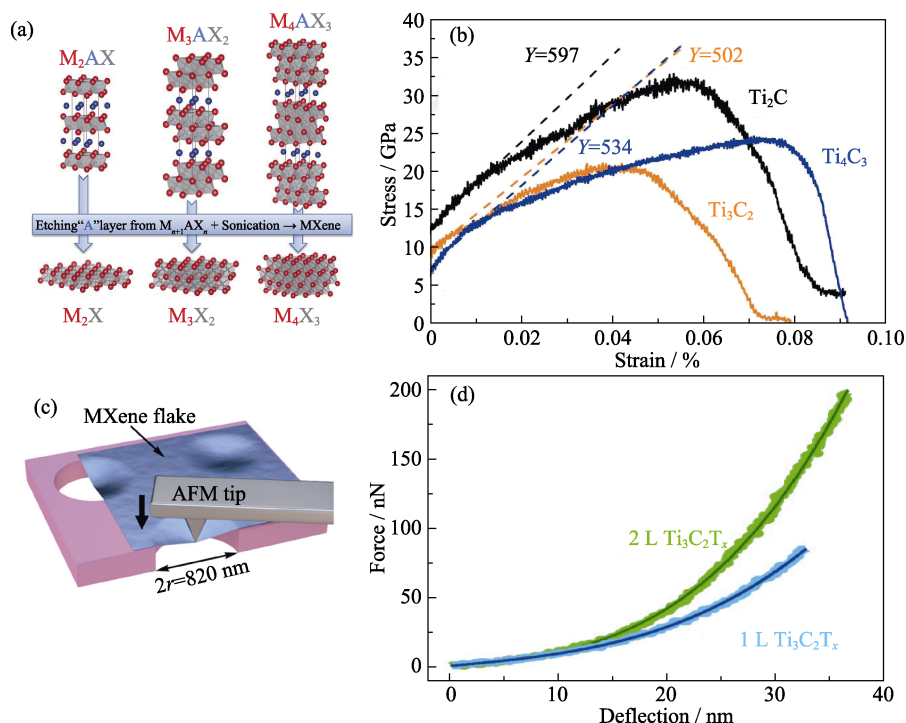


图 1 MXenes 的结构示意图及力学性能

Fig. 1 Structural diagram and mechanical properties of MXenes

(a) Structure of MAX phases and their corresponding MXenes^[6]; (b) Strain-stress curves of MXenes during tensile loading^[8]; (c) Scheme of nanoindentation of a suspended $Ti_3C_2T_x$ membrane with an AFM tip^[9]; (d) Experimental indentation curves for monolayer and bilayer $Ti_3C_2T_x$ membranes during loading^[9]

备 1D MXenes 纤维纳米复合材料;采用真空抽滤^[13]、刮涂^[14]以及层层自组装^[15]等方法制备 2D MXenes 薄膜纳米复合材料;而 3D MXenes 块体纳米复合材料的制备方法主要有冰模板^[16]、溶胶-凝胶法^[17]等。虽然各种 MXenes 纳米复合材料不断涌现,但其力学性能仍远低于 MXenes 纳米片的本征力学性能,这是由于 MXenes 纳米复合材料在组装过程中, MXenes 纳米片的取向度较低^[18]。此外,在组装过程中不可避免地会产生孔隙缺陷,使其力学性能下降^[19];同时,虽然 MXenes 表面官能团丰富,但其界面相互作用仍较弱,需要引入氢键、共价键或离子键等进一步增强界面相互作用^[20]。因此,取向、孔隙以及界面相互作用是影响 MXenes 纳米复合材料力学性能的三个重要因素,如何制备高性能 MXenes 纳米复合材料仍然面临巨大的挑战。近年来,针对高性能 MXenes 纳米复合材料中存在的取向差、高孔隙以及界面相互作用低等关键科学问题,研究人员开发了一系列构筑新策略^[20-21]。

本文聚焦于不同类型 MXenes 纳米复合材料的力学性能,总结并分类讨论了高性能 MXenes 纳米复合材料的发展历程及最新研究进展。同时,介绍了高性能 MXenes 纳米复合材料在电热、电磁屏蔽以及传感等领域的功能应用。最后,总结了高性能 MXenes 纳米复合材料存在的关键科学问题和挑战,并对未来的发展方向和应用前景进行了展望。

1 高性能 MXenes 纳米复合材料 SCI 论文分析

图 2(a)是在 Web of Science 上以“MXenes nanocomposites”为关键词搜索到的论文发表情况,自 2014 年 MXenes 纳米复合材料首次报道以来,其

研究热度越来越高,发表的论文数呈指数级上升趋势。截至 2022 年 12 月 31 日,发表论文已达 2142 篇,被引用次数达 86571 次。同时,以“MXenes nanocomposites mechanical”为关键词进行搜索,截至 2022 年 12 月 31 日,发表论文已达 554 篇,被引用次数已达到 23683 次。MXenes 纳米复合材料中研究力学性能的相关论文数占 MXenes 纳米复合材料总文论文数的 25.7%,表明 MXenes 纳米复合材料的力学性能研究具有重要的科学意义。

2 高性能 MXenes 纳米复合材料

2.1 MXenes 纳米复合材料的发展历程

高性能 MXenes 纳米复合材料的发展历程如图 3 所示,自 2011 年首次报道 MXenes 以来, MXenes 以其优异的力学性能,展现出在构筑高性能纳米复合材料方面的巨大潜力。随着研究不断深入,不同类型的 MXenes 纳米复合材料被相继开发出来^[1, 12, 14, 16-17, 20, 22-28]。本文将分类介绍 MXenes 纳米复合材料的发展历程及最新研究进展。

2.2 MXenes 纤维纳米复合材料

MXenes 纤维是近年来发展较为迅猛的 MXenes 纳米复合材料之一,在可穿戴电子器件、柔性智能设备等领域具有广阔的应用前景。2017 年, Yang 等^[23]通过加入氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)液晶与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片形成协同效应,采用湿法纺丝组装策略制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GO}$ 复合纤维, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片在 GO 液晶模板之间有序排列。2019 年, Uzun 等^[12]利用涂覆法将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 溶液均匀地涂覆在纤维素纱线上制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /纤维素复合纤维,拉伸强度达 468.4 MPa。2021 年, Shin 等^[25]通过调控 pH 增强了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片层间的静电相互作用,形成稳定的

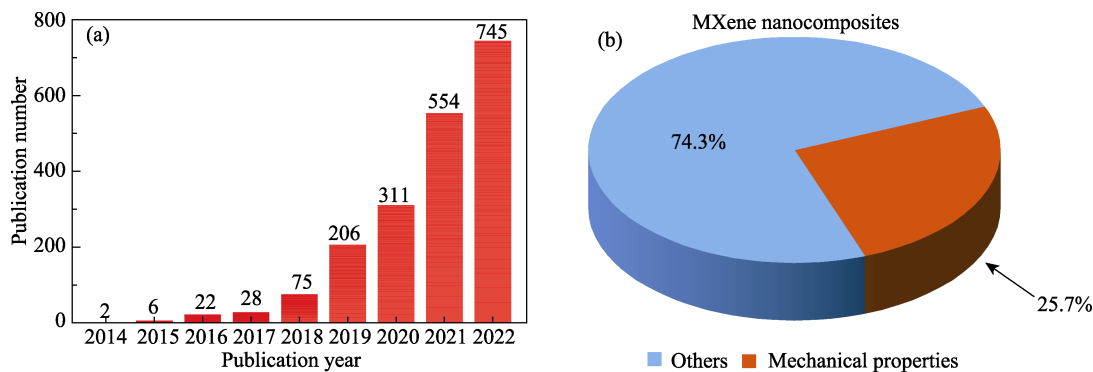


图2 高性能 MXenes 纳米复合材料论文分析

Fig. 2 Paper analysis of high performance MXenes nanocomposites
(a) Number of papers focused on MXene nanocomposites; (b) Proportion of MXene nanocomposites papers on mechanical properties (source: Web of Science, up to 2022-12-31)

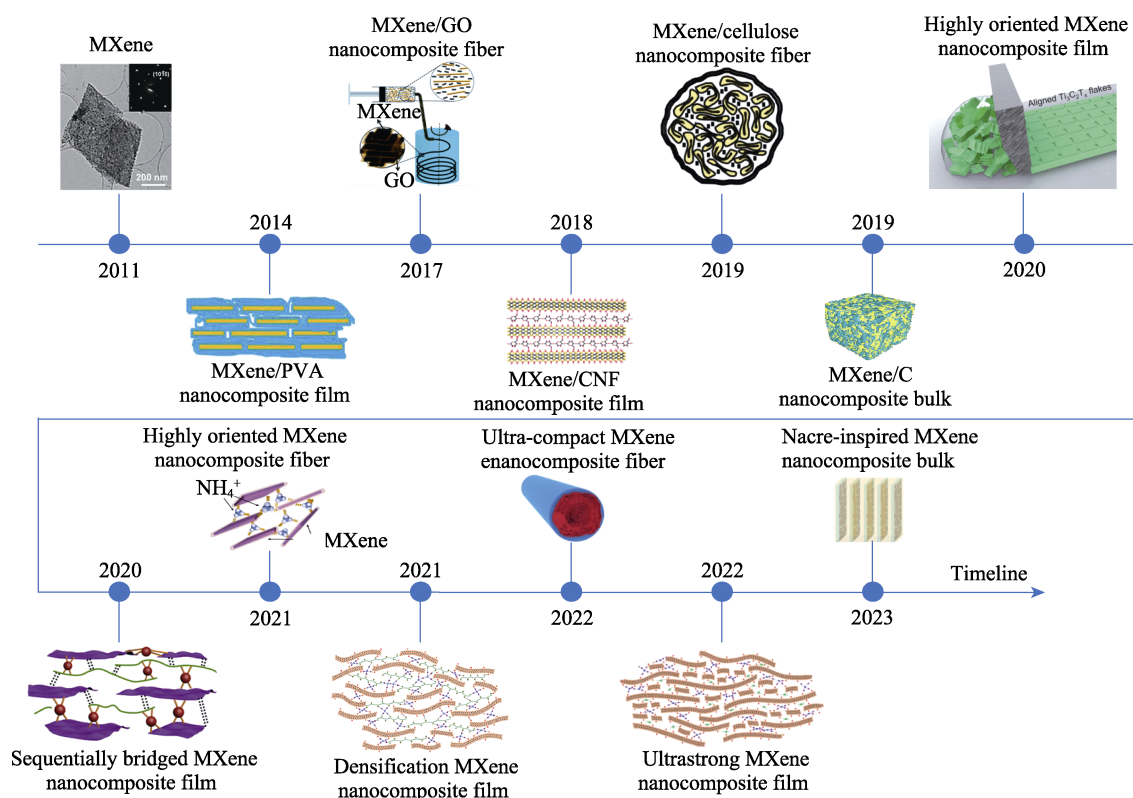


图 3 高性能 MXenes 纳米复合材料的发展历程

Fig. 3 Development of high performance MXenes nanocomposites

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 凝胶三维网络结构, 随后采用湿法纺丝组装策略在拉伸取向外力的作用下制备有序排列的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纤维, 其拉伸强度达 344 MPa, 杨氏模量达 122 GPa, 电率达 $12504 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。虽然 MXenes 复合纤维中解决了 MXenes 纳米片的相互作用弱和取向差等问题, 但孔隙问题尚未得到充分解决。

鉴于此, 2022 年本课题组开发了一种连续且可控的工艺来制备高强度、致密化 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /聚乙烯醇 (Polyvinyl alcohol, PVA)/戊二醛 (Glutaraldehyde, GA) 复合纤维^[27]。制备过程如图 4(a) 所示: 首先, 通过湿法纺丝及界面交联法将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片组装成致密的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PVA/GA 复合纤维; 随后, 将致密化 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PVA/GA 复合纤维送入聚合物管中进行热拉伸处理, 通过拉伸诱导的可控压应力产生聚合物保护层, 进一步提高 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PVA/GA 复合纤维的密实度和取向度 (图 4(b, c)), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PVA/GA 复合纤维的力学拉伸强度和韧性高达 585.5 MPa 和 $66.7 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$, 性能远超其他工艺制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合纤维, 为制备高性能致密化 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合纤维提供了一种新策略 (图 4(d))。

2.3 MXenes 薄膜纳米复合材料

2014 年, Ling 等^[22]首次将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与 PVA 溶液共混, 通过真空抽滤法制备自支撑柔性 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PVA 复合薄膜, 当加入质量分数 60% PVA 时,

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PVA 复合薄膜的拉伸强度达 91 MPa, 约为纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜 (拉伸强度为 22 MPa) 的 4 倍。随后, 研究人员通过添加不同填料制备了一系列 MXenes 复合薄膜, 如 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /纳米纤维素 (Cellulose nanofiber, CNF)^[24]、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /GO^[29]、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /芳纶纳米纤维 (Aramid nanofiber, ANF)^[30] 及 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /聚多巴胺 (Polydopamine, PDA)^[31] 等。虽然上述 MXenes 复合薄膜的力学性能有一定提升, 但是其力学性能仍然较低^[32-35]。2020 年, Zhang 等^[14]通过刮涂大尺寸 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (横向尺寸可达 $10 \mu\text{m}$), 实现了高强度 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜的规模化制备。当 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜的厚度为 940 nm 时, 其拉伸强度和杨氏模量分别为 570 MPa 和 20.6 GPa, 且 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片沿刮涂剪切方向排列良好, 赫尔曼取向因子为 0.75, 高于真空抽滤法制备得到的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜。然而, 随着 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜厚度增大, 其拉伸强度略有下降, 当厚度增加至 $2.4 \mu\text{m}$ 时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜的拉伸强度降为 480 MPa。这是由于厚度增加造成干燥过程中 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的取向度降低, 使片层间存在较大的孔隙, 减弱了片层间的相互作用。

针对此问题, 2020 年本课题组提出了有序界面交联策略, 利用氢键和离子键组装了高强度、耐疲劳 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /海藻酸钠 (Sodium Alginate, SA)/ Ca^{2+} 薄膜复合材料, 该薄膜纳米复合材料的拉伸强度高达

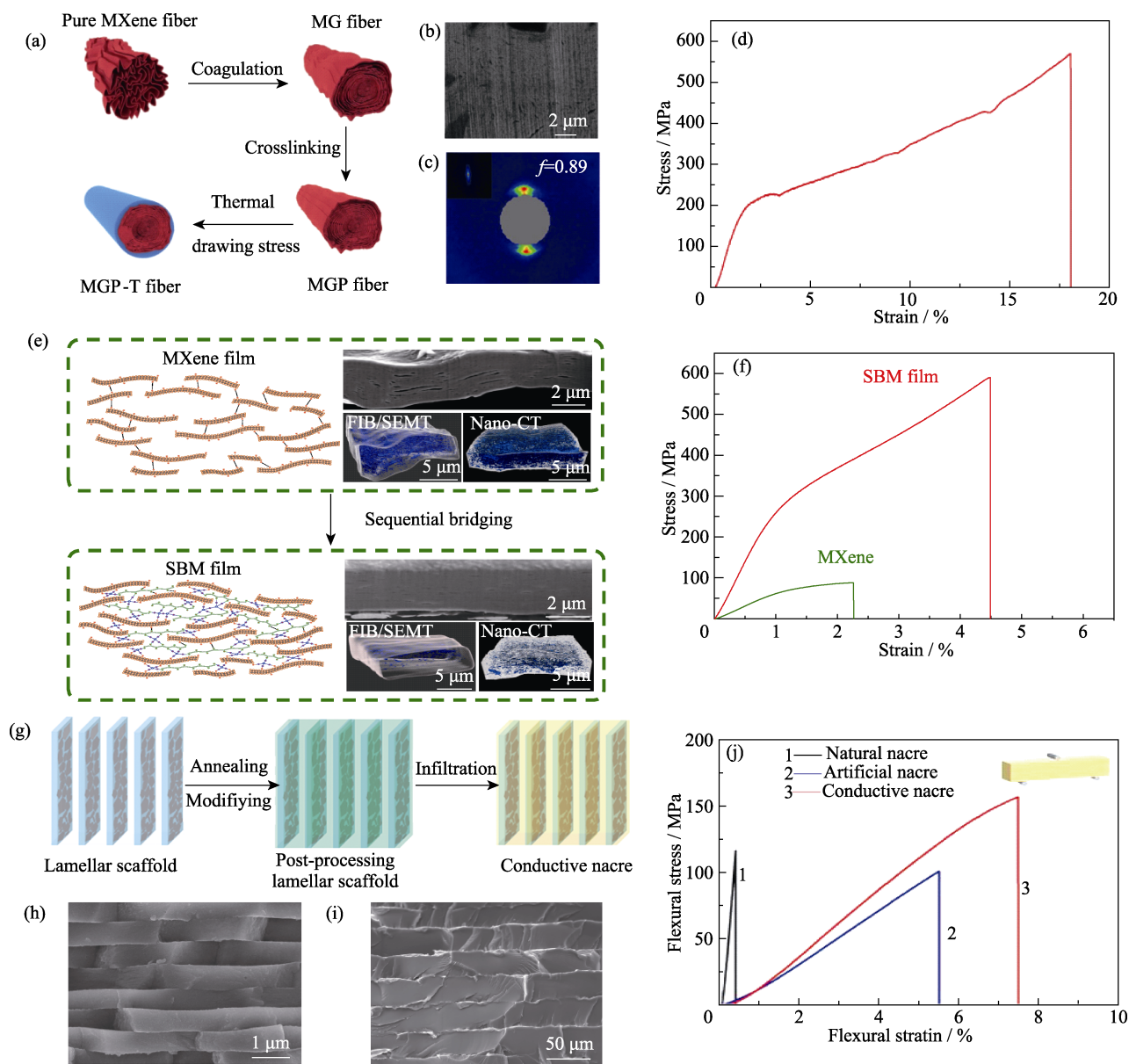


图4 高性能MXenes纳米复合材料的最新研究进展

Fig. 4 Recent advances in high performance MXenes nanocomposites

(a) Fabrication of MGP-T fiber via continuous wet spinning and thermal drawing; (b) SEM cross-sections, (c) WAXS/SAXS patterns and (d) stress-strain curves of MGP-T fiber^[27]; (e) Structural models of MXene and sequentially bridged MXene films; (f) Stress-strain curves of MXene and sequentially bridged MXene films^[26]; (g) Schematic illustration of the assembly process through bidirectional freeze-casting to prepare conductive nacre; SEM images of (h) natural nacre and (i) conductive nacre; (j) Flexural stress as a function of flexural strain for the conductive, artificial, and natural nacre^[16]

436 MPa, 电导率为 $2988 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[20]。此外,该薄膜复合材料经过 360° 弯折循环超过 20 万次后,其拉伸强度仍能保持在 250 MPa 以上。2021 年,我们首次通过聚焦离子束扫描电镜(FIB/SEMT)和纳米 X 射线断层扫描(Nano-CT)技术,发现并系统表征了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /羧甲基纤维素钠(Sodium Carboxymethyl Cellulose, CMC)/硼酸根(Borate)复合薄膜的三维孔隙结构,颠覆了对高分子二维纳米复合材料的层层紧密堆积结构的传统认知^[26]。如图 4(e)所示, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片之间存在大量孔隙,孔隙的体积分布范围

$2 \times 10^{-5} \sim 1.5 \mu\text{m}^3$, 孔隙的体积分数大约为 15.4%。进一步,通过在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层间有序引入 CMC 和硼酸根,利用氢键和共价键有序交联致密化制备得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /CMC/硼酸根复合薄膜,其孔隙率降低至 5.4%,远低于纯 MXene 薄膜。如图 4(f)所示,其拉伸强度可达 583 MPa,杨氏模量为 27.8 GPa,为其他高性能二维纳米片的组装提供了新的启示。

虽然界面交联策略可以降低 MXenes 复合薄膜的孔隙率,但是高分子交联剂往往会阻碍 MXenes 层间的电子传递,降低 MXenes 复合薄膜的电学性

能。2022 年,本课题组通过在大尺寸 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片层间有序引入小尺寸 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片和离子交联(Ca^{2+} 和硼酸根),制备了超强有序致密化 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{Ca}^{2+}$ /硼酸根复合薄膜^[28]。小尺寸 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片能够填充多层大尺寸 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片层间的孔隙,然后通过离子交联进一步增强 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片层间的相互作用,该 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{Ca}^{2+}$ /硼酸根复合薄膜的拉伸强度高 739 MPa,杨氏模量为 72.4 GPa,电导率为 $10336 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

2.4 MXenes 块体纳米复合材料

一维的纤维和二维的薄膜材料一般来说只能承受拉力,而块体材料可以承受拉、压、剪切等各种形式的外力,因此, MXenes 块体复合材料具有重要的研究价值。2019 年, Wang 等^[17]将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与间苯二酚和甲醛溶液混合,通过溶胶-凝胶法制备混合凝胶,再通过冷冻铸造技术制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{碳}(\text{Carbon}, \text{C})$ 泡沫,经高温退火后通过真空辅助浸渍环氧树脂得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{C}$ 复合块体材料,其杨氏模量和硬度为 3.96 和 0.31 GPa,相比于未添加 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的复合块体分别提高了 13% 和 11%。此外, Ji 等^[36]采用双向冷冻技术构筑了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{银}(\text{Silver}, \text{Ag})$ 层状骨架,通过灌注环氧树脂制备了仿贝壳珍珠层状纳米复合材料,其拉伸强度和杨氏模量分别为 53.1 MPa 和 3.31 GPa。

受天然贝壳珍珠层“砖-泥”层状结构及丰富界面相互作用的启发,2023 年,本课题组通过双向冷冻铸造技术,以 Ti_3CNT_x 为基元材料,利用热退火结合表面修饰的协同策略构筑了强韧、导电 $\text{Ti}_3\text{CNT}_x/\text{环氧树脂}$ 块体复合材料^[16]。如图 4(g)所示,对双向冷冻铸造技术构筑的 $\text{Ti}_3\text{CNT}_x/\text{CMC}$ 层状骨架进行共价交联以及热退火,随后利用真空辅助灌注环氧树脂并固化得到 $\text{Ti}_3\text{CNT}_x/\text{CMC}/\text{环氧树脂}$ 块体复合材料。如图 4(h, i)所示, SEM 照片显示其具有天然贝壳珍珠层的层状结构,弯曲强度为 164 MPa,断裂韧性为 $4.86 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,是纯环氧树脂的 8 倍左右,为制备结构功能一体化的纳米复合材料提供了新途径(图 4(j))。

3 高性能 MXenes 纳米复合材料的功能应用

MXenes 纳米片除了具有优异的力学性能,还具有良好的电学和热学性能^[37-41]。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 的电导率可达 $20000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[37],模拟计算 Sc_2CT_2

MXene 的导热系数可达 $472 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[42]。同时, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜具有优异的高温红外热伪装性能,主要是由于其中红外波段具有较低的红外发射率($\sim 19\%$),表明其在高导电材料和热管理材料方面具有潜在的应用前景^[43-44]。因此, MXenes 纳米复合材料不仅具有优异的力学性能,还具有其他功能特性,在电热、热伪装及电磁屏蔽等领域有着广泛的用途^[45-49]。

如图 5(a-c)所示,通过湿法纺丝及界面交联制备的超致密 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PVA}$ 复合纤维具有优异的电热性能,当施加不同工作电压时,在焦耳定律作用下, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PVA}$ 复合纤维产生热能,温度最高可达 130°C 。该纤维可以在任意形变状态下有效地产生热量,从红外热成像照片中能够清晰看出随着电压升高,纤维表面的温度也随之升高^[27]。如图 5(d-f)所示,超强有序致密化 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{Ca}^{2+}$ /硼酸根复合薄膜具有更稳定的红外热伪装性能,它在潮湿空气中存放 10 d 后,红外发射率仅下降 4.3%,低于大尺寸 MXene 薄膜(16.2%)。从红外热成像照片中可以看出,覆盖在同一热源上的复合薄膜的表面辐射温度比 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜更低,表明其具有优异的热伪装性能^[28]。除了热管理应用, MXenes 纳米复合材料还具有优异的电磁屏蔽性能。如图 5(g-i)所示, $\text{Ti}_3\text{CNT}_x/\text{CMC}/\text{环氧树脂}$ 复合块体在 8.2~12.4 GHz 范围内具有 28 dB 的屏蔽效能,能够满足商用电磁屏蔽材料的要求($>20 \text{ dB}$)。尽管 Ti_3CNT_x 的含量很低,但由于层状结构的设计,当电磁波到达材料表面时,部分电磁波被反射,剩余的电磁波进入仿生导电贝壳内部,在层状结构内部发生多次反射和散射,对电磁波能量产生了有效吸收和衰减^[16]。除此以外, MXenes 还在离子筛分、储能及传感领域具有潜在的应用。例如, Kang 等^[50]采用非共价作用修饰 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜策略,通过乙醇与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 形成氢键网络实现修饰,该薄膜具有优异的离子筛分能力,质子阳离子($\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$)的选择性分别高于纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜 50 和 30 倍。Yan 等^[51]使用带正电的 rGO-PDDA 和带负电的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$,通过静电自组装策略制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -石墨烯复合膜,当扫描速率为 $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,容量电容为 $1040 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。此外,具有仿生互联结构的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米复合薄膜具有优异的机械传感性能,其灵敏度比原始薄膜提高了 8.69 倍,可以应用于人体生理信号的检测,比如脉搏、声音、关节活动等^[52]。总而言之,高性能 MXenes 纳米复合材料具有广阔的功能应用前景,在电子传感、航空航天等重大领域具有应用潜力。

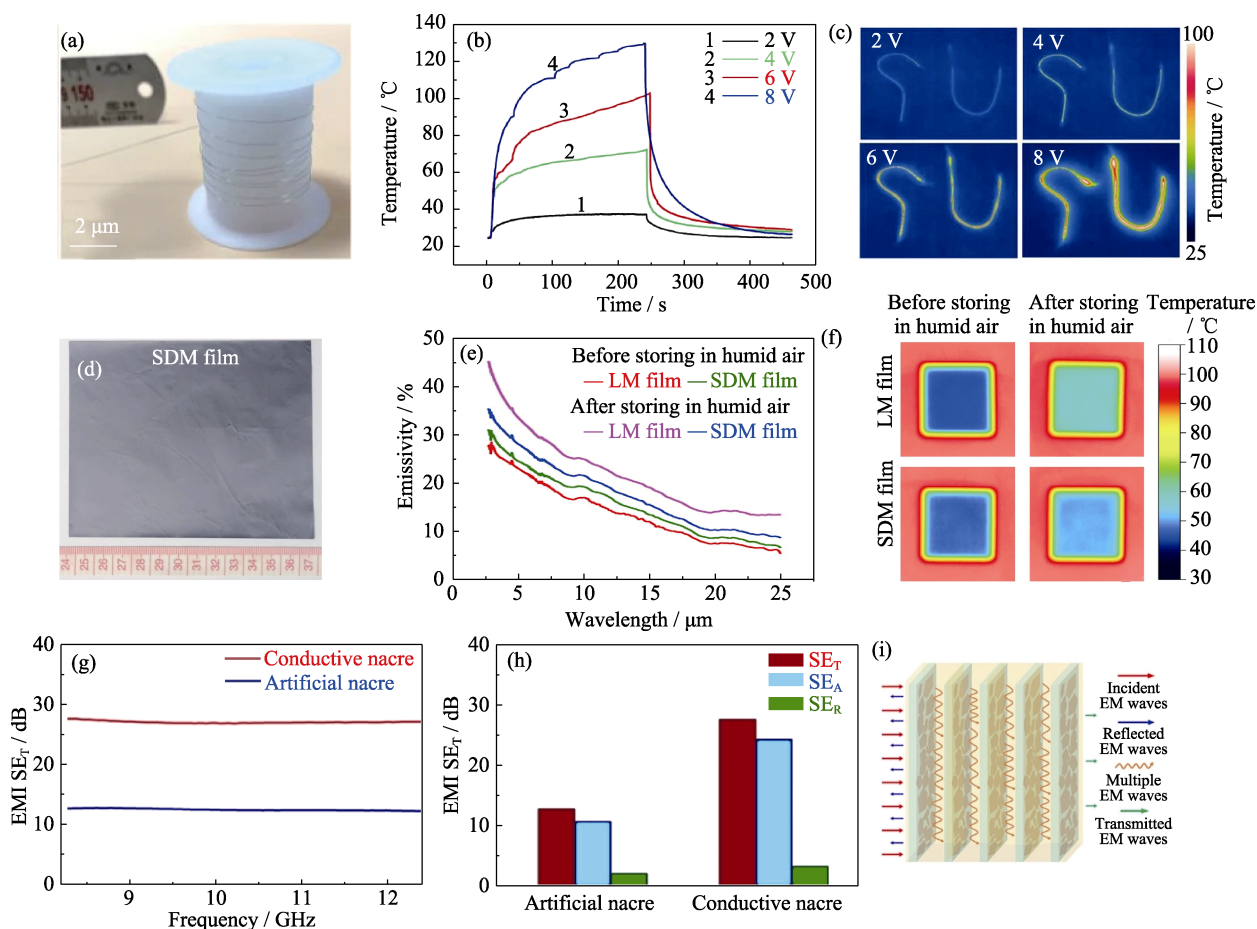


图5 高强度 MXenes 纳米复合材料的功能应用

Fig. 5 Functional applications of high strength MXenes nanocomposites

(a) Photograph of several meters long MGP-T fibers; (b) Temperature-time curves of MGP-T fibers when applied DC voltage of 2–8 V; (c) Photographs of MGP-T fibers with different letter shapes when applied various DC voltage of 2–8 V^[23]; (d) Photograph of sequentially densified MXene; (e) Mid-IR emissivity spectra and (f) IR photographs on a hot plate with a constant temperature of 100 °C for LM and SDM films before and after storage for 10 d in humid air with 100% relative humidity^[24]; (g) EMI SE_T of artificial and conductive nacre; (h) SE_T , SE_A , and SE_R at 8.2 GHz of artificial nacre and conductive nacre; (i) Schematic illustration of the proposed EMI shielding mechanism of conductive nacre^[14]

4 总结与展望

本文从 MXenes 纳米材料的力学性能出发, 回顾并讨论了高性能 MXenes 纳米复合材料的发展历程和最新研究进展。同时, 介绍了高性能 MXenes 纳米复合材料在电热、热伪装以及电磁屏蔽等领域的功能应用。尽管高性能 MXenes 纳米复合材料在制备、表征和应用等方面已经取得了巨大的进展, 但仍然存在挑战和需要改进的地方。为此, 提出下述见解, 期望为进一步研究高性能 MXenes 纳米复合材料提供一些参考。

MXenes 纳米片的尺寸、层数以及表面官能团决定了 MXenes 纳米复合材料的性能。目前常见的 MXenes 合成方法主要包括化学刻蚀及化学气相合成法等, 但制备出来的 MXenes 纳米片存在许多缺陷, 片径大小和层数也不均匀, 进而严重影响 MXenes 纳

米复合材料的性能。此外, 目前 MXenes 制备规模较小且耗时, 很难满足后续规模化制备 MXenes 纳米复合材料的需求。因此, 需要开发规模化制备 MXenes 的技术, 提高 MXenes 纳米片的质量和产量, 进而实现规模化、低成本、高效率的制备。

在高性能 MXenes 纳米复合材料的组装制备过程中, 界面相互作用、取向和孔隙是影响其性能的主要因素。首先, MXenes 层间相互作用较弱, 需要引入其他界面相互作用(共价键、离子键等)形成协同效应来提升 MXenes 纳米复合材料的性能; 其次, MXene 纳米复合纤维、薄膜和块体中 MXenes 纳米片的无序堆积同样会降低其性能, 需要采用外力拉伸牵引、离心浇铸、刮涂剪切以及热退火等方法来改善 MXenes 纳米片的取向排列, 进一步提升其性能; 再者, MXenes 纳米复合材料中的孔隙缺陷同样会降低其性能, 因此通过有序界面交联致密化、小尺寸纳米片填充以及多策略结合的方法可以有效消除 MXenes

纳米复合材料中的孔隙缺陷。特别地,对于 MXenes 纳米复合纤维,为了实现可穿戴应用,还需要考虑纤维的其他性能,例如可洗涤性和透气性等。对于 MXenes 纳米复合块体材料,需要解析其微观结构与力学性能的构效关系,从而更精准地进行组装调控。

对于 MXenes 纤维、薄膜和块体纳米复合材料,其制备工艺仍处于初步研究阶段,存在效率低、规模小等问题。例如,通过真空抽滤法制备 MXenes 复合薄膜,通常需要数个小时;利用冷冻干燥法制备 MXenes 复合块体也需要较长的时间,效率低且能耗高。与此同时,受限于真空抽滤、冰模板等制备装置的尺寸,制备的 MXenes 纳米复合材料的尺寸被局限在较小的尺寸内,一般很难达到米级尺度范围。如何大面积、高效率、规模化制备 MXenes 纳米复合材料是推动高性能 MXenes 纳米复合材料发展的关键。因此,利用刮涂、3D 打印以及其他组装制备技术来突破 MXenes 纳米复合材料尺寸的限制,有望实现大面积、规模化 MXenes 纳米复合材料的制备。

本文重点关注了 MXenes 纳米复合材料的力学性能,并介绍了高性能 MXenes 纳米复合材料在电热、热伪装以及电磁屏蔽等方面的功能应用。实际上,高力学性能和功能特性难以平衡,引入功能特性的填料往往会造成其力学性能的大幅下降。因此,在引入功能组分的同时,要兼顾其优异的力学性能,满足多场景的应用需求,制备结构-功能一体化的高强度 MXenes 纳米复合材料,是未来高性能 MXenes 纳米复合材料的发展方向。

综上所述,目前高性能 MXenes 纳米复合材料的研究和应用还存在许多问题。随着研究人员的不断探索,高性能 MXenes 纳米复合材料的研究将日趋完善,并应用到航空航天和建筑等领域。

参考文献:

- [1] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Advanced Materials*, 2011, **23**(37): 4248.
- [2] MOHAMMADI A V, ROSEN J, GOGOTSI Y. The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes). *Science*, 2021, **372**(6547): eabf1581.
- [3] WEI Y, ZHANG P, SOOMRO R A, *et al.* Advances in the synthesis of 2D MXenes. *Advanced Materials*, 2021, **33**(39): 2103148.
- [4] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, *et al.* Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene). *Chemistry of Materials*, 2017, **29**(18): 7633.
- [5] LIM K R G, SHEKHIREV M, WYATT B C, *et al.* Fundamentals of MXene synthesis. *Nature Synthesis*, 2022, **1**(8): 601.
- [6] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, *et al.* 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials. *Advanced Materials*, 2014, **26**(7): 992.
- [7] WENG G M, LI J, ALHABEB M, *et al.* Layer-by-layer assembly of cross-functional semi-transparent MXene-carbon nanotubes composite films for next-generation electromagnetic interference shielding. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(44): 1803360.
- [8] BORYSIUK V N, MOCHALIN V N, GOGOTSI Y. Molecular dynamic study of the mechanical properties of two-dimensional titanium carbides $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n$ (MXenes). *Nanotechnology*, 2015, **26**(26): 256705.
- [9] LIPATOV A, LU H, ALHABEB M, *et al.* Elastic properties of 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene monolayers and bilayers. *Science Advances*, 2018, **4**(6): eaat0491.
- [10] SEYEDIN S, YANZA E R S, RAZAL J M. Knittable energy storing fiber with high volumetric performance made from predominantly MXene nanosheets. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(46): 24076.
- [11] LEVITT A, SEYEDIN S, ZHANG J, *et al.* Bath electrospinning of continuous and scalable multifunctional MXene-infiltrated nanoyarns. *Small*, 2020, **16**(26): 2002158.
- [12] UZUN S, SEYEDIN S, STOLTZFUS A L, *et al.* Knittable and washable multifunctional MXene-coated cellulose yarns. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(45): 1905015.
- [13] LI L, CAO Y, LIU X, *et al.* Multifunctional MXene-based fireproof electromagnetic shielding films with exceptional anisotropic heat dissipation capability and joule heating performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(24): 27350.
- [14] ZHANG J, KONG N, UZUN S, *et al.* Scalable manufacturing of free-standing, strong $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene films with outstanding conductivity. *Advanced Materials*, 2020, **32**(23): e2001093.
- [15] JIN X, WANG J, DAI L, *et al.* Flame-retardant poly(vinyl alcohol)/MXene multilayered films with outstanding electromagnetic interference shielding and thermal conductive performances. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **380**: 122475.
- [16] WANG H, LU R, YAN J, *et al.* Tough and conductive nacre-inspired MXene/epoxy layered bulk nanocomposites. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **62**(9): e202216874.
- [17] WANG L, QIU H, SONG P, *et al.* 3D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/C hybrid foam/epoxy nanocomposites with superior electromagnetic interference shielding performances and robust mechanical properties. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 2019, **123**: 293.
- [18] ZHUANG Z, CHEN H, LI C. Robust pristine mxene films with superhigh electromagnetic interference shielding effectiveness via spatially confined evaporation. *ACS Nano*, 2023, **17**(11): 10628.
- [19] LI L, CHENG Q. Bioinspired nanocomposite films with graphene and MXene. *Giant*, 2022, **12**: 100117.
- [20] WAN X, LI X, WANG Y, *et al.* Strong sequentially bridged MXene sheets. *PNAS*, 2020, **117**(44): 27154.
- [21] LI L, CHENG Q. MXene based nanocomposite films. *Exploration*, 2022, **2**(4): 20220049.
- [22] LING Z, REN C E, ZHAO M Q, *et al.* Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance. *PNAS*, 2014, **111**(47): 16676.
- [23] YANG Q, XU Z, FANG B, *et al.* MXene/graphene hybrid fibers for high performance flexible supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(42): 22113.
- [24] CAO W T, CHEN F F, ZHU Y J, *et al.* Binary strengthening and toughening of MXene/cellulose nanofiber composite paper with nacre-inspired structure and superior electromagnetic interference shielding properties. *ACS Nano*, 2018, **12**(5): 4583.
- [25] SHIN H, EOM W, LEE K H, *et al.* Highly electroconductive and mechanically strong $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene fibers using a deformable

- MXene gel. *ACS Nano*, 2021, **15**(2): 3320.
- [26] WAN S, LI X, CHEN Y, *et al.* High-strength scalable MXene films through bridging-induced densification. *Science*, 2021, **374**(6563): 96.
- [27] ZHOU T, YU Y, HE B, *et al.* Ultra-compact MXene fibers by continuous and controllable synergy of interfacial interactions and thermal drawing-induced stresses. *Nature Communications*, 2022, **13**: 4564.
- [28] WAN S, LI X, CHEN Y, *et al.* Ultrastrong MXene films via the synergy of intercalating small flakes and interfacial bridging. *Nature Communications*, 2022, **13**: 7340.
- [29] LIU J, LIU Z, ZHANG H B, *et al.* Ultrastrong and highly conductive MXene-based films for high-performance electromagnetic interference shielding. *Advanced Electronic Materials*, 2020, **6**(1): 1901094.
- [30] MA Z, KANG S, MA J, *et al.* Ultraflexible and mechanically strong double-layered aramid nanofiber-Ti₃C₂T_x MXene/silver nanowire nanocomposite papers for high-performance electromagnetic interference shielding. *ACS Nano*, 2020, **14**(7): 8368.
- [31] LEE G S, YUN T, KIM H, *et al.* Mussel inspired highly aligned Ti₃C₂T_x MXene film with synergistic enhancement of mechanical strength and ambient stability. *ACS Nano*, 2020, **14**(9): 11722.
- [32] WAN Y, XIONG P, LIU J, *et al.* Ultrathin, strong, and highly flexible Ti₃C₂T_x MXene/bacterial cellulose composite films for high-performance electromagnetic interference shielding. *ACS Nano*, 2021, **15**(5): 8439.
- [33] LIPTON J, WENG G M, ALHABEB M, *et al.* Mechanically strong and electrically conductive multilayer MXene nanocomposites. *Nanoscale*, 2019, **11**(42): 20295.
- [34] ZHOU T, WU C, WANG Y, *et al.* Super-tough MXene-functionalized graphene sheets. *Nature Communications*, 2020, **11**: 2077.
- [35] LEI C, ZHANG Y, LIU D, *et al.* Metal-level robust, folding endurance, and highly temperature-stable MXene-based film with engineered aramid nanofiber for extreme-condition electromagnetic interference shielding applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(23): 26485.
- [36] JI C, WANG Y, YE Z, *et al.* Ice-templated MXene/Ag-epoxy nanocomposites as high-performance thermal management materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(21): 24298.
- [37] MATHIS T S, MALESKI K, GOAD A, *et al.* Modified MAX phase synthesis for environmentally stable and highly conductive Ti₃C₂ MXene. *ACS Nano*, 2021, **15**(4): 6420.
- [38] LIU R, LI W. High-thermal-stability and high-thermal-conductivity Ti₃C₂T_x MXene/poly(vinyl alcohol) (PVA) composites. *ACS Omega*, 2018, **3**(3): 2609.
- [39] GHOLIVAND H, FULADI S, HEMMAT Z, *et al.* Effect of surface termination on the lattice thermal conductivity of monolayer Ti₃C₂T_x MXenes. *Journal of Applied Physics*, 2019, **126**(6): 065101.
- [40] CHEN L, SHI X, YU N, *et al.* Measurement and analysis of thermal conductivity of Ti₃C₂T_x MXene films. *Materials (Basel)*, 2018, **11**(9): 1701.
- [41] NGUYEN V P, LIM M, KIM K S, *et al.* Drastically increased electrical and thermal conductivities of Pt-infiltrated MXenes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(17): 10739.
- [42] ZHA X H, ZHOU J, ZHOU Y, *et al.* Promising electron mobility and high thermal conductivity in Sc₂CT₂ (T = F, OH) MXenes. *Nanoscale*, 2016, **8**(11): 6110.
- [43] LI L, SHI M, LIU X, *et al.* Ultrathin titanium carbide (MXene) films for high-temperature thermal camouflage. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(35): 2101381.
- [44] LI Y, XIONG C, HUANG H, *et al.* 2D Ti₃C₂T_x MXenes: visible black but infrared white materials. *Advanced Materials*, 2021, **33**(41): 2103054.
- [45] LIU X, JIN X, LI L, *et al.* Air-permeable, multifunctional, dual-energy-driven MXene-decorated polymeric textile-based wearable heaters with exceptional electrothermal and photothermal conversion performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(25): 12526.
- [46] LIU L X, CHEN W, ZHANG H B, *et al.* Flexible and multifunctional silk textiles with biomimetic leaf-like MXene/silver nanowire nanostructures for electromagnetic interference shielding, humidity monitoring, and self-derived hydrophobicity. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(44): 1905197.
- [47] SHAHZAD F, ALHABEB M, HATTER C B, *et al.* Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science*, 2016, **353**(6304): 1137.
- [48] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nature Reviews Materials*, 2017, **2**(2): 17.
- [49] YUN T, KIM H, IQBAL A, *et al.* Electromagnetic shielding of monolayer MXene assemblies. *Advanced Materials*, 2020, **32**(9): e1906769.
- [50] KANG Y, HU T, WANG Y, *et al.* Nanoconfinement enabled non-covalently decorated MXene membranes for ion-sieving. *Nature Communications*, 2023, **14**: 4075.
- [51] YAN J, REN C E, MALESKI K, *et al.* Flexible MXene/graphene films for ultrafast supercapacitors with outstanding volumetric capacitance. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27**(30): 1701264.
- [52] WANG K, LOU Z, WANG L, *et al.* Bioinspired interlocked structure-induced high deformability for two-dimensional titanium carbide (MXene)/natural microcapsule-based flexible pressure sensors. *ACS Nano*, 2019, **13**(8): 9139.