

多功能 MXene 油墨：面向印刷能源及电子器件的新视角

邓顺桂^{1,2}, 张传芳¹

(1. 四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610065; 2. 瑞士联邦理工学院 联邦材料科学与技术研究所, 杜本多夫 CH-8600, 瑞士)

摘要: 基于功能油墨的先进印刷技术(打印、涂布), 能够突破传统制造手段的瓶颈, 实现具有复杂结构和特定功能的个性化薄膜及电子器件的快速成型, 在可穿戴智能识别、能源存储、电磁屏蔽及吸波、触摸显示等领域展现出巨大的应用前景。印刷先进能源及电子器件的关键在于, 开发先进功能油墨材料和与之相匹配的先进印刷技术。2011 年发现的 MXene 材料, 是一类由过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物所组成的二维大家族的总称, 因其卓越的物理和化学性质(如高电导率、出色的亲水性和丰富的表面化学)而受到广泛关注, 特别适合作为印刷电子器件的油墨材料。探索 MXene 油墨的印刷行为特征并厘清 MXene 油墨在印刷关键环节中的机理, 不仅有助于获得高精度的 MXene 油墨印刷图案, 而且可以为印刷多尺度、多材料的多功能薄膜和电子器件打下了坚实基础。本文首先介绍了 MXene 的制备及其片层胶体的化学稳定性, 并对其流变学特性、可打印油墨的形成、油墨印刷行为以及与之适配的打印方法进行了讨论, 着眼于 MXene 油墨在能源、健康监测和传感应用方面的最新进展, 分析了该领域面临的挑战和未来的发展方向, 为该领域的研究者提供新的视角和启示。

关键词: 印刷电子; 功能油墨; MXene; 增材制造; 健康监测; 专题评述

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)02-0195-09

MXene Multifunctional Inks: a New Perspective toward Printable Energy-related Electronic Devices

DENG Shungui^{1,2}, ZHANG Chuanfang¹

(1. College of Materials Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Laboratory for Functional Polymers, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, Dübendorf CH-8600, Switzerland)

Abstract: Advanced ink printing techniques, such as printing and coating, have overcome the limitations of traditional manufacturing methods, allowing for rapid prototyping of films and electronic devices with sophisticated structures and specific functions. These techniques hold enormous potential in wearable smart identification, energy storage, electromagnetic shielding and absorption, touch display, and so on. The key to printing advanced energy and electronic devices lies in the development of cutting-edge functional inks and their corresponding printing technologies. MXene, a family of two-dimensional compounds composed of transition metal carbides, nitrides, or carbonitrides, was discovered in 2011. MXene exhibits remarkable physical and chemical properties, including high

收稿日期: 2023-09-24; 收到修改稿日期: 2023-10-15; 网络出版日期: 2023-11-10

基金项目: 国家自然科学基金(22209118, 00301054A1073, 20826044D3083, 20822041G4080, 1082204112A26)

National Natural Science Foundation of China (22209118, 00301054A1073, 20826044D3083, 20822041G4080, 1082204112A26)

作者简介: 邓顺桂(1996-), 男, 博士研究生. E-mail: shungui.deng@empa.ch

DENG Shungui (1996-), male, PhD candidate. E-mail: shungui.deng@empa.ch

通信作者: 张传芳, 教授. E-mail: chuanfang.zhang@scu.edu.cn

ZHANG Chuanfang, professor. E-mail: chuanfang.zhang@scu.edu.cn

conductivity, pronounced hydrophilicity, and diverse surface chemistry, which has garnered significant attention within the research community and made it particularly suitable as inks in printing applications. Conducting research on the printing behavior and mechanisms of MXene inks is crucial not only for achieving high-precision patterns but also for establishing a solid foundation for manufacturing techniques that can precisely create multiscale, multimaterial and multifunctional films, and electronic devices. This article begins with a brief discussion of MXene flakes' synthesis and colloidal stability, followed by a detailed examination of its rheological characteristics, printable ink formulation, and printing methods. Additional, special attention is given to the latest advances of MXene ink in energy, health, and sensing applications. The perspective concludes with a summary of current research challenges and future directions in this area, offering new perspectives and insights for researchers.

Key words: printing; functional ink; MXene; additive manufacturing; health monitoring; perspective

在过去的数十年里,二维材料以其独特的物理和化学性质,在材料科学领域中备受关注。特别是近年来,将二维纳米材料与增材制造相结合,突破了传统加工策略难以实现的精密结构,展示出二维材料在个性化制备功能薄膜和电子器件中的巨大潜力,激发了研究者们对印刷电子学领域的浓厚兴趣^[1]。目前,二维材料大家族包括数百种已发现和数千种预测的成员。这些二维材料通常可以通过基于溶液的方法合成或者在液相中从层状晶体剥离而来。所获得的二维纳米片悬浮液可进一步加工成功能油墨^[2]。这两个过程在制备分散体及其大规模生产中十分关键。对二维纳米片的后续处理,如根据纳米片的大小和厚度进行分选、官能团修饰以及复合等,可以进一步调控油墨的物理化学性质^[3]。实际上,早在 2012 年二维材料就与印刷技术相结合,当时利用喷墨打印技术制造了基于液相剥离石墨烯的分散体,用于制造场效应晶体管^[4]。从那时起,这一领域已经从直接使用溶液处理未经优化的分散体作为油墨,发展到为特定印刷技术和应用需求制造定制化油墨,应用于透明电极、超级电容器、传感器等领域^[5]。

迄今为止,研究者们已经多次尝试利用二维纳米材料制备具有特定功能性的油墨。例如石墨烯^[6]、二硫化钼^[7]和黑磷^[8]油墨均已被广泛报道。然而,这些油墨的疏水性极大阻碍了水系油墨的构筑。为了解决这个问题,研究者们通常会加入一些添加剂,如表面活性剂、黏结剂或导电剂等添加剂^[9],用以改善材料在油墨中的分散性,并调整油墨的流变特性、浓度和导电性等。常见的导电剂如银纳米颗粒^[10]、石墨烯片^[11]和镓^[12]等,而黏结剂则通常包括聚氨酯树脂和丙烯酸酯共聚物等^[13]。这些已经作为高性能导电油墨添加剂应用多年,并且这一领域的研究工作一直在推进^[14]。

作为二维材料家族的新兴成员,MXene 是一类非传统的二维过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物的总称^[15-17]。它通常从前驱体 MAX 相中剥离而来,并具有通用的化学式 $M_{n+1}X_nT_x$ ($n=1, 2, 3, 4$), 其中 M 表示前过渡金属, A 主要是第 13 或 14 族元素, X 为碳或者氮,而 T 则为末端基团^[18]。MXene 以其独特的性质,特别适合作为印刷电子器件的油墨材料^[19]。首先,MXene 片由于其表面的官能团,如 $-O$ 、 $-F$ 和 $-OH$, 而表现出显著的亲水性。其次,MXene 表面呈现高度的负电荷状态(Zeta 电位 < -30 mV), 使其能够在水性和多种有机溶剂中形成稳定的胶态分散体^[20]。以 $Ti_3C_2T_x$ 为例,它在水中具有出色的分散能力,浓度范围从 < 1 mg/mL 扩展到数百 mg/mL, 无需添加任何表面活性剂^[21]。这对于印刷应用来说十分关键,因为任何残留的表面活性剂都有可能对印刷或涂层的电学性能造成不利影响。另外,MXene 可以在无流变学改性剂的情况下,形成超高浓度、超高黏度的 MXene 油墨。而 MXene 稳定的分散特性使得利用超声等手段来调整 MXene 的属性更为方便,包括尺寸和缺陷等,这对其物理性质有显著影响^[20]。

相较于传统的器件加工方法,将 MXene 油墨与先进印刷手段相结合具有显著的优势,例如重复性高、材料利用率高、快速高效、个性化定制等^[22]。迄今为止,喷墨打印、丝网印刷、挤出打印和转移印刷等多种技术已被成功应用于 MXene 器件的制造,涉及超级电容器、传感器、电磁屏蔽设备以及光电子器件等^[23]。不同的油墨特性适应不同的印刷方法,对产品的分辨率、结构和性能都有所影响。因此,研究者会根据目标性能和特征选择合适的印刷技术。本文从 MXene 的制备和化学稳定性出发,深入分析了 MXene 油墨的流变学行为、印刷行为,探讨了各种印刷技术、印刷策略和潜在的应用领域。

总的来说, 基于 MXene 油墨的印刷电子方向仍然处于起步阶段, 但已展示出巨大的应用前景。

1 MXene 的制备和化学稳定性

通过酸刻蚀 MAX 相, 再通过反复摇晃(例如手摇)或超声剥离, 便可获得单分散的 MXene 片层或胶体。2011 年, Gogotsi 与 Barsoum 团队将 Ti_3AlC_2 粉末浸泡在质量浓度 50% 的氢氟酸中长达 24 h, 然后用去离子水反复洗涤和离心, 成功获得了首个 MXene 成员— $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ^[24]。在刻蚀过程中, 由于 Ti-Al 键比 Ti-C 键更易断裂, 氢氟酸可以在不破坏 Ti_3C_2 层状结构的情况下, 有效去除 Al 原子层, 反应生成氟化物(AlF_3), 最终得到手风琴状的 Ti_3C_2 。然而, 使用 HF 刻蚀存在一定的风险和局限, 且刻蚀剂本身的强腐蚀性会在 MXene 中产生缺陷群。因此, 研究人员寻求更加温和的腐蚀剂来替代氢氟酸。Ghidiu 等^[25]采用 HCl 和 LiF 的混合溶液作为刻蚀剂, 先将一定量的 LiF 溶解在 6 mol/L 的 HCl 中, 随后将 Ti_3AlC_2 粉末缓慢加入该溶液中, 刻蚀温度在 40 °C 保持 45 h。熔融盐刻蚀为 MXene 的合成提供了另一种有效的刻蚀方法, Urbankowski 等^[26]首次利用加热氟化物盐(KF、LiF 和 NaF 的混合物)从 Ti_4AlN_3 粉末中刻蚀 Al 原子, 从而获得分层的 Ti_4N_3 MXene。除此之外, 有些方法完全无需使用氟, 如碱处理法, 将 Ti_3AlC_2 置于高浓度氢氧化钠中进行水处理, 便可得到高纯度的 Ti_3C_2 MXene^[27]。最近, Shen 等^[28]通过电化学方法, 以 Ti_3AlC_2 和 Ni 为阳极和阴极, 成功合成了 MXene。总的来说, 通过上述方法制备的 MXene 富含各种端基基团($-\text{O}$, $-\text{OH}$ 等), 非常适合作为印刷各种电子器件的油墨。

制备高性能的 MXene 基薄膜和印刷电子器件, 首先需要确保 MXene 油墨的稳定存储。而 MXene 片层的氧化稳定性对于制备高质量稳态 MXene 油墨至关重要。Zhang 等^[29]首次揭示了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层在水溶液中的降解机制。如图 1 所示, 新制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 样品在空气中暴露一周后, MXene 片层边缘开始出现主要由锐钛矿 TiO_2 构成的沉淀物, 并可观察到无序碳。随着 MXene 在水溶液中进一步老化, 降解现象明显增加, 氧化开始从 MXene 片层的边缘逐渐向内部蔓延, 且降解速率呈指数式衰减。此外, 降解速率还与 MXene 片的大小成反比, 光强和温度等因素也会加速 MXene 的降解过程。为了提高油墨的稳定性, 首选的方法是密封水溶液、惰性气体充压并在低温下储存。受此启发, Natu 等^[30]采用了聚阴离子来封装 MXene 片层的边缘来减缓 MXene 的

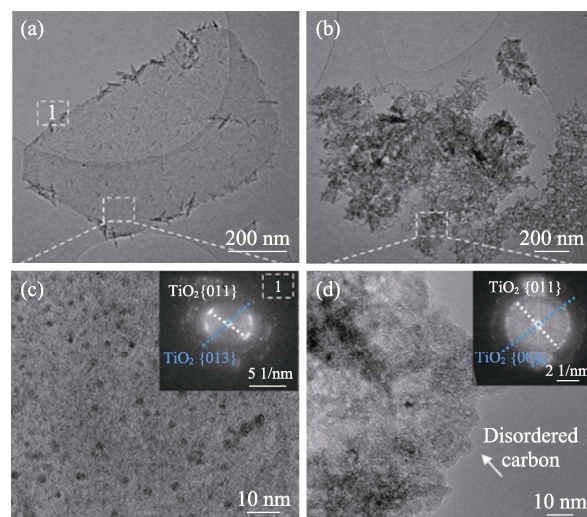


图1 新鲜 MXene 片层存放(a, c) 7 d 和(b, d) 30 d 后的透射电子显微镜(TEM)照片^[29]

Fig. 1 TEM images of MXene flakes aged for (a, c) 7 d and (b, d) 30 d^[29]

氧化过程。Zhao 等^[31]也在 MXene 溶液中加入类似的抗氧化剂来提高其稳定性。然而, 添加抗氧化剂会使后续处理步骤变得复杂。因此, Fan 等^[32]根据 MXene 胶体稳定性与浓度的正相关性, 将 MXene 溶液浓缩成超高浓度面团状物质, 通过片层之间的相互作用延缓了 MXene 的氧化。Zhang 等^[33]在后续研究中则解决了 MXene 面团在长期储存时存在的分散性消退问题, 强调低温储存和严密封装在维持 MXene 高分散性、稳定性方面的重要性, 并成功地使 MXene 在两个月内保持了良好的分散性和化学稳定性。

2 MXene 油墨的印刷

2.1 油墨的流变行为

油墨在剪切应力下的响应行为决定了其流变性能, 进而影响与之适配的打印技术、打印重复性以及打印图案的质量和精度^[34]。液体的流动行为可用黏度(η)与剪切速率(σ)的关系来描述。例如, 当黏度随着剪切速率的增大而降低, 即表现为剪切变稀的行为, 则该流体适用于各种打印/涂布技术, 如丝网印刷、喷墨打印和挤出打印^[35]。通常情况下, 剪切变稀的液体亦可通过臆塑性和触变性来描述。凡是具有这两种行为的流体可以在剪切场(如流体通过喷嘴)下流动(即臆塑性), 并且在撤销剪切场(如流体离开喷嘴)下瞬间恢复高黏度(即触变性), 从而维持打印后的图案成形而不至于散架^[36]。不同打印/涂布方法对油墨的流变性有不同需求。例如, 挤出打印和丝网印刷通常需要较高黏度的油墨, 而喷墨打

印则需要黏度和表面张力非常低的油墨。对于 MXene 油墨,除了通过浓度调控黏度以外,单层与多层 MXene 之间也显示出截然不同的流变响应行为。此外,片层尺寸、溶剂的表面张力等因素也会影响油墨的流变学特性,进而影响印刷技术的选择^[34]。换句话说,精准调控 MXene 油墨的流变特性,使之适配于特定的打印技术显得尤为重要。

2.2 油墨的印刷技术

在获得精细调控的 MXene 油墨的基础上,选择与之适配的印刷技术是实现低成本精密制造 MXene 图案结构及集成电子器件的关键。在众多印刷技术中,喷墨打印、挤出打印、丝网印刷、激光加工等被广泛应用于 MXene 图案的制作。根据承印物(印刷基板)和印刷设备是否直接接触,这些工艺可以划分为非接触式印刷如挤出打印、喷墨印刷等,以及接触式印刷如丝网印刷、转移印刷等。不同印刷工艺对油墨黏度的要求从高到低依次为:挤出打印>丝网印刷>转移印刷>喷墨打印。其中一些印刷工艺以其独特的操作可能性和可用于大规模、低成本器件制造的潜力,为设计和实现具有多种接口和交互功能的集成器件提供了可能。图 2 和图 3 分别展示了四种主要的印刷技术及其在通量、所需油墨黏度和打印分辨率方面的比较。针对上述四种印刷技术将分别进行简要的概括。

2.2.1 丝网印刷

丝网印刷是一种以图案化的丝网为模板,将高黏度的油墨积压在承印物上,实现图案化沉积的印刷工艺^[41]。在橡胶刮刀施加的特定剪切力下,油墨的黏度呈线性降低,使其更容易通过丝网流向基材表面。当解除剪切力后,油墨会迅速恢复到较高黏

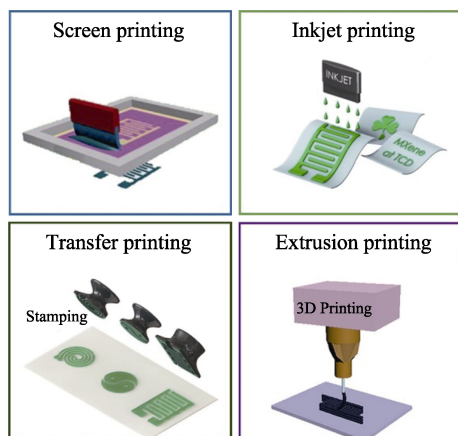


图 2 MXene 油墨的四种主要印刷技术的示意图

Fig. 2 Diagram of the four main printing technologies for MXene ink

Screen printing^[37], inkjet printing^[38], transfer printing^[39] and extrusion printing^[40]

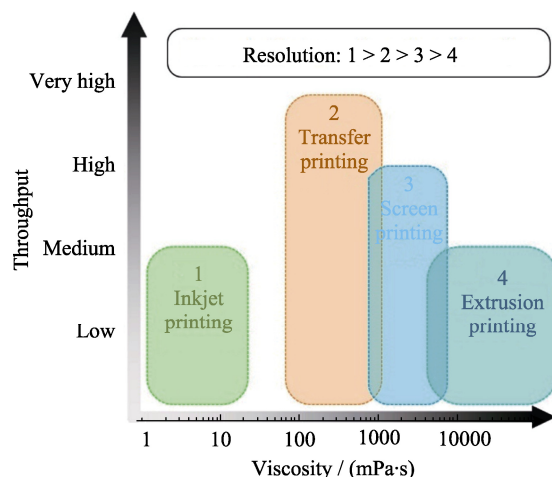


图 3 四种主要印刷技术的通量、所需油墨黏度和打印分辨率之间的对比

Fig. 3 Relationship between throughput, ink viscosity and resolution provided for the four major printing methods

度状态以防止图案扩散,从而确保印刷图案的清晰度。适合丝网印刷的油墨黏度范围在 500~5000 cp 之间^[42]。目前最先进的丝网印刷分辨率可以达到 30~50 μm ,这已经能够满足多数高精度电子应用的需求^[37]。丝网印刷具有厚度可控、低成本和可大批量生产的优势,主要局限在于印刷分辨率较低以及表面粗糙度较高^[20]。

2.2.2 转移印刷

转移印刷是将目标材料从一个中间载体转移到预定基板上的技术,广泛应用于柔性/可拉伸电子产品领域^[43]。其中,凹版印刷和柔版印刷是最有希望实现规模化制造电子器件的技术。凹版印刷是利用凹版滚筒内预先刻入的设计图案,在压力作用下将凹槽内的油墨转移到承印物上的过程。柔版印刷则是将油墨均匀涂在网纹滚筒表面,通过柔性印刷版转移到印刷基底上并沉积的过程。为了确保高效沉积,油墨和供体/基材之间的黏附力需要精细优化。转移印刷的优点在于印刷速度快,可扩展性强,缺点是印刷版的设置和原型的制作成本较高,并且存在一些精度方面的限制^[20]。

2.2.3 喷墨打印

喷墨打印是一种非接触性、无压力、无需制版且具有高分辨率的数字印刷技术,已广泛应用于制造各种器件,例如晶体管、传感器、显示器等^[44-45]。在喷墨打印中,油墨在墨泵特定的压力驱动下从喷嘴喷出并形成连续的墨流,然后通过调节墨泵的压力和电压设置,可以生成一系列微小的墨滴。通过高压电场时,墨滴带电,撤销电场时,带电的微墨滴在偏转电极的直流场作用下发生偏转,形成印刷墨束,进而喷射到印刷基材上完成印刷过程。喷墨

打印以其特殊的非接触式打印特性, 可以适配各种基材。通常, 喷墨打印需要非常低的黏度($1\sim 20\text{ mPa}\cdot\text{s}$)和适当的表面张力, 以确保单个墨滴的稳定喷射^[38, 46]。经过广泛研究, 喷墨打印技术已经展现出许多优势, 如高分辨率、复杂图案的打印能力以及多种基材的兼容性。然而, 制备适宜流变特性和形态特征的油墨仍是一大挑战^[20]。

2.2.4 挤出打印

挤出打印是一种可以构建复杂结构的工艺, 广泛应用于多种行业。在打印过程中, 油墨以细丝的形式从喷嘴中挤压出来, 并按照精确的路径逐层堆积在基材上, 最终形成预定的三维结构。通常适用于挤出打印的油墨黏度范围在 $10^3\sim 10^6\text{ cp}$ 之间^[36]。挤出打印具有多种优势, 例如能够精确控制打印图案的厚度和整体形状, 同时打印灵活性出色, 并且具有成本效益高、环境友好的特点。挤出打印的主要缺点在于可打印材料的选择有限^[47]。

2.3 可打印 MXene 油墨的配制

传统油墨主要由颜料、溶剂等主要成分以及表面活性剂、黏结剂、流变改性剂等各种添加剂组成。油墨配方中大量的添加剂不仅会降低印刷分辨率, 而且会增加后续处理过程的复杂性, 从而提高器件制造成本^[5]。相对而言, 无添加剂油墨在制造高质量和成本效益良好的器件方面具有明显优势。MXene 剥离片层因其出色的导电性、力学性能和独特的表面化学(亲水的负电基团)而成为构筑高质量无添加剂油墨的优选材料。通过调控 MXene 片层的层数、尺寸、表面化学和合成路径, 可以精准调控 MXene 油墨的质量、流变学性能, 使 MXene 基印刷电子薄膜和器件在印刷精度、分辨率、粗糙度、应用性能均能得到优化, 从而适配不同的应用场景^[48]。

Zhang 等^[29]率先研究了 MXene 水系分散液的稳定性, 揭示了 MXene 片层氧化的起源和主要影响因素, 并提出了大幅延长 MXene 寿命的有效措施。他们发现, 通过增大 MXene 片层尺寸、增加 MXene 分散液浓度、采用惰性气体充压并低温保存、和/或分散在有机极性溶剂中, 都可获得稳定的 MXene 水系分散液(或非水系分散液)。基于此, Zhang 等^[39]开发了黏稠的水系油墨, 并展示了该稳态水系油墨在转移印刷微型固态电容和电子电路中的潜力。Zhang 等^[49-51]发现, 在 MXene 水系油墨中引入化学反应, 可以获得水系复合油墨, 如 MXene-S, MXene-Si 等, 通过后续直接涂布, 则可直接得到大面积的电池正负极材料。在该油墨体系中, MXene 片层充当单相的导电黏结剂, 将传统电池材料中的导电剂和黏结剂合二为一, S 和 Si 则充当锂离子电池正负极活性材料。这种设计可以有效地缓解活性材料在脱嵌锂时产生的结构应力, 确保活性材料与 MXene 导电骨架的有效接触而不分离, 从而协同提升容量、倍率和循环性能。

在此基础上, Zhang 等^[38]进一步深入研究了 MXene 片层与不同溶剂的交互特性, 并成功开发了无添加剂 MXene 水系稳态特种油墨和油系稳态特种油墨, 这两种油墨分别在挤出和喷墨打印中展示出高效的打印性能和优异的空间均匀性, 如图 4 所示。他们首先测试了四种有机溶剂(*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜(DMSO)、二甲基酰胺(DMF)和乙醇)形成的均匀分散 MXene 油墨, 通过研究油墨中的非牛顿流变特性和剪切稀化行为来控制油墨的 Ohnesorge 数(Z)稳定保持在喷射的最佳范围内, 实现稳定的墨滴挤出, 进而获得高分辨喷墨打印图案。另外, MXene 对基底的润湿性和油墨干燥

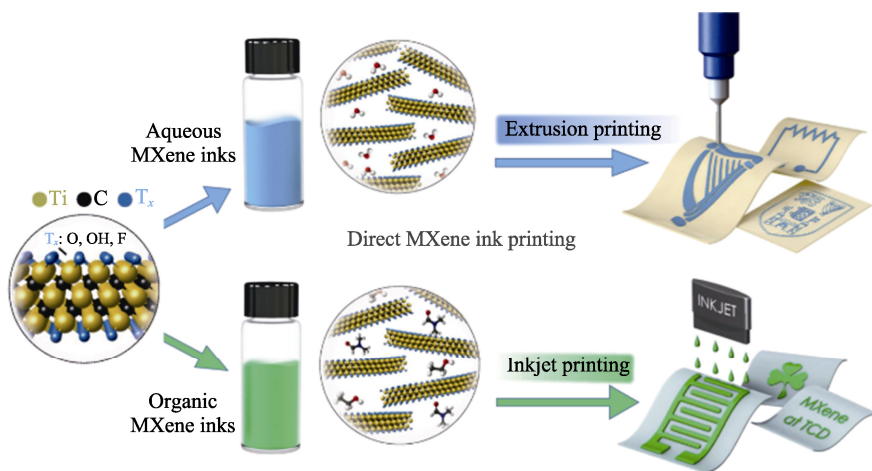


图4 MXene 油墨打印示意图^[38]

Fig. 4 Schematic illustration of direct MXene ink printing^[38]

Aqueous $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ inks are designed for extrusion printing while the $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ organic inks are used for inkjet printing

方式对于均匀的材料沉积至关重要。为了润湿良好,材料表面张力与基底表面能必须有较高的适配度,既不过分润湿(导致最终汪洋一片),也要避免润湿不充分(导致不规则沉积)。为此,Zhang 等^[38]通过在 PET 基底上均匀涂布 AlO_x 纳米涂层,将基底表面能降低到材料表面张力附近进行适配,最终实现了高精度的喷墨打印图案。此外,他们还通过浓缩分散在水中的 MXene 油墨以增加其黏度,最终得到浓度 $\sim 36 \text{ mg/mL}$ 、表观黏度 $\sim 0.71 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的油墨,通过挤出打印获得了高分辨且灵活的全 MXene 电路图案。

为了 MXene 油墨在不同基底上印刷良好,Zhang 等^[52]在 MXene 表面接枝聚苯烯,使 MXene 片层两面呈现截然不同的亲水亲油特性,实现了双亲性 MXene 油墨的个性化定制。这种双亲性油墨可以在众多任意形状的基底上沉积功能涂层,如 PI、PET、玻璃、回形针、螺丝钉、移液枪头等,并形成致密的 MXene 涂层。与上述水系油墨相比,该双亲性油墨的抗氧化性大幅提升。

Barg 等^[40]制备了具有理想黏弹性特征的大尺寸 MXene(横向尺寸 $\sim 8 \mu\text{m}$)水系油墨。实验发现,这种 MXene 油墨表现出显著的剪切稀化行为,且在高速和低速剪切力下具有黏度可逆变化的特性。当 MXene 浓度达到 50 mg/mL 时,油墨的弹性模量(G')和屈服应力增大到可印刷油墨的范围内,同时能保持足够的黏弹性,使得油墨能够轻松通过喷嘴并立即恢复其固体形状,进而通过 3D 打印技术遵循不同结构设计逐层连续挤出 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 油墨,获得独立式高比表面积的 3D 结构。

然而,直接采用少层 MXene 油墨印刷电子的成本太高,其根本原因在于 MXene 的剥离产率太低,而印刷需要大量的油墨。换句话说,在 MXene 片层离心之后,沉积在离心管底部的大量未反应完全的 MAX 前驱体和未剥离完全的多层 MXene 颗粒会被扔弃。如果这批扔弃的残渣可以被利用,形成可印刷的油墨,那么印刷 MXene 基电子器件的成本就会大幅降低。为了实现这一目标,Zhang 等^[37]提出了一种“变废为宝”的策略,来解决 MXene 在印刷过程中,特别是在丝网印刷中需求大量油墨而导致的难以规模化生产和成本居高不下的问题。他们收集了离心分层后的底部沉积物以及上清液倾倒时所保留的单层纳米片,通过添加少量去离子水并进行三辊磨处理,成功制备了均匀的沉淀油墨。借助丝网印刷批量制造了各种精细印刷图案和集成电路图案。这一创新性研究凸显了 MXene 残渣油墨在印刷下一代低成本、高性能柔性可穿戴智能电子产品中的巨大

潜力。

总的来说,研究者们对 MXene 油墨进行了一系列研究和创新,尤其是 Zhang 的团队,他们不仅深入探索了 MXene 油墨的制备和应用,而且为制造低成本和高性能的印刷电子产品提供了有效的策略。图 5 为相应的 MXene 油墨发展的路线图。开发 MXene 油墨不仅为传统油墨存在的问题提供新的思路 and 方案,同时也展示了其在微纳制造和柔性电子印刷领域中的巨大潜力。

3 MXene 油墨在印刷电子的应用

印刷电子是指通过印刷技术制造的电子器件和电路,包括但不限于印刷晶体管、传感器件、储能器件、导电薄膜、天线以及其他与电子电路相关的组件。MXene 凭借出色的机械稳定性、优良的印刷适性,以及简单、快速、低成本的无表面活性剂溶液制备工艺,已经被用于制造各种多功能的电子设备。此外, MXene 的独特结构、丰富的可调表面基团和广泛的功函数选项,为印刷集成电路提供了多种异质结接触类型的可能性。精准控制的多功能印刷图案化技术有望大幅推动 MXene 在电子领域中的应用。

Zhang 等^[39]采用高浓度 MXene 油墨,通过转印技术成功地在纸质基材上制作出了集流体的微型超级电容器(MSC)图案。并进一步借助 3D 打印的凸版滚轴,实现了基于 MXene 油墨的柔性 MSC 的快

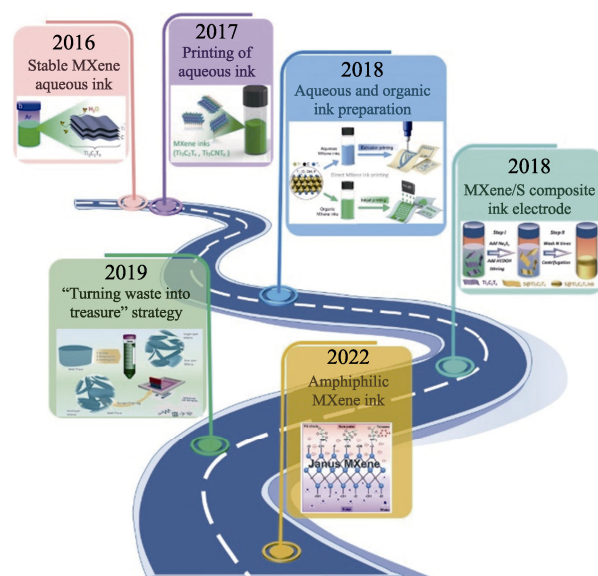


图 5 MXene 油墨的发展时间线路图^[29, 37-39, 52]

Fig. 5 Milestone of the origin and development of MXene ink^[29, 37-39, 52]

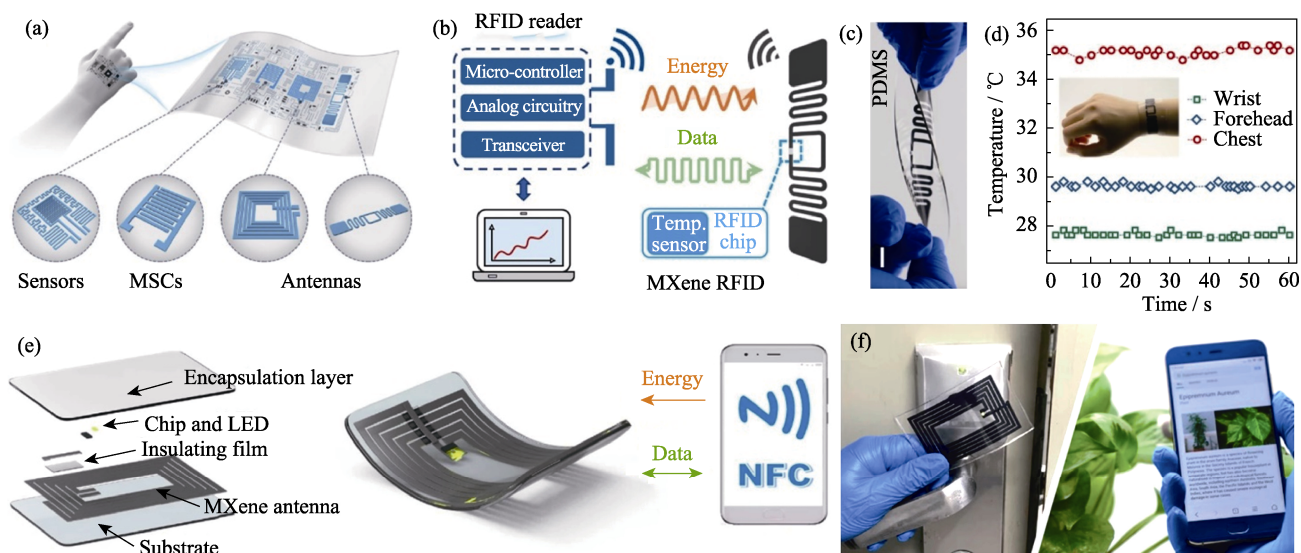


图6 (a)用于柔性无线电子的室温直接打印的MXene油墨;(b)MXene RFID传感器及(c)其照片;(d)MXene RFID传感器监测表面温度示例;(e)MXene NFC的制作及(f)应用示例^[53]

Fig. 6 (a) Schematic illustration of room-temperature direct printing of additive-free MXene inks for flexible wireless electronics; (b) Mechanism and (c) optical image of flexible MXene RFID temperature tag; (d) MXene RFID sensors to monitor surface temperature; (e) Fabrication of MXene NFC tags and (f) examples of application^[53]

速制备。所印刷的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基微型超级电容器展现出优秀的储能性能和长久的循环寿命。这种快速、高效的制造方法为可穿戴和便携式电子产品的未来发展提供了新的可能性。除了可大规模生产的转移打印外, Zhang 等^[38]还利用喷墨和挤出打印, 在纸质或塑料基材上制备了具有高印刷分辨率和空间均匀性的全 MXene MSC, 印刷到电路径的电导率高达 3500 S/cm 。此外, 印刷的图案也不会因基板变形而损坏, 即印刷线路的电导率在释放弯曲力后可以完全恢复到初始值。这些 MSC 还表现出非常优异电化学性能, 包括高达 562 F/cm^3 的体积电容和高达 $0.32 \text{ } \mu\text{Wh/cm}^2$ 的能量密度。值得注意的是, 这些 MSC 之间可以相互串联或者并联, 以满足对特定能量或者功率的需求。最近, Zhang 等^[53]又通过挤出印刷技术构建了一个全打印 MXene 油墨的无线智能感知基集成系统, 实现无线通信、能量收集和智能传感(图 6), 成功制备了首款用于无线温湿度传感的印刷柔性射频识别(RFID)天线, 显示出高印刷精度(最小线间距低至 $3 \text{ } \mu\text{m}$)和出色的机械灵活性。该天线具有理想的全向辐射模式, 在检测植物和人体的局部温度时, 对温度变化表现出高度的一致性和灵敏度。他们还在室温下制造了第一根全 MXene 印刷的柔性近场通信(NFC)天线。基于 MXene 的 NFC 天线能在 13.56 MHz 下稳定链接各种支持 NFC 的设备, 且具有出色的能量传输能力, 可以从智能手机上接收无线能量, 点亮数百个 LED 灯。这项工作实现了无添加剂的水性 MXene 油墨直接高精度

印刷柔性无线电子, 对于室温精准印刷温敏性高性能无线电子产品具有重要意义。

与此同时, Gao 等^[54]也借助 3D 打印技术, 构建了一种具有多模态生理化学传感能力的表面流体弹性电子皮肤(e3-skin)。结合机器学习技术, 这种 e3-skin 可实现远程多模式个性化健康评估。其中, e3-skin 互连的生物传感器主要基于水性 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 油墨的挤出打印, 并且可轻易打印到各种柔性基材上, 其线条均匀阵列的平均线宽最小可以达到 $160 \text{ } \mu\text{m}$, 线间隙也可缩至 $10 \text{ } \mu\text{m}$ 。除了作为互连应用外, MXene 还可作为可穿戴温度传感的活性材料。采用对应力不敏感的蛇形设计, 可以获得高性能图案化 MXene 基温度传感器, 其在 $25\sim 50 \text{ } ^\circ\text{C}$ 范围内具有高达 $-1.07\%/^\circ\text{C}$ 的灵敏度。在机械弯曲测试和贴在人体皮肤上时, 温度感应性能稳定, 响应时间短。这一突破性的 e3-skin 为未来可定制的可穿戴系统的自主制造铺平了道路, 这将使其用于常规健康监测和临床应用成为可能。

4 结束语

本文探讨了 MXene 油墨的合成制备、稳定性、流变特性以及适配的印刷策略, 回顾了 MXene 油墨在印刷电子领域的最新进展。有关 MXene 的印刷和图案化/涂层虽然具有明显的商业化潜力, 但是该领域目前仍处于开发的早期阶段, 印刷得到的柔性电子器件也仅限于实验室阶段, 需进一步规模化以适

应实际需求。除此之外,不同类型的电子设备(如储能和传感器)对油墨的特征有不同的需求,因此,适配油墨的流变学特征与印刷过程的本征特性是破解当前油墨印刷质量不高、器件整体性能欠佳的关键所在。当前最重要的是厘清油墨设计与适配印刷技术之间的关系,以及如何解决稳态特种油墨在同步实现无添加剂、稳态且具有特定功能的关键卡脖子问题。可以预见的是,器件印刷精度越高,线条越精密,则器件的整体性能就越优异。对于 MXene 油墨而言,如何降低 MXene 本身的制备成本及其形成油墨的成本,将是需要首要解决的问题。其次,提升 MXene 油墨稳定性、精准调控油墨流变学和适配印刷技术等问题,将是未来需要着力解决的问题。再者,如何提升 MXene 油墨印刷的集成度,降低不同元器件之间的串扰,实现多种 MXene 元器件的同步工作,构筑多模态 MXene 基印刷电子集成系统,是未来需要着重发展的方向。相信在不久的将来,基于 MXene 的印刷电子技术将在光伏、集成电路、发光二极管和异质结器件等多个领域持续吸引全球学者的广泛关注。

参考文献:

- [1] LI N, PENG J H, ONG W J, *et al.* Mxenes: an emerging platform for wearable electronics and looking beyond. *Matter*, 2021, **4(2)**: 377.
- [2] ABDOLHOSSEINZADEH S, ZHANG C F, SCHNEIDER R, *et al.* A universal approach for room-temperature printing and coating of 2d materials. *Advanced Materials*, 2022, **34(4)**: 2103660.
- [3] CAI X K, LUO Y T, LIU B, *et al.* Preparation of 2d material dispersions and their applications. *Chemical Society Reviews*, 2018, **47(16)**: 6224.
- [4] TORRISI F, HASAN T, WU W P, *et al.* Inkjet-printed graphene electronics. *ACS Nano*, 2012, **6(4)**: 2992.
- [5] ZHANG Y Z, WANG Y, CHENG T, *et al.* Printed supercapacitors: Materials, printing and applications. *Chemical Society Reviews*, 2019, **48(12)**: 3229.
- [6] SECOR E B, AHN B Y, GAO T Z, *et al.* Rapid and versatile photonic annealing of graphene inks for flexible printed electronics. *Advanced Materials*, 2015, **27(42)**: 6683.
- [7] LI J T, NAIINI M M, VAZIRI S, *et al.* Inkjet printing of MoS₂. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24(41)**: 6524.
- [8] JUN H Y, RYU S O, KIM S H, *et al.* Inkjet printing of few-layer enriched black phosphorus nanosheets for electronic devices. *Advanced Electronic Materials*, 2021, **7(10)**: 2100577.
- [9] UZUN S, SCHELLING M, HANTANASIRISAKUL K, *et al.* Additive-free aqueous mxene inks for thermal inkjet printing on textiles. *Small*, 2021, **17(1)**: 2006376.
- [10] WANG Z, LIANG X W, ZHAO T, *et al.* Facile synthesis of monodisperse silver nanoparticles for screen printing conductive inks. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2017, **28(22)**: 16939.
- [11] LIU F X, QIU X B, XU J F, *et al.* High conductivity and transparency of graphene-based conductive ink: prepared from a multi-component synergistic stabilization method. *Progress in Organic Coatings*, 2019, **133**: 125.
- [12] LI X K, LI M J, ZONG L, *et al.* Liquid metal droplets wrapped with polysaccharide microgel as biocompatible aqueous ink for flexible conductive devices. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(39)**: 1804197.
- [13] ZHAO L H, HONG C Y, WANG C H, *et al.* Enhancement of the adhesion strength of water-based ink binder based on waterborne polyurethane. *Progress in Organic Coatings*, 2023, **183**: 107765.
- [14] AGHAYAR Z, MALAKI M, ZHANG Y Z. MXene-based ink design for printed applications. *Nanomaterials*, 2022, **12(23)**: 4346.
- [15] ZHANG C F. Interfacial assembly of two-dimensional MXenes. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **60**: 417.
- [16] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, *et al.* Two-dimensional transition metal carbides. *ACS Nano*, 2012, **6(2)**: 1322.
- [17] COME J, NAGUIB M, ROZIER P, *et al.* A non-aqueous asymmetric cell with a Ti₂C-based two-dimensional negative electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, **159(8)**: 1368.
- [18] ZHANG C, MA Y L, ZHANG X T, *et al.* Two-dimensional transition metal carbides and nitrides (MXenes): synthesis, properties, and electrochemical energy storage applications. *Energy & Environmental Materials*, 2020, **3(1)**: 29.
- [19] ABDOLHOSSEINZADEH S, JIANG X T, ZHANG H, *et al.* Perspectives on solution processing of two-dimensional MXenes. *Materials Today*, 2021, **48**: 214.
- [20] ZHANG Y Z, WANG Y, JIANG Q, *et al.* Mxene printing and patterned coating for device applications. *Advanced Materials*, 2020, **32(21)**: 1908486.
- [21] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, *et al.* Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide (Ti₃C₂T_x MXene). *Chemistry of Materials*, 2017, **29(18)**: 7633.
- [22] ABDOLHOSSEINZADEH S, HEIER J, ZHANG C F. Printing and coating mxenes for electrochemical energy storage devices. *Journal of Physics-Energy*, 2020, **2(3)**: 031004.
- [23] SREENILAYAM S P, UL AHAD I, NICOLOSI V, *et al.* MXene materials based printed flexible devices for healthcare, biomedical and energy storage applications. *Materials Today*, 2021, **43**: 99.
- [24] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. *Advanced Materials*, 2011, **23(37)**: 4248.
- [25] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, *et al.* Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance. *Nature*, 2014, **516(7529)**: 78.
- [26] URBANKOWSKI P, ANASORI B, MAKARYAN T, *et al.* Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti₄N₃ (MXene). *Nanoscale*, 2016, **8(22)**: 11385.
- [27] LI T F, YAO L L, LIU Q L, *et al.* Fluorine-free synthesis of high-purity Ti₃C₂T_x (T=OH, O) via alkali treatment. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57(21)**: 6115.
- [28] SHEN M, JIANG W Y, LIANG K, *et al.* One-pot green process to synthesize MXene with controllable surface terminations using molten salts. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60(52)**: 27013.
- [29] ZHANG C F J, PINILLA S, MCEYOY N, *et al.* Oxidation stability of colloidal two-dimensional titanium carbides (MXenes). *Chemistry of Materials*, 2017, **29(11)**: 4848.
- [30] NATU V, HART J L, SOKOL M, *et al.* Edge capping of 2D-MXene sheets with polyanionic salts to mitigate oxidation in aqueous colloidal suspensions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58(36)**: 12655.
- [31] ZHAO X F, VASHISTH A, PREHN E, *et al.* Antioxidants unlock shelf-stable Ti₃C₂T_x (MXene) nanosheet dispersions. *Matter*, 2019, **1(2)**: 513.

- [32] FAN Z M, HE H Y, YU J X, *et al.* Binder-free $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene doughs with high redispersibility. *ACS Materials Letters*, 2020, **2**(12): 1598.
- [33] DENG S G, GUO T Z, NUEESCH F, *et al.* Stable MXene dough with ultrahigh solid fraction and excellent redispersibility toward efficient solution processing and industrialization. *Advanced Science*, 2023, **10**(19): 2300660.
- [34] AKUZUM B, MALESKI K, ANASORI B, *et al.* Rheological characteristics of 2D titanium carbide (MXene) dispersions: a guide for processing mxenes. *ACS Nano*, 2018, **12** (3): 2685.
- [35] GLASSER A, CLOUTET É, HADZIIOANNOU G, *et al.* Tuning the rheology of conducting polymer inks for various deposition processes. *Chemistry of Materials*, 2019, **31**(17): 6936.
- [36] LI H P, LIANG J J. Recent development of printed micro-supercapacitors: printable materials, printing technologies, and perspectives. *Advanced Materials*, 2020, **32**(3): 1805864.
- [37] ABDOLHOSSEINZADEH S, SCHNEIDER R, VERMA A, *et al.* Turning trash into treasure: additive free MXene sediment inks for screen-printed micro-supercapacitors. *Advanced Materials*, 2020, **32**(17): 2000716.
- [38] ZHANG C F, MCKEON L, KREMER M P, *et al.* Additive-free MXene inks and direct printing of micro-supercapacitors. *Nature Communications*, 2019, **10**: 1795.
- [39] ZHANG C F, KREMER M P, SERAL-ASCASO A, *et al.* Stamping of flexible, coplanar micro-supercapacitors using MXene inks. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(9): 1705506.
- [40] YANG W J, YANG J, BYUN J J, *et al.* 3D printing of freestanding MXene architectures for current-collector-free supercapacitors. *Advanced Materials*, 2019, **31**(37): 1902725.
- [41] WU Z Y, LIU S R, HAO Z J, *et al.* MXene contact engineering for printed electronics. *Advanced Science*, 2023, **10**(19): 2207174.
- [42] LUOMA E, VALIMAKI M, OLLILA J, *et al.* Bio-based polymeric substrates for printed hybrid electronics. *Polymers*, 2022, **14**(9): 1863.
- [43] LINGHU C H, ZHANG S, WANG C J, *et al.* Transfer printing techniques for flexible and stretchable inorganic electronics. *npj Flexible Electronics*, 2018, **2**: 26.
- [44] CAREY T, CACOVICH S, DIVITINI G, *et al.* Fully inkjet-printed two-dimensional material field-effect heterojunctions for wearable and textile electronics. *Nature Communications*, 2017, **8**: 1202.
- [45] MA J X, ZHENG S H, CAO Y X, *et al.* Aqueous MXene/ph1000 hybrid inks for inkjet-printing micro-supercapacitors with unprecedented volumetric capacitance and modular self-powered microelectronics. *Advanced Energy Materials*, 2021, **11**(23): 2100746.
- [46] HU G H, KANG J, NG L W T, *et al.* Functional inks and printing of two-dimensional materials. *Chemical Society Reviews*, 2018, **47**(9): 3265.
- [47] SAADI M, MAGUIRE A, POTTACKAL N T, *et al.* Direct ink writing: a 3D printing technology for diverse materials. *Advanced Materials*, 2022, **34**(28): 2108855.
- [48] AZADMANJIRI J, REDDY T N, KHEZRI B, *et al.* Prospective advances in MXene inks: screen printable sediments for flexible micro-supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10**(9): 4533.
- [49] ZHANG C F, PARK S N, SERAL-ASCASO A, *et al.* High capacity silicon anodes enabled by MXene viscous aqueous ink. *Nature Communications*, 2019, **10**: 849.
- [50] TANG H, LI W L, PAN L M, *et al.* A robust, freestanding MXene-sulfur conductive paper for long-lifetime Li-S batteries. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(30): 1901907.
- [51] TANG H, LI W L, PAN L M, *et al.* In situ formed protective barrier enabled by sulfur@titanium carbide (MXene) ink for achieving high-capacity, long lifetime Li-S batteries. *Advanced Science*, 2018, **5**(9): 1800502.
- [52] CHEN M J, LI L L, DENG Z M, *et al.* Two-dimensional janus MXene inks for versatile functional coatings on arbitrary substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(3): 4591.
- [53] SHAO Y Z, WEI L S, WU X Y, *et al.* Room-temperature high-precision printing of flexible wireless electronics based on MXene inks. *Nature Communications*, 2022, **13**: 3223.
- [54] SONG Y, TAY R Y, LI J, *et al.* 3D-printed epifluidic electronic skin for machine learning-powered multimodal health surveillance. *Science Advances*, 2023, **9**(37): 6492.