

# MXene 在锌离子电池中的应用：研究进展与展望

陈 泽, 支春义

(香港城市大学 材料科学与工程学系, 香港 999077)

**摘 要:** 可充电锌离子电池(ZIBs)以其低成本、固有安全性、高比能量和环保特性而在大规模储能领域中引起了极大的关注。尽管对 ZIBs 的正极、负极以及电解质的研究不断取得突破, ZIBs 的实际性能仍难以达到实用化的要求, 关键在于缺少先进材料的开发。MXene 作为一种新型的二维材料, 具有各种优异的特性包括丰富的原料、可定制的结构和独特的理化特性。二维(2D)MXene 在 ZIBs 中的应用已经取得了重大进展。本文简要总结了用于 ZIBs 的 MXene 的多种合成路线、MXene 的环境稳定性、形态和结构特征以及化学性质的进展; 详细阐述了 MXene 基阴极、阳极和电解质/隔膜的最新发展, 丰富的成果表明 MXene 材料具有实现高性能 ZIBs 的巨大潜力; 归纳探讨了增强基于 MXene 的 ZIBs 性能的策略, 包括离子插层调控、表面接枝修饰、杂原子掺杂、层间距拓宽等; 最后, 提出了基于 MXene 的 ZIBs 面临的挑战, 展望了未来前景, 旨在为开发实用化 MXene 基储能器件指明方向。

**关 键 词:** MXene; 锌离子电池; 储能器件; 水系电池; 准固态电池; 专题评述

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)02-0204-11

## MXene Based Zinc Ion Batteries: Recent Development and Prospects

CHEN Ze, ZHI Chunyi

(Department of Materials Science and Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

**Abstract:** Rechargeable zinc-ion batteries (ZIBs) have captured significant attention as promising solutions for large-scale energy storage. They offer advantages such as low cost, inherent safety, high specific energy, and eco-friendliness. Though numerous breakthroughs have been achieved in the development of cathodes, anodes and electrolytes, ZIBs are still far behind for practical application due to the lack of advanced materials. In the realm of ZIBs, two-dimensional (2D) MXenes have emerged as a fascinating candidate, leveraging their exceptional properties such as high richness, customizability, and unique physiochemical attributes. This review aims to provide a concise overview of advancements in MXene application for ZIBs, encompassing multiple synthesis routes, properties, morphological and structural characteristics, as well as various chemistries employed. Furthermore, detailed elucidation is provided on the recent progress in MXene-based cathodes, anodes, and electrolytes/separators for ZIBs, indicating the great potential of MXenes for achieving high-performance ZIBs. Strategies to enhance the performance of MXene-based ZIBs are also highlighted, including ion-intercalation adjustment, surface modification, heteroatoms doping, and layer spacing widening. Lastly, the review discusses the current challenges and future prospects for MXene-based ZIBs, paving the way for further research and development in this exciting field.

收稿日期: 2023-10-31; 收到修改稿日期: 2023-12-15; 网络出版日期: 2023-12-19

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFA0705104) National Key R&D Program of China (2019YFA0705104)

作者简介: 陈 泽(1993-), 男, 博士. E-mail: ze.chen@cityu.edu.hk

CHEN Ze (1993-), male, PhD. E-mail: ze.chen@cityu.edu.hk

通信作者: 支春义, 教授. E-mail: cy.zhi@cityu.edu.hk

ZHI Chunyi, professor. E-mail: cy.zhi@cityu.edu.hk

**Key words:** MXene; zinc ion battery; energy storage device; aqueous battery; quasi solid battery; perspective

为了应对传统化石燃料带来的生态问题,发展可再生和清洁能源已成为现代社会的主要关注点之一<sup>[1-2]</sup>。当前,高能、高效的锂离子电池已在储能领域占据主导地位,但是受限于安全、成本以及锂资源有限等,锂电池在大规模储能中的应用仍受到限制<sup>[3-5]</sup>。因此,迫切需要发展基于更丰富元素的替代金属离子电池用于高安全及大规模储能。得益于高理论容量  $820 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $5855 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ )、低氧化还原电位 ( $-0.76 \text{ V}$  (vs. SHE))、丰富的储量和环境可靠性等特点,近些年可充式锌离子电池(ZIBs)受到了极大的关注<sup>[6-9]</sup>。

在ZIBs的发展过程中,探索了各种材料作为其潜在的电极材料<sup>[10-13]</sup>,MXene就是其中一种新型材料<sup>[14-15]</sup>。MXene的化学计量化学式为  $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$  ( $n=1-4$ ),其中M代表过渡金属(Ti、Mo、Cr、Nb、V、Sc、Zr、Hf或Ta),X代表C和/或N, $\text{T}_x$ 表面修饰基团(例如, $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}$ 或 $-\text{F}$ )<sup>[16]</sup>。2D MXenes以其独特的高导电性、丰富的表面官能团、亲水性和可调节的层结构,引起了越来越多的关注<sup>[17-19]</sup>,可用来解决ZIBs中材料的多种问题包括结构不稳定、低电导率、临界元素溶解和穿梭影响等<sup>[14, 17, 20-21]</sup>。

本文重点关注用于ZIBs的MXene基材料的最新发展及拓展应用,简要介绍了MXene的合成和功能化的最新进展,并着重讨论了MXene的环境稳定性。随后,归纳了MXene材料在电池的阳极、阴极、隔膜/电解质等关键部件上的最新发展和应用,并总

结了增强MXene基ZIBs性能的可行策略。最后,探讨了MXene基ZIBs的当前挑战和未来前景。

## 1 MXene的合成及环境稳定性

MXene通常通过“自上而下”选择性蚀刻方法直接合成制备,来自MAX相的A层被蚀刻在水溶液或熔盐中,后续通过超声处理或机械剥离可以获得单层或少层的MXene纳米片(图1(a))。该方法产量高、制备简单并且可以规模制备。此外,MXene优异的分散性使其能够稳定地分散在许多溶剂中,从而适应各种场景的加工与应用。然而,MXene易受水和氧气的影响而自发相变并产生微观结构的变化。因此,本文主要关注MXene的合成方法及其在不同环境中的响应行为。

### 1.1 MXene的合成

#### 1.1.1 含氟刻蚀法

氢氟酸HF溶液是最早使用的刻蚀剂,由此制备得到了第一个MXene( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ),并且被广泛用于合成其他MXene,例如 $\text{Nb}_2\text{CT}_x$ 、 $\text{V}_2\text{CT}_x$ 、 $\text{Ti}_3\text{CNT}_x$ <sup>[22]</sup>。为了避免直接使用危险的HF,Yury课题组<sup>[23]</sup>利用含氟盐与盐酸的组合作为另一种高效蚀刻剂。大量实验表明,用这种方法制备的MXene的原子缺陷更少、电导率更高。并且,可使用的氟化物盐种类繁

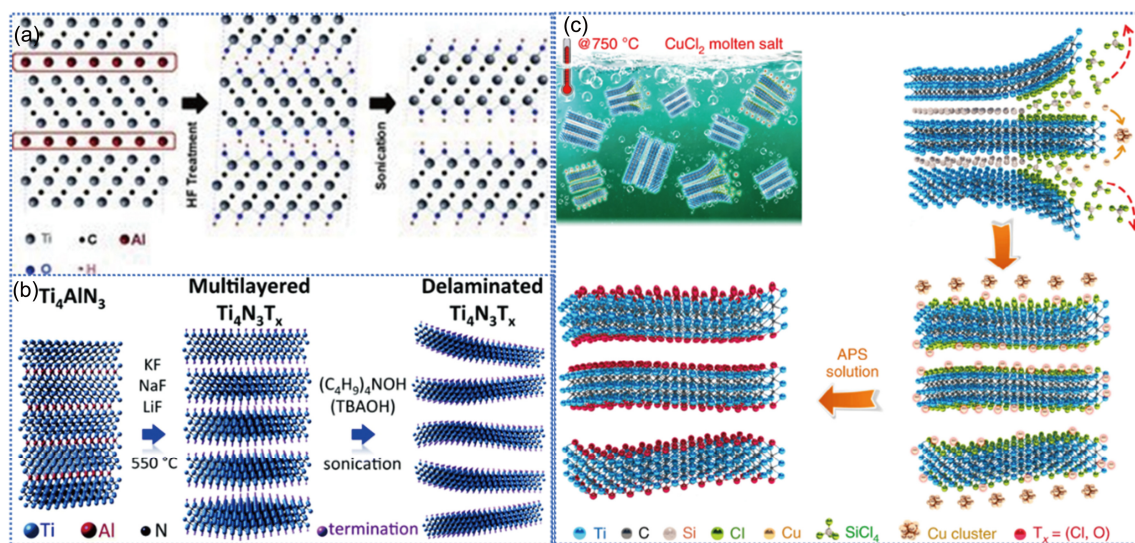


图1 MXene的制备示意图以及典型的熔融盐合成法

Fig. 1 Schematic illustration of preparing MXene

(a) Process of chemical etching<sup>[22]</sup>; (b) Molten salt method for TiN-based MXene preparation<sup>[29]</sup>;

(c)  $\text{CuCl}_2$  Lewis molten salt for MXene preparation<sup>[32]</sup>

多, 包括 LiF、NaF、KF、CaF<sub>2</sub>、CsF、FeF<sub>3</sub> 等<sup>[24-25]</sup>。此外, 近些年还报道了各种基于二氟化物的溶液刻蚀剂, 包括 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>、NaHF<sub>2</sub>、KHF<sub>2</sub> 等<sup>[26-27]</sup>。在更苛刻的制备条件下, 例如高温和高压, NH<sub>4</sub>F 和 NaOH 溶液适合做刻蚀剂<sup>[28]</sup>。近些年发展的熔盐刻蚀主要是针对氮化物 MXene。2016 年, Yury 课题组<sup>[29]</sup>在高温下使用熔融含氟盐作为刻蚀剂并成功合成了第一个氮化物 MXene(Ti<sub>3</sub>N<sub>4</sub>T<sub>x</sub>)(图 1(b))。但是就结晶度而言, 与其他 HF 刻蚀产物相比, 所获得的少层 Ti<sub>3</sub>N<sub>4</sub>T<sub>x</sub> 表现出更多的表面缺陷。整体而言, 熔盐刻蚀法远比 HF 等湿化学法复杂, 但是可以回避高温、复杂氟化物盐、惰性气氛、有毒酸溶液等问题, 因此具有不可替代性<sup>[20]</sup>。

1.1.2 无氟刻蚀法

含氟刻蚀剂固有的腐蚀性和毒性仍然是安全高效合成 MXene 的障碍。因此, 进一步开发了无氟熔盐法, 过渡金属可以充当氧化剂, 而卤化物离子则充当配体<sup>[21]</sup>。例如, 无氟熔盐氯化锌, 可用于替换 MAX 相中的 A 位点, 生成 Ti<sub>3</sub>ZnC<sub>2</sub><sup>[30-31]</sup>。进一步增加 ZnCl<sub>2</sub> 的用量, 剥离后得到 Cl 封端的 MXene, 例如 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和 Ti<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>。最近也有利用路易斯酸熔盐 CuCl<sub>2</sub> 对 MAX 相进行刻蚀, 制备得到高倍率的负极材料, 该方法简单高效无毒(图 1(c))<sup>[32]</sup>。此外, 有机碱也可用作无氟刻蚀剂。例如, 利用四甲基氢氧化铵(TMAOH)作为刻蚀剂并辅以超声来制备 MXene<sup>[23]</sup>。还可以使用碘或双(三氟甲磺酸)亚胺锂(LiTFSI)来制备 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene<sup>[33-34]</sup>。高温高压的水热环境不仅会促进 MXene 相转型, 而且会有丰富多样的结构演变。Barsoum 团队<sup>[35]</sup>在水热条件下处理 MXene 得到了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>/C 复合材料。但是, 在碱性环境(比如 KOH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)中, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene 完全转化为 K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub><sup>[36]</sup>。此外, 水热法也是一种轻松、简便的合成 MXene 量子点的方法。本团队采用 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>

MXene 作为前驱体合成不同尺寸的量子点, 产率高达 10%左右<sup>[37]</sup>。

1.2 环境稳定性

MXene 的稳定性直接关系到对应的电化学器件的工作效率和寿命。已有报道表明, MXene 在开放环境中并不稳定。Yury 课题组<sup>[38]</sup>以少层 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene 为例, 系统地研究并报告了其氧化行为。结果表明, 新鲜制备的 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene 胶体开口放置 7 d 后基本上完全降解, X 射线衍射数据证实最终产物是 TiO<sub>2</sub>。氧化从片层边缘位点开始逐渐向薄片内部扩展, 片层越小, 降解越快。而惰性气氛可以显著抑制 MXene 的降解。因此, 氧气是 MXene 在环境中降解的主要诱因<sup>[39]</sup>。MXene 在高温条件下的氧化行为主要取决于处理的温度和气氛。在空气气氛中, 大多数 MXene 不能稳定存在并形成相应的过渡金属氧化物<sup>[40]</sup>。而在惰性气氛中, MXene 在一定温度范围内仍能保留其原始性质和层状结构<sup>[41-42]</sup>。对于 H<sub>2</sub> 等高还原性气氛, MXene 局部能很好地保持叠层结构, 形成的氧化物量较少<sup>[43]</sup>。在电池使用中, MXene 往往作为部分组分被应用于正极、负极或者电解质中, 而这样的体系总体而言是封闭的, 因此 MXene 基材料在其中的应用有一定的稳定性基础, 也确保了后续一系列探索研究的顺利开展。

2 MXene 在锌离子电池中的应用

2.1 正极

高性能且稳定的正极对于 ZIBs 至关重要<sup>[44]</sup>, 正极材料的电化学性质决定了 ZIBs 的能量密度<sup>[45]</sup>。目前, 各式各样的 ZIBs 正极材料已经被开发出来, 但往往面临工作电压低、比容量低等缺点, 并且金属元素溶解和电极结构变化会造成放电容量快速衰减<sup>[46-47]</sup>。如表 1 所示, 当前典型的正极材料以金

表 1 ZIBs 中典型的正极和负极材料的电化学性能汇总  
Table 1 Summary of the typical cathodes and anodes materials in ZIBs

|         | Material                                       | Capacity/(mAh·g <sup>-1</sup> ) | Voltage/V(vs. Zn <sup>2+</sup> /Zn) | Capacity retention | Ref. |
|---------|------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------|------|
| Cathode | MnO <sub>2</sub>                               | 258                             | 1.3                                 | 94%(2000 cycles)   | [48] |
|         | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                  | 470                             | 0.75                                | 91%(4000 cycles)   | [49] |
|         | ZnHCF                                          | 65                              | 1.75                                | 81%(100 cycles)    | [50] |
|         | I <sub>2</sub>                                 | 174                             | 1.15                                | 90%(3000 cycles)   | [51] |
|         | S                                              | 1105                            | 0.5                                 | 85%(50 cycles)     | [52] |
|         | Se                                             | 611                             | 1.2                                 | 80%(1000 cycles)   | [53] |
|         | Te                                             | 420                             | 0.6                                 | 82%(500 cycles)    | [13] |
|         | TiS <sub>2</sub>                               | 140                             | 0.3                                 | 74%(100 cycles)    | [54] |
| Anode   | Zn <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> S <sub>8</sub> | 62.3                            | 0.35                                | 81%(10 cycles)     | [55] |
|         | Cu <sub>2-x</sub> Se                           | 230                             | 0.45                                | 96%(20000 cycles)  | [56] |

属氧化物、硫族元素和卤素为主, 其循环后的容量保持率基本上低于 90%, 这对构建高性能长寿命的 ZIBs 的愿景提出了挑战<sup>[13, 48-56]</sup>。因此, 具有高导电性和丰富表面官能团的 MXene 可用来改善正极材料的性能<sup>[20]</sup>。

最简单的改善策略就是将 MXene 和其他活性材料进行复合, 如钒基材料: 五氧化二钒  $V_2O_5$  和

$H_2V_3O_8$ 。MXene 与  $V_2O_5$  纳米片组装形成多孔复合材料, 可提高材料的导电性, 促进离子传质并抑制复合材料中钒的溶解<sup>[57]</sup>。此外, 通过水热法在 MXene 纳米片上复合  $H_2V_3O_8$  纳米线, 复合电极的电导率和优异的倍率性能可以得到显著提高(图 2 (a~c))<sup>[58]</sup>。还有报道将 VN 微球和  $VS_2$  封装在 MXene 纳米片内, 用来抑制电极结构崩溃并提高

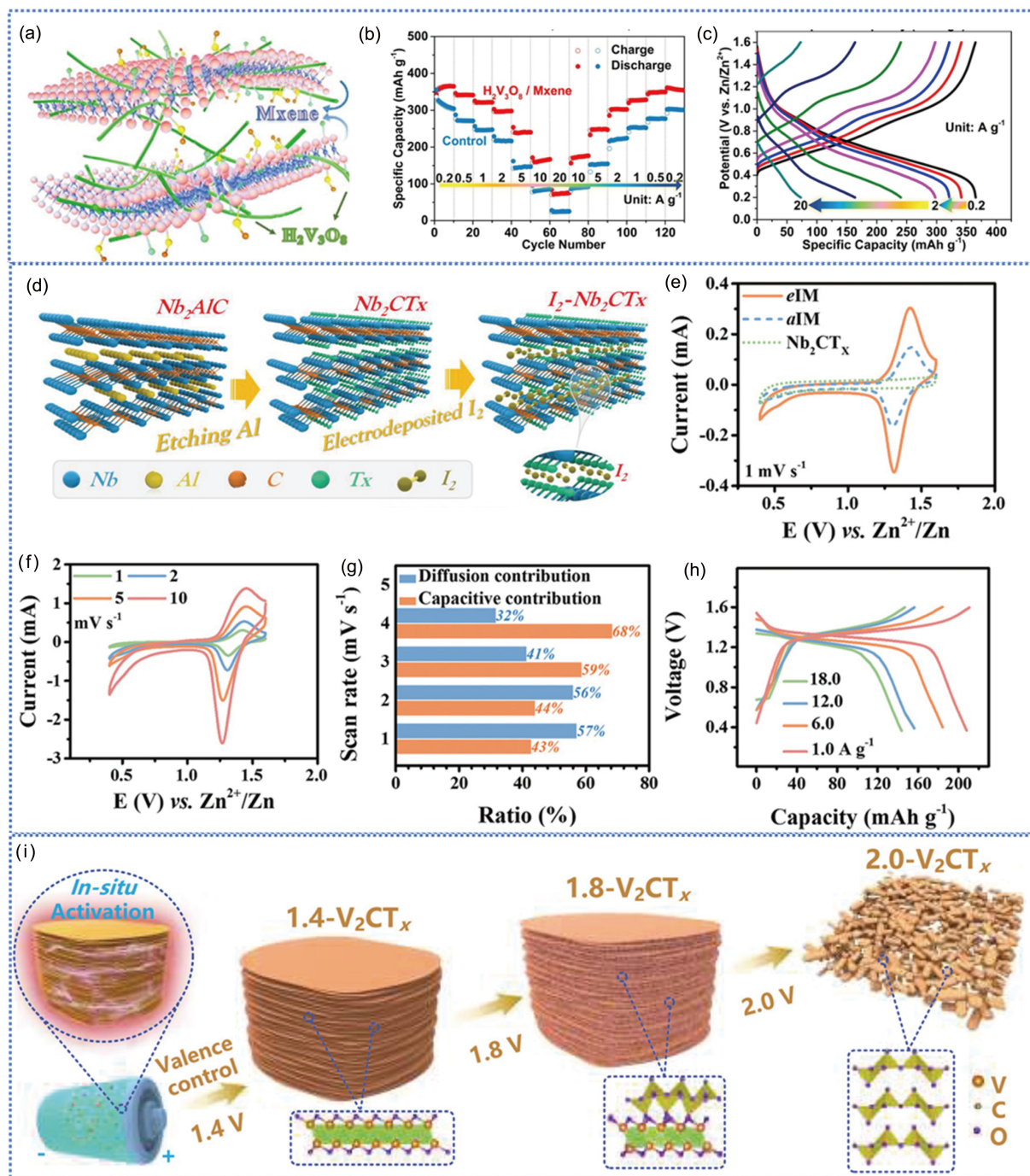


图2 MXene 基正极在 ZIBs 中的应用

Fig. 2 Application of MXene-based cathodes for ZIBs

(a) Schematic picture of the composite of MXene/ $H_2V_3O_8$  and the corresponding (b) rate performance and (c) charging/discharging curves<sup>[58]</sup>; (d) Preparative mechanism of  $I_2$  cathode with  $Nb_2CT_x$  as host; (e, f) CV curves, (g) corresponding capacity contribution and (h) charging/discharging curves of  $V_2CT_x$ <sup>[61]</sup>; (i) Surface oxidation of  $V_2CT_x$  based on the electrochemical activation<sup>[63]</sup>

导电性<sup>[59-60]</sup>。转换型卤素材料(例如碘  $I_2$  和溴  $Br_2$ )是 ZIBs 正极材料的另一大类<sup>[11]</sup>。尽管它们不存在结构崩溃的问题,但是低导电性以及由可溶性中间体引起的穿梭效应降低了其循环稳定性。有报道采用具有高导电性和层状结构的  $Nb_2CT_x$  MXene 来固定  $I_2$  正极, MXene 片层可以显著改善电极的电导率,并且由于纳米级层间距的限制,  $I_2$  正极的充/放电中间产物( $I^-$ 和  $I_3^-$ )的穿梭效应受到限制,进而显著改善了电池的循环稳定性(图 2(d-h))<sup>[61]</sup>。同样的策略也可以改善  $Br_2$  正极的穿梭效应<sup>[62]</sup>。

MXene 除了作为活性物质主体材料外,还可以通过自身相转化后参与电极反应。比如采用电化学活化方法将  $V_2CT_x$  MXene 中的表面 V 元素转换成  $VO_x$ , 使 V 具备较高的价态,增加电极的  $Zn^{2+}$  充放电容量,从而实现电子和离子的快速转移(图 2(i))<sup>[63]</sup>。也有利用硒粉对  $V_2CT_x$  MXene 的表面进行硒化,将表面 V 原子转化为金属硒化物而保留 MXene 的内部结构,从而明显改善了 MXene 电极的容量和循环寿命<sup>[64]</sup>。最近,锰基正极材料以其较低成本引起了广泛兴趣。MXene 材料也被普遍用于提升锰基材料的性能。例如,尖晶石结构的  $ZnMn_2O_4$  纳米颗粒可以同 MXene 结构进行复合,稳定其结构,进而限制  $ZnMn_2O_4$  结构的不可逆降解<sup>[65]</sup>。 $MoO_3$ <sup>[66]</sup>和  $MoS_2$ <sup>[67]</sup>等钼基正极材料也采用 MXene 来增强其导电性和循环寿命。此外, MXene 本身也可以实现  $Zn^{2+}$  的插层反应,从而获得高电压的 ZIBs。通过施加高达 2.4 V 的电压,  $Nb_2CT_x$  正极逐渐呈现出由电池行为主导的

稳定  $Zn^{2+}$  插层行为,并且输出 1.55 V 的放电平台<sup>[68]</sup>。这与之前所报道 MXene 的电容行为完全不同,该电极在所有水系 MXene 电极中能量密度最佳,达到  $146.7 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。所开发的高压激活策略对于  $Ti_3C_2T_x$  MXene 也能有效激发其高电压平台。

总而言之,得益于 MXene 优异的电化学性质、大的比表面积以及表面可调的化学组成,采用 MXene 构筑高性能正极是提升锌离子电池性能的可靠方法。无论是将 MXene 作为活性物质还是负载主体材料,都显示出巨大的应用潜力。

## 2.2 负极

ZIBs 普遍直接采用锌箔作为负极,尽管锌金属优势很多,但是其在电化学过程的枝晶以及副反应包括析氢、腐蚀和钝化等问题不能忽视<sup>[69-70]</sup>。目前开发了很多策略来应对这些问题,包括隔膜设计、电解液设计、界面改性以及电池结构改进等<sup>[71]</sup>,在这些方面 MXene 材料展现出自身的独特贡献。有报道将 MXene 和壳聚糖的复合物涂覆在锌金属上,该涂层良好的亲水性以及对锌的亲合性可以显著降低成核过电位并诱导实现致密平滑的锌沉积(图 3(a))<sup>[72]</sup>。在  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下,对称电池的循环寿命延长到 2100 h。也有报道利用原位自组装/还原法在锌负极上设计均匀而超薄的 MXene 薄膜,由于 MXene 片层中含氧表面官能团较低的还原电位,在电化学过程中其能够被还原,从而自组装成层状附着于锌箔上<sup>[73]</sup>。该方法可以显著提升锌负极的循环稳定性(在  $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下可达 800 h)并抑制副反应。

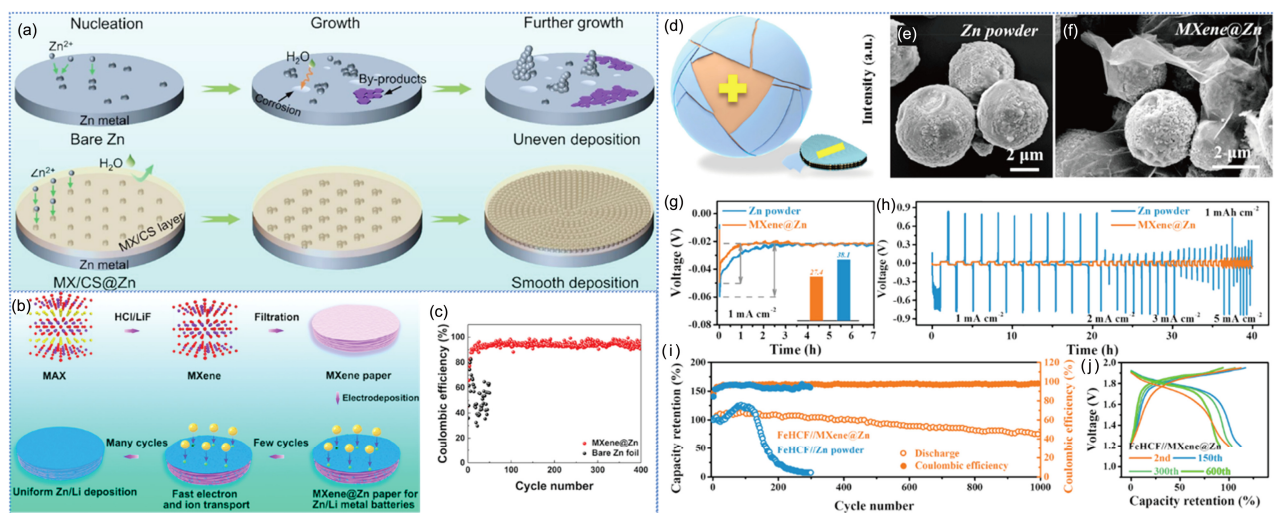


图 3 MXene 基负极在 ZIBs 中的应用

Fig. 3 Application of MXene-based anodes for ZIBs

(a) Schematic illustration of the composite of MXene/chitosan for smooth Zn deposition<sup>[72]</sup>; (b) Schematic picture of the preparation of MXene/Zn paper and (c) corresponding Coulombic efficiency of Zn deposition/dissolution<sup>[74]</sup>; (d) Schematic and (e, f) SEM images of MXene@Zn powder; (g) Nucleation and (h) cycling performance of Zn deposition/dissolution based on the MXene@Zn powder anode; (i) Cycling performance and (j) charging/discharging curves of full cell<sup>[75]</sup>

最近也有报道制备了柔性自支撑的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MXene/Zn}$  复合负极, 主要是在柔性的 MXene 薄膜上电沉积锌(图 3(b, c))<sup>[74]</sup>。该复合负极具有优异的电子电导率、良好的机械柔性和亲水性。锌金属均匀分布在分层的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MXene}$  主体结构中, 可以减轻锌金属负极在沉积/溶解过程中的体积膨胀。此外, 三维载体能够实现快速电子和离子传输, 从而提升其电化学动力学。因此, 在循环过程中, 该复合负极不会形成锌枝晶。类似地, 也有研究直接利用 MXene 表面的负电荷与锌粉表面的正电荷的相互吸引, 在锌粉表面包覆上  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MXene}$  薄片, 得到的锌粉负极具有高度的电化学可逆性、稳定性以及无枝晶、低极化等优势(图 3(d~j))<sup>[75]</sup>。最终, 该  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MXene}$ / 锌粉负极的使用寿命可达约 200 h ( $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), 并且其过电位只有 30 mV。总地说来, MXene 良好的导电性以及均匀的片层性质, 可以有效调控锌离子的沉积电流, 诱导沉积溶解稳定的锌金属, 因此是锌负极的优异添加组分。

### 2.3 电解质

由于 MXene 的电子电率高, 大量作为电解液添加剂并不现实, 很容易导致电池的短路, 因此只适合作为少量添加剂使用<sup>[76-77]</sup>。有报道采用  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-MXene}$  作为水系电解液添加剂, 通过控制锌的成核和生长过程, 促进锌的均匀沉积<sup>[78]</sup>。MXene 添加剂通过自身丰富的亲锌基团不仅能够吸附于锌箔上, 诱导锌初始均匀地沉积, 而且会参与构筑牢固的固-液界面膜, 还能通过降低电极/电解质界面处的锌离子浓度梯度, 加速离子传输。因此, 得到的电池具有

高库仑效率(99.7%)和优异的可逆性(循环稳定性可达 1180 次)(图 4(a~c))。此外, 固态电解质可以有效地抑制 ZIBs 的枝晶和副反应, 但是往往需要塑化剂, 如无机填料, 来增强电解质盐解离和促进离子迁移。有报道利用聚丙烯酸甲酯接枝 MXene 作为无机填料, 可以显著增强无机 MXene 组分和聚合物之间的相容性, 从而构建致密无缺陷的固态电解质膜。制备的固态电解质具有  $2.69 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  的高离子电导率。得益于 MXene 的 2D 表面积大以及导热率良好, 组装的对称电池在  $55^\circ\text{C}$  下可以稳定循环 200 h。最终组装的全电池可以稳定循环超过 10000 圈(图 4(d~f))<sup>[79]</sup>。

## 3 MXene 基 ZIBs 性能优化策略

MXene 在 ZIBs 应用中仍然面临一些困难, 例如氧化、堆积和降解<sup>[80-82]</sup>。刻蚀得到的 MXene 结构较松散, 并且富含带负电荷的表面终止基团, 易导致堆积问题<sup>[83]</sup>。而 MXene 与水或空气接触时易被氧化, 会显著降低材料的导电性<sup>[84]</sup>。此外, 材料在充放电过程中的离子插层也可能导致材料变形甚至结构崩塌, 最终影响材料的结构稳定性<sup>[85]</sup>。因此, 本章节将讨论改善 MXene 基 ZIBs 性能的方法。

### 3.1 离子插层调控

对 MXene 进行预插层调控可以有效改善其能量存储行为<sup>[86-87]</sup>。有报道合成了基于  $\text{Mn}^{2+}$  插层水合钒酸盐和  $\text{V}_2\text{CT}_x\text{-MXene}$  框架的异质结构  $\text{Mn}_x\text{V}_{10}\text{O}_{24} \cdot n\text{H}_2\text{O} @ \text{V}_2\text{CT}_x(\text{MVO} @ \text{VC})$ (图 5(a~c))。预

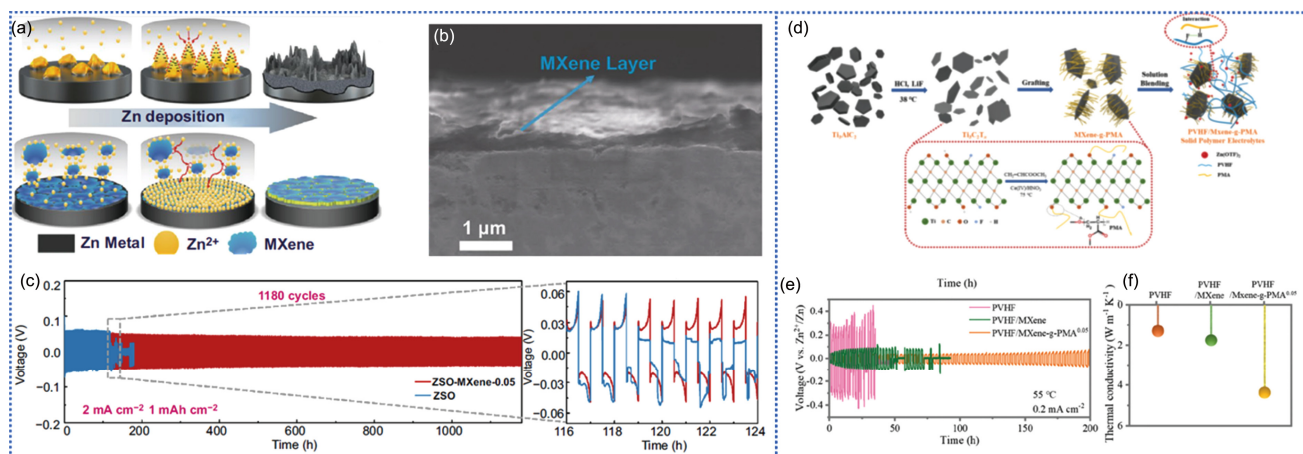


图4 MXene基电解质在ZIBs中的应用

Fig. 4 Application of MXene-based electrolytes for ZIBs

(a) Schematic illustration of the MXene additive for smooth Zn deposition, (b) corresponding formed morphology after electrodeposition, and (c) cycling performance of Zn//Zn symmetry battery<sup>[78]</sup>; (d) Schematic illustration of preparing MXene incorporated solid polymer electrolytes, (e) cycling performance of Zn//Zn symmetry battery at high temperature and (f) thermal conductivity of various solid polymer electrolyte membranes<sup>[79]</sup>

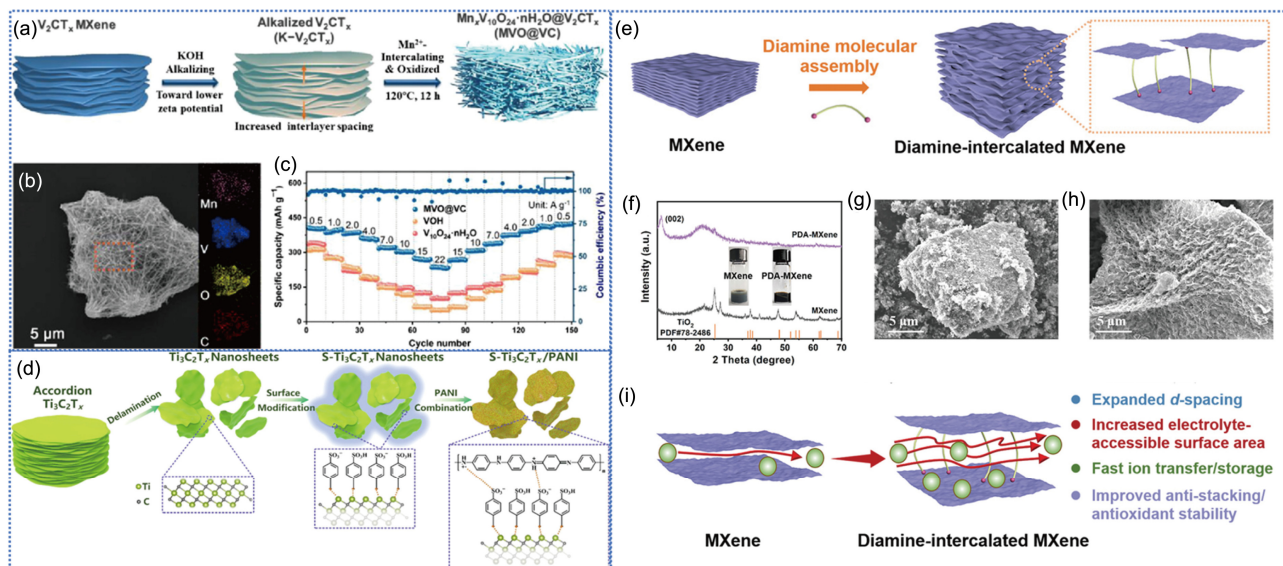


图 5 基于 MXene 组分的 ZIBs 的性能优化策略

Fig. 5 Strategies for improving performance of MXene incorporated ZIBs

(a) Preparative schematic, (b) corresponding SEM image with elemental mappings and (c) rate performance of  $\text{Mn}^{2+}$  pre-intercalated  $\text{V}_2\text{CT}_x$  MXene<sup>[88]</sup>, (d) Schematic picture of the preparation of  $\text{S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PANI}$ <sup>[93]</sup>; (e) Preparation process, and (f) XRD pattern, (g, h) SEM images, and (i) merits of diamine-intercalated MXene<sup>[110]</sup>

插层可以增大 MXene 的层间距, 并降低其 Zeta 电位<sup>[88]</sup>。MVO@VC 正极在  $10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的电流密度下, 具有  $289.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的稳定容量, 经过 25000 圈循环后仍具有 92.9% 的容量保持率。此外, 也有报道利用  $\text{Sn}^{4+}$  对  $\text{Ti}_2\text{CT}_x$  进行预插层, 有效增大了其层间距。预嵌入  $\text{Sn}^{4+}$  的  $\text{Ti}_2\text{CT}_x$  在碳球上有序排列, 缩短了离子扩散路径, 增强了反应动力学。组装的电池具有优异的循环性能(大于 2800 h)和低容量衰减率(5%)。在  $0.1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  下, 容量达到  $138 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 即使在  $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  下, 容量仍保持  $92 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此, 预插层调控是优化或设计多价离子电池优秀正极材料的有效方法。

### 3.2 表面接枝修饰

MXene 表面具有大量的功能基团( $-\text{OH}$ ), 这些表面功能基团有助于 MXene 获得特殊性质<sup>[89-90]</sup>。例如, 通过真空退火控制表面功能基团的数量, 可以增加 MXene 的电子导电性和载流子密度<sup>[91-92]</sup>; 通过在熔融无机盐中进行置换反应, 可以在 MXene 的表面上接枝多种表面基团, 如  $-\text{NH}$ 、 $-\text{S}$ 、 $-\text{Cl}$  等, 从而增强结构和性能<sup>[93]</sup>。MXene 同时具有导电性、柔韧性和接枝能力的优势, 能够克服聚苯胺(PANI)在氧化还原过程中的脱质子和收缩/膨胀问题, 从而保证 PANI 高容量和倍率性能以及优异的稳定性<sup>[94]</sup>。 $-\text{OH}$  基团具有优异的活性, 通过简单的重氮化-偶联反应可将强质子供体磺酸基团  $\text{SO}_3\text{H}$  引入其中; 随后将磺化 MXene 与 PANI 纳米颗粒复合, 可以提高 PANI 的质子化程度(图 5(d))。这种引入磺酸基团

的方法有望为 ZIBs 提供高性能的正极, 并显示出通过特殊表面修饰向 MXene 表面引入附加功能的巨大潜力<sup>[95]</sup>。

### 3.3 杂原子掺杂

具有良好亲水性和优异电导率的 MXene 可以有效地诱导均匀的锌沉积并提供稳定的循环性能<sup>[96-98]</sup>。有报道<sup>[74]</sup>设计了一种异质保护层, 由电子导电的硫掺杂 MXene 框架和具有离子传导的 ZnS 组成, 用于锌负极保护。通过原位气相-固相法同时实现了 S 掺杂和 ZnS 生成。该方法优势明显: (1) 同时实现了 S 掺杂和 ZnS 生成; (2) S 掺杂的 MXene 可以通过均匀电场分布、降低局部电流密度和减轻体积变化来有效引导均匀的锌沉积; (3) ZnS 可以促进  $\text{Zn}^{2+}$  均匀分布, 加速  $\text{Zn}^{2+}$  迁移, 并抑制副反应(如腐蚀、钝化和析氢等); (4) 该保护界面在  $\text{ZnSO}_4$  水溶液中非常稳定, 避免了电解液引起的副反应, 并调节锌的电镀/剥离行为, 提高了锌负极的可逆性。此外, 还有研究通过水热法制备了氮功能化的 2D MXene 以及氮磷双掺杂的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene<sup>[99-100]</sup>。杂原子掺杂到 MXene 中形成更多的空位和缺陷, 为电化学反应提供更多活性吸附位点, 从而提高了锌基器件的储能性能。上述方法更加简单高效, 为提升 MXene 基材料的储能性能提供了可靠的途径。

### 3.4 层间距拓宽

MXene 材料与纳米颗粒或纳米管等低维材料的混合可以在一定程度上延缓 MXene 的重新堆叠倾向<sup>[101-103]</sup>。然而, 由于存在聚集, 通过简单混合很

难使组分均匀分散<sup>[104-105]</sup>。由随机分布的低维材料产生的通道不能保证有效的离子扩散<sup>[106-107]</sup>,并且这种简单混合对提高材料抗氧化性效果微弱<sup>[108]</sup>。因此,诱导 MXene 的层间隙扩展,以增加其与电解质的接触面积并改善电荷传输性能,可以显著提升材料的储能能力<sup>[109]</sup>。有报道利用一系列二胺分子作为支撑物,来调整 MXene 的层间间隙(图 5(e~i))<sup>[110]</sup>。这些支撑物同时作为交联剂,使 MXene 均匀地交联形成水凝胶。二胺插层 MXene 表现出快速的离子传输、优异的离子吸附能力、增大的层间间隙和比纯 MXene 更高的比表面积。并且,它具有多个传输路径和离子吸附位点,离子可以在由二胺分子交联形成的三维网络间穿梭/吸附。这些结果对于设计和合成基于 MXene 的电化学储能材料并扩展其层间间隙和稳定性提供了重要的技术支持<sup>[111-113]</sup>。

## 4 结论与展望

本文综述了 MXene 的合成策略方法、性质以及基于 MXene 的 ZIBs 的最新进展,主要涵盖了设计 MXene 和基于 MXene 的材料的多先进制备方法,及其 ZIBs 的正极、负极和电解质的应用。随着新的 MAX 相和其他前体材料不断被发现,并且制备 MXene 的新方法不断开发, MXene 的多样性将会增加。此外,具有先进形态特征和有效改性的 MXene 也有望应用于 ZIBs 的载体。尽管已经取得了广泛进展, MXene 的研究还需要继续进行,可以从以下几个方面着手:

1) 探索 MXene 的纳米结构调控: 研究人员可以通过控制 MXene 的纳米结构和形貌,如片层厚度、孔隙结构等,来优化其电化学性能。这包括使用不同的前驱体、合成方法和后续处理技术等。

2) 解决 MXene 的自聚堆叠问题: MXene 材料容易在堆叠时形成团块,降低其可利用的表面积和离子扩散速率。因此,需要开发方法来抑制 MXene 的自聚堆叠,例如通过表面修饰、纳米结构复合等手段,保持其分散状态。

3) 研究 MXene 与其他功能材料的复合: 将 MXene 与其他具有互补性能的材料(如导电聚合物、纳米颗粒等)进行复合,可以进一步提高 MXene 材料在储能领域的性能。这种复合可以扩展 MXene 的应用范围,并改善其电导率和电化学稳定性等方面的性能。

4) 开发新型电解质体系: MXene 在电解质中的相互作用对其电化学性能有重要影响。因此,探索研究新型电解质体系,如离子液体、聚合物电解质

等,来优化 MXene 电极的性能,提高其充放电效率和循环稳定性。

5) 理解 MXene 电极界面反应: 深入研究 MXene 电极与电解质之间的界面反应机制,有助于揭示 MXene 在电化学储能过程中的动力学行为和限制因素,进而有助于进一步优化 MXene 电极的设计。

## 参考文献:

- [1] DINCER I, ACAR C. A review on clean energy solutions for better sustainability. *Int. J. Energy Res.*, 2015, **39**(5): 585.
- [2] KITTNER N, LILL F, KAMMEN D M. Energy storage deployment and innovation for the clean energy transition. *Nat. Energy*, 2017, **2**: 17125.
- [3] WHITTINGHAM M S. Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.*, 2004, **104**: 4271.
- [4] VON WALD CRESCE A, XU K. Aqueous lithium-ion batteries. *Carbon Energy*, 2021, **3**(5): 721.
- [5] MANTHIRAM A, FU Y, CHUNG S-H, *et al.* Rechargeable lithium-sulfur batteries. *Chem. Rev.*, 2014, **114**(23): 11751.
- [6] ZHANG N, CHEN X, YU M, *et al.* Materials chemistry for rechargeable zinc-ion batteries. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**(13): 4203.
- [7] DU W, ANG E H, YANG Y, *et al.* Challenges in the material and structural design of zinc anode towards high-performance aqueous zinc-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2020, **13**(10): 3330.
- [8] JIA X, LIU C, NEALE Z G, *et al.* Active materials for aqueous zinc ion batteries: synthesis, crystal structure, morphology, and electrochemistry. *Chem. Rev.*, 2020, **120**(15): 7795.
- [9] LV Y, XIAO Y, MA L, *et al.* Recent advances in electrolytes for "beyond aqueous" zinc-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2022, **34**(4): 2106409.
- [10] WANG X, ZHANG Z, XI B, *et al.* Advances and perspectives of cathode storage chemistry in aqueous zinc-ion batteries. *ACS Nano*, 2021, **15**(6): 9244.
- [11] YANG Q, LI X, CHEN Z, *et al.* Cathode engineering for high energy density aqueous Zn batteries. *ACC. Mater. Res.*, 2022, **3**(1): 78.
- [12] CHEN Z, LI C, YANG Q, *et al.* Conversion-type nonmetal elemental tellurium anode with high utilization for mild/alkaline zinc batteries. *Adv. Mater.*, 2021, **33**: 2105426.
- [13] CHEN Z, YANG Q, MO F, *et al.* Aqueous zinc-tellurium batteries with ultraflat discharge plateau and high volumetric capacity. *Adv. Mater.*, 2020, **32**: 2001469.
- [14] CHEN J, DING Y, YAN D, *et al.* Synthesis of MXene and its application for zinc-ion storage. *SusMat*, 2022, **2**(3): 293.
- [15] LI X, HUANG Z, SHUCK C E, *et al.* MXene chemistry, electrochemistry and energy storage applications. *Nat. Rev. Chem.*, 2022, **6**(6): 389.
- [16] KARAHAN H E, GOH K, ZHANG C, *et al.* MXene materials for designing advanced separation membranes. *Adv. Mater.*, 2020, **32**(29): 1906697.
- [17] LI Y, HUANG S, PENG S, *et al.* Toward smart sensing by MXene. *Small*, 2023, **19**(14): 2206126.
- [18] HUANG W, HU L, TANG Y, *et al.* Recent advances in functional 2D MXene-based nanostructures for next-generation devices. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**(49): 2005223.
- [19] LING Z, REN C E, ZHAO M Q, *et al.* Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance. *Proceed. National Acad. Sci.*, 2014, **111**(47): 16676.

- [20] JAVED M S, MATEEN A, ALI S, *et al.* The emergence of 2D MXenes based Zn-ion batteries: recent development and prospects. *Small*, 2022, **18**(26): 2201989.
- [21] LI J, WANG C, YU Z, *et al.* MXenes for zinc-based electrochemical energy storage devices. *Small*, 2023: 2304543.
- [22] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . *Adv. Mater.*, 2011, **23**(37): 4248.
- [23] 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). *Chem. Mater.*, 2017, **29**(18): 7633.
- [24] WANG X, GARNERO C, ROCHARD G, *et al.* A new etching environment ( $\text{FeF}_3/\text{HCl}$ ) for the synthesis of two-dimensional titanium carbide MXenes: a route towards selective reactivity vs. water. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**(41): 22012.
- [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] FENG A, YU Y, JIANG F, *et al.* Fabrication and thermal stability of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ -etched  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene. *Ceram. Int.*, 2017, **43**(8): 6322.
- [27] 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.
- [28] WANG L, ZHANG H, WANG B, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  with hydrothermal process. *Electron. Mater. Lett.*, 2016, **12**: 702.
- [29] URBANKOWSKI P, ANASORI B, MAKARYAN T, *et al.* Synthesis of two-dimensional titanium nitride  $\text{Ti}_4\text{N}_3$  (MXene). *Nanoscale*, 2016, **8**(22): 11385.
- [30] LI M, LU J, LUO K, *et al.* Element replacement approach by reaction with Lewis acidic molten salts to synthesize nanolaminated MAX phases and MXenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**(11): 4730.
- [31] LI M, LI Y B, LUO K, *et al.* Synthesis of novel MAX phase  $\text{Ti}_3\text{ZnC}_2$  via A-site-element-substitution approach. *J. Inorg. Mater.*, 2019, **34**(1): 60.
- [32] LI Y, SHAO H, LIN Z, *et al.* A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte. *Nat. Mater.*, 2020, **19**(8): 894.
- [33] SHI H, ZHANG P, LIU Z, *et al.* Ambient-stable two-dimensional titanium carbide (MXene) enabled by iodine etching. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**(16): 8689.
- [34] LI X, LI M, YANG Q, *et al.* *In situ* electrochemical synthesis of MXenes without acid/alkali usage in/for an aqueous zinc ion battery. *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10**(36): 2001791.
- [35] NAGUIB M, MASHTALIR O, LUKATSKAYA M R, *et al.* One-step synthesis of nanocrystalline transition metal oxides on thin sheets of disordered graphitic carbon by oxidation of MXenes. *Chem. Commun.*, 2014, **50**(56): 7420.
- [36] DONG Y F, WU Z S, ZHENG S H, *et al.*  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene-derived sodium/potassium titanate nanoribbons for high-performance sodium/potassium ion batteries with enhanced capacities. *ACS Nano*, 2017, **11**(5): 4792.
- [37] XUE Q, ZHANG H, ZHU M, *et al.* Photoluminescent  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene quantum dots for multicolor cellular imaging. *Adv. Mater.*, 2017, **29**(15): 1604847.
- [38] ZHANG C J, PINILLA S, MCEVOY N, *et al.* Oxidation stability of colloidal two-dimensional titanium carbides (MXenes). *Chem. Mater.*, 2017, **29**(11): 4848.
- [39] 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. A*, 2014, **2**(35): 14334.
- [40] AHMED B, ANJUM D H, HEDHILI M N, *et al.*  $\text{H}_2\text{O}_2$  assisted room temperature oxidation of  $\text{Ti}_3\text{C}$  MXene for Li-ion battery anodes. *Nanoscale*, 2016, **8**(14): 7580.
- [41] HAN M, YIN X, WU H, *et al.*  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes with modified surface for high-performance electromagnetic absorption and shielding in the X-band. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2016, **8**(32): 21011.
- [42] LI Z, WANG L, SUN D, *et al.* Synthesis and thermal stability of two-dimensional carbide MXene  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ . *Mater. Sci. Eng.: B*, 2015, **191**: 33.
- [43] LI X, YIN X, HAN M, *et al.*  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXenes modified with *in situ* grown carbon nanotubes for enhanced electromagnetic wave absorption properties. *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**(16): 4068.
- [44] MING J, GUO J, XIA C, *et al.* Zinc-ion batteries: materials, mechanisms, and applications. *Mater. Sci. Eng.: R*, 2019, **135**: 58.
- [45] TANG B, SHAN L, LIANG S, *et al.* Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**(11): 3288.
- [46] FANG G, ZHOU J, PAN A, *et al.* Recent advances in aqueous zinc-ion batteries. *ACS Energy Lett.*, 2018, **3**(10): 24801.
- [47] RUAN P, LIANG S, LU B, *et al.* Design strategies for high-energy-density aqueous zinc batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2022, **61**(17): e202200598.
- [48] ZHANG N, CHENG F, LIU J, *et al.* Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities. *Nature Comm.*, 2017, **8**: 405.
- [49] ZHANG N, DONG Y, JIA M, *et al.* Rechargeable aqueous Zn- $\text{V}_2\text{O}_5$  battery with high energy density and long cycle life. *ACS Energy Lett.*, 2018, **3**(6): 1366.
- [50] ZHANG L, CHEN L, ZHOU X, *et al.* Towards high-voltage aqueous metal-ion batteries beyond 1.5 V: the zinc/zinc hexacyanoferrate system. *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5**(2): 1400930.
- [51] PAN H, LI B, MEI D, *et al.* Controlling solid-liquid conversion reactions for a highly reversible aqueous zinc-iodine battery. *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**(12): 2674.
- [52] LI W, WANG K, JIANG K. A low cost aqueous Zn-S battery realizing ultrahigh energy density. *Adv. Sci.*, 2020, **7**(23): 2000761.
- [53] CHEN Z, MO F, WANG T, *et al.* Zinc/selenium conversion battery: a system highly compatible with both organic and aqueous electrolytes. *Energy & Envir. Sci.*, 2021, **14**(4): 2441.
- [54] LI W, WANG K, CHENG S, *et al.* An ultrastable presodiated titanium disulfide anode for aqueous ‘‘rocking-chair’’ zinc ion battery. *Adv. Energy Mater.*, 2019, **9**(27): 1900993.
- [55] CHAE M S, HONG S T. Prototype system of rocking-chair Zn-ion battery adopting zinc chevrel phase anode and rhombohedral zinc hexacyanoferrate cathode. *Batteries*, 2019, **5**(1): 3.
- [56] YANG Y, XIAO J, CAI J, *et al.* Mixed-valence copper selenide as an anode for ultralong lifespan rocking-chair Zn-ion batteries: an insight into its intercalation/extraction kinetics and charge storage mechanism. *Adv. Fun. Mater.*, 2020, **31**: 2005092.
- [57] LIU H, JIANG L, CAO B, *et al.* Van der Waals interaction-driven self-assembly of  $\text{V}_2\text{O}_5$  nanoplates and MXene for high-performing zinc-ion batteries by suppressing vanadium dissolution. *ACS Nano*, 2022, **16**(9): 14539.
- [58] LIU C, XU W, MEI C, *et al.* Highly stable  $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8/\text{MXene}$  cathode for Zn-ion batteries with superior rate performance and long lifespan. *Chem. Eng. J.*, 2021, **405**: 126737.
- [59] DU W, MIAO L, SONG Z, *et al.* Kinetics-driven design of 3D VN/MXene composite structure for superior zinc storage and charge transfer. *J. Power Sources*, 2022, **536**: 231512.

- [60] FENG Y, FENG Y, ZHANG Y, *et al.* Flexible zinc-ion micro-battery based on a  $\text{VS}_2/\text{MXene}$  cathode with high cycle life. *J. Power Sources*, 2022, **545**: 231944.
- [61] LI X, LI N, HUANG Z, *et al.* Enhanced redox kinetics and duration of aqueous  $\text{I}_2/\text{I}^-$  conversion chemistry by MXene confinement. *Adv. Mater.*, 2021, **33(8)**: 2006897.
- [62] LI X, LI N, HUANG Z, *et al.* Confining aqueous Zn-Br halide redox chemistry by  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene. *ACS Nano*, 2021, **15(1)**: 17186.
- [63] LIU Y, JIANG Y, HU Z, *et al.* In-situ electrochemically activated surface vanadium valence in  $\text{V}_2\text{C}$  MXene to achieve high capacity and superior rate performance for Zn-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31(8)**: 2008033.
- [64] SHA D, LU C, HE W, *et al.* Surface selenization strategy for  $\text{V}_2\text{CT}_x$  MXene toward superior Zn-ion storage. *ACS Nano*, 2022, **16(2)**: 2711.
- [65] SHI M, WANG B, SHEN Y, *et al.* 3D assembly of MXene-stabilized spinel  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  for highly durable aqueous zinc-ion batteries. *Chem. Eng. J.*, 2020, **399**: 125627.
- [66] SHI J, HOU Y, LIU Z, *et al.* The high-performance  $\text{MoO}_{3-x}/\text{MXene}$  cathodes for zinc-ion batteries based on oxygen vacancies and electrolyte engineering. *Nano Energy*, 2022, **91**: 106651.
- [67] LONG F, ZHANG Q, SHI J, *et al.* Ultrastable and ultrafast 3D charge-discharge network of robust chemically coupled 1 T- $\text{MoS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene heterostructure for aqueous Zn-ion batteries. *Chem. Eng. J.*, 2023, **455**: 140539.
- [68] LI X, MA X, HOU Y, *et al.* Intrinsic voltage plateau of a  $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  MXene cathode in an aqueous electrolyte induced by high-voltage scanning. *Joule*, 2021, **5(11)**: 2993.
- [69] SHIN J, LEE J, PARK Y, *et al.* Aqueous zinc ion batteries: focus on zinc metal anodes. *Chem. Sci.*, 2020, **11(8)**: 2028.
- [70] LI H, MA L, HAN C, *et al.* Advanced rechargeable zinc-based batteries: recent progress and future perspectives. *Nano Energy*, 2019, **62**: 550.
- [71] XU W, WANG Y. Recent progress on zinc-ion rechargeable batteries. *Nano-Micro Lett.*, 2019, **11(1)**: 90.
- [72] TAN L, WEI C, ZHANG Y, *et al.* Long-life and dendrite-free zinc metal anode enabled by a flexible, green and self-assembled zincophilic biomass engineered MXene based interface. *Chem. Eng. J.*, 2022, **431**: 134277.
- [73] ABERLE B, KOWALCZYK D, MASSINI S, *et al.* Methylation of unactivated alkenes with engineered methyltransferases to generate non-natural terpenoids. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62(26)**: e202301601.
- [74] TIAN Y, AN Y, WEI C, *et al.* Flexible and free-standing  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene@Zn paper for dendrite-free aqueous zinc metal batteries and nonaqueous lithium metal batteries. *ACS Nano*, 2019, **13(10)**: 11676.
- [75] LI X, LI Q, HOU Y, *et al.* Toward a practical Zn powder anode:  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene as a lattice-match electrons/ions redistributor. *ACS Nano*, 2021, **15(9)**: 14631.
- [76] KUMAR J A, PRAKASH P, KRITHIGA T, *et al.* Methods of synthesis, characteristics, and environmental applications of MXene: a comprehensive review. *Chemosphere*, 2022, **286**: 131607.
- [77] CHEN Z, MA X, HOU Y, *et al.* Grafted MXenes based electrolytes for 5V-class solid-state batteries. *Advanced Functional Materials*, **33**: 2214539.
- [78] SUN C, WU C, GU X, *et al.* Interface engineering via  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene electrolyte additive toward dendrite-free zinc deposition. *Nano-Micro Lett.*, 2021, **13**: 89.
- [79] CHEN Z, LI X L, WANG D H, *et al.* Grafted MXene/polymer electrolyte for high performance solid zinc batteries with enhanced shelf life at low/high temperatures. *Energy & Environ. Sci.*, 2021, **14(6)**: 3492.
- [80] QIN L, TAO Q, LIU X, *et al.* Polymer-MXene composite films formed by MXene-facilitated electrochemical polymerization for flexible solid-state microsupercapacitors. *Nano Energy*, 2019, **60**: 734.
- [81] LIM K R G, SHEKHIREV M, WYATT B C, *et al.* Fundamentals of MXene synthesis. *Nat. Synth.*, 2022, **1(8)**: 601.
- [82] ZHAN X, SI C, ZHOU J, *et al.* MXene and MXene-based composites: synthesis, properties and environment-related applications. *Nanoscale Horiz*, 2020, **5(2)**: 235.
- [83] SHUCK C E, SARYCHEVA A, ANAYEE M, *et al.* Scalable synthesis of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene. *Adv. Eng. Mater.*, 2020, **22(3)**: 1901241.
- [84] LEI J C, ZHANG X, ZHOU Z. Recent advances in MXene: preparation, properties, and applications. *Front. Phys.*, 2015, **10**: 276.
- [85] ZHAN C, NAGUIB M, LUKATSKAYA M, *et al.* Understanding the MXene pseudocapacitance. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9(6)**: 1223.
- [86] LI X, WANG C, CAO Y, *et al.* Functional MXene materials: progress of their applications. *Chem.-An Asian J.*, 2018, **13(19)**: 2742.
- [87] ULLAH S, SHAHZAD F, QIU B, *et al.* MXene-based aptasensors: advances, challenges, and prospects. *Prog. Mater. Sci.*, 2022, **129**: 100967.
- [88] ZHU X, CAO Z, LI X-L, *et al.* Ion-intercalation regulation of MXene-derived hydrated vanadates for high-rate and long-life Zn-ion batteries. *Energy Storage Mater.*, 2022, **45**: 568.
- [89] DING L, WEI Y, LI L, *et al.* MXene molecular sieving membranes for highly efficient gas separation. *Nat. Commun.*, 2018, **9**: 155.
- [90] JIANG Q, KURRA N, ALHABEB M, *et al.* All pseudocapacitive MXene- $\text{RuO}_2$  asymmetric supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8(13)**: 1703043.
- [91] LI J, YUAN X, LIN C, *et al.* Achieving high pseudocapacitance of 2D titanium carbide (MXene) by cation intercalation and surface modification. *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7(15)**: 1602725.
- [92] JAVED M S, CHEN J, CHEN L, *et al.* Flexible full-solid state supercapacitors based on zinc sulfide spheres growing on carbon textile with superior charge storage. *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4(2)**: 667.
- [93] HART J L, HANTANASIRISAKUL K, LANG A C, *et al.* Control of MXenes' electronic properties through termination and intercalation. *Nat. Commun.*, 2019, **10**: 522.
- [94] LIU Y, DAI Z, ZHANG W, *et al.* Sulfonic-group-grafted  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene: a silver bullet to settle the instability of polyaniline toward high-performance Zn-ion batteries. *ACS Nano*, 2021, **15(5)**: 9065.
- [95] AN Y, TIAN Y, LIU C, *et al.* Rational design of sulfur-doped three-dimensional  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/ $\text{ZnS}$  heterostructure as multifunctional protective layer for dendrite-free zinc-ion batteries. *ACS Nano*, 2021, **15(9)**: 15259.
- [96] GASSER T M, THOENY A V, FORTES A D, *et al.* Structural characterization of ice XIX as the second polymorph related to ice VI. *Nat. Commun.*, 2021, **12**: 1128.
- [97] MA L, SCHROEDER M A, BORODIN O, *et al.* Realizing high zinc reversibility in rechargeable batteries. *Nat. Energy*, 2020, **5(10)**: 743.
- [98] SUMBOJA A, LIU J, ZHENG W G, *et al.* Electrochemical energy storage devices for wearable technology: a rationale for materials selection and cell design. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47(15)**: 5919.
- [99] MATEEN A, ANSARI M Z, ABBAS Q, *et al.* In situ nitrogen functionalization of 2D- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -MXenes for high-performance Zn-ion supercapacitor. *Molecules*, 2022, **27(21)**: 7446.
- [100] LI Z, WANG D, SUN Z, *et al.* N, P dual-doped MXene nanocomposites for boosting zinc-ion storage capability. *Electrochim. Acta*, 2023, **455**: 142440.
- [101] ZHENG W, HALIM J, EL GHAZALY A, *et al.* Flexible free-standing  $\text{MoO}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene composite films with high gra-

- vimetric and volumetric capacities. *Adv. Sci.*, 2021, **8(3)**: 2003656.
- [102] SHEN L, ZHOU X, ZHANG X, *et al.* Carbon-intercalated  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene for high-performance electrochemical energy storage. *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6(46)**: 23513.
- [103] LI X, LI M, LI X, *et al.* Low infrared emissivity and strong stealth of Ti-based MXenes. *Research*, 2022:9892628.
- [104] SUN N, ZHU Q, ANASORI B, *et al.* MXene-bonded flexible hard carbon film as anode for stable Na/K-ion storage. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29(51)**: 1906282.
- [105] LIANG W, ZHITOMIRSKY I. MXene-carbon nanotube composite electrodes for high active mass asymmetric supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9(16)**: 10335.
- [106] ZOU K, CAI P, WANG B, *et al.* Insights into enhanced capacitive behavior of carbon cathode for lithium ion capacitors: the coupling of pore size and graphitization engineering. *Nano-Micro Lett.*, 2020, **12**: 121.
- [107] WU Z, LIU X, SHANG T, *et al.* Reassembly of MXene hydrogels into flexible films towards compact and ultrafast supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31(41)**: 2102874.
- [108] SHANG T, LIN Z, QI C, *et al.* 3D macroscopic architectures from self-assembled MXene hydrogels. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29(33)**: 1903960.
- [109] BU F, ZAGHO M M, IBRAHIM Y, *et al.* Porous MXenes: synthesis, structures, and applications. *Nano Today*, 2020, **30**: 100803.
- [110] PENG M, WANG L, LI L, *et al.* Manipulating the interlayer spacing of 3D MXenes with improved stability and zinc-ion storage capability. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32(7)**: 2109524.
- [111] LIANG K, MATSUMOTO R A, ZHAO W, *et al.* Engineering the interlayer spacing by pre-intercalation for high performance supercapacitor MXene electrodes in room temperature ionic liquid. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, **31(33)**: 2104007.
- [112] HE P, YAN M, ZHANG G, *et al.* Layered  $\text{VS}_2$  nanosheet-based aqueous Zn ion battery cathode. *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7(11)**: 1601920.
- [113] LIANG G, LI X, WANG Y, *et al.* Building durable aqueous K-ion capacitors based on MXene family. *Nano Research Energy*, 2022, **1(1)**: e9120002.