

激光与光电子学进展

湿法纺丝 MXene 纤维及其可穿戴应用

肖明, 缪朝阳, 卞敬, 李建民*

南京邮电大学电子与光学工程学院、柔性电子(未来技术)学院, 江苏 南京 210003

摘要 二维过渡金属碳/氮化物(MXene)是一类新型二维纳米材料的统称,具有优异的电学、力学性能以及丰富、可调的表面化学特性,在功能材料领域受到了广泛的关注。MXene可以分散在多种溶剂中形成高浓度分散液,超过临界浓度后会表现出向列相液晶特性,使得其可以通过湿法纺丝工艺制备宏观连续的纤维。MXene纤维表现出高电导率、热导率、机械强度等性质,在未来新一代可穿戴电子设备中有非常好的应用前景。本文首先介绍了MXene及其合成方法,随后介绍了MXene基纤维制备的四种常见途径,最后总结了湿法纺丝制备纯MXene纤维和MXene基复合纤维的发展现状及其在可穿戴电子领域的应用,并对湿法纺丝MXene基纤维的未来发展方向和挑战进行了展望,为后续MXene基纤维的研究提供借鉴思路。

关键词 金属碳/氮化物纤维; 湿法纺丝; 功能纤维; 可穿戴电子; 柔性电子

中图分类号 TB333

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231529

Wet-Spun MXene Fibers and Their Wearable Applications

Xiao Ming, Miao Chaoyang, Bian Jing, Li Jianmin*

School of Electronics and Optical Engineering, School of Flexible Electronics (Future Technology), Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210003, Jiangsu, China

Abstract Two-dimensional (2D) transition metal carbon/nitride (MXene) is a new group of 2D nanomaterial with excellent electrical, mechanical properties, as well as the rich and tunable surface chemistry, which has received wide attention in functional materials. In addition, MXene can be dispersed in a variety of solvents to form high-concentration dispersions and exhibits nematic liquid crystal properties, which exhibit nematic liquid crystal properties above a critical concentration, allowing for the preparation of macroscopically continuous fiber by wet spinning process. Until now, MXene fibers have exhibited high electrical/thermal conductivity, mechanical strength, and other properties, showing promising potential for the development of the new generation of wearable electronics. This review first introduces MXene materials and their preparation methods, followed by four common methods of fiber spinning. Then, the development of pure MXene fibers and MXene-based composite fibers is summarized. Finally, the possible future directions and challenges of wet-spun MXene-based fibers are concluded, which may provide reference ideas for the future research of MXenes.

Key words metal carbon/nitride fibers; wet spinning; functional fibers; wearable electronics; flexible electronics

1 引言

随着现代社会信息化发展进程的不断深化,人们对智能电子产品的需求日益迫切。自2012年谷歌眼镜问世以来,可穿戴智能电子设备开始进入人们的日常生活,并提供了更多的可能性,对可穿戴电子设备的发展具有里程碑式的意义。例如,可穿戴传感设备^[1]

可以佩戴在身上或粘贴在皮肤表面,收集人体的多种生理信号,实现便携式健康监测^[2]的目的。然而,目前大部分的可穿戴电子产品面临着操作复杂、安全性不足、佩戴不够舒适等方面的问题。基于纺织品的可穿戴电子设备因其轻便、柔软、透气性好、易于佩戴以及方便与服装结合等优点而受到广泛关注。然而,该领域目前正处在初期发展阶段,稳定性不足、制备工艺复

收稿日期: 2023-06-13; 修回日期: 2023-06-26; 录用日期: 2023-06-28; 网络首发日期: 2023-07-08

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(22105106)、江苏省自然科学基金青年基金(BK20210603)、南京市留学归国人员择优资助项目(NJKCZYZZ2022-05)、南京邮电大学启动经费(NY221003)

通信作者: *lijm@njupt.edu.cn

杂等问题亟待解决。因此,作为纺织品的基础材料,研发具有高机械强度、高柔韧性、多功能性以及低成本的功能纤维,成为推动智能纺织品发展的重中之重。

而相应的功能材料开发对功能纤维的制备具有重要的意义。近年来,纳米材料特别是二维材料^[3-4]的蓬勃发展为功能纤维的研究提供了助力。其中,二维过渡金属碳/氮化物,统称为 MXene^[5],是继石墨烯^[6]、六方氮化硼^[7]、过渡金属二硫族化合物^[8]等二维纳米材料之后,又一类新型二维纳米材料。2011年,美国 Drexel University 的 Naguib 等^[9],利用氢氟酸(HF)选择性地三元层状碳化物 Ti_3AlC_2 中的 Al 层刻蚀掉,制备了世界上第一种 MXene 材料—— $Ti_3C_2T_x$ 。目前为止,研究人员已成功制备了 30 多种不同组分和构型的 MXene 材料,如 V_2CT_x 、 $Nb_4C_3T_x$ 、 $Mo_2TiC_2T_x$ 、 $Ti_4C_3T_x$ 等。MXene 一般是通过选择性刻蚀三元层状化合物 MAX 相中 A 层制得,其中, M 为一种或多种过渡金属元素(如 Ti、Sc、Zr、Nb 等), X 代表碳、氮或碳氮元素, A 代表 Al、Si、Ga 等元素, T_x 代表化学刻蚀过程中在其表面生成的官能团(=O、-F、-OH、-Cl 等)。MXene 通常具有良好的力学性能(断裂强度为 17.3 GPa)^[10]、优异的电学性能(电导率为 $11000\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[11],表面丰富的含氧官能团,使其可以在多种溶剂中形成稳定的高浓度分散液,表现出良好的溶液加工性能。此外,通过改变其表面官能团的种类和数量,可实现对其物理、化学性能的设计和调控。由于上述优异性质, MXene 已经在储能^[12]、电磁屏蔽^[13]、传感^[14]、催化^[15]等众多领域表现出广阔的应用前景。2019年, Zhang 等^[16]发现 MXene 纳米片在高浓度分散液中可以形成定向排列的向列相液晶结构,进而该团队利用这种性质通过湿法纺丝技术功制备了具有高机械强度和电导率的 MXene 纤维,将其用作超级电容器电极材料表现出优异的储能特性^[17]。随后,世界范围内的多个研究团队相继报道了 MXene 纤维的相关研究, MXene 纤维在传输、储能、传感、电磁屏蔽等领域表现出较强的应用潜力。

目前, MXene 纤维的相关研究仍处于初期研究阶段,其力学和电学性能仍然低于 MXene 纳米片和 MXene 薄膜的本征性能。主要原因是纤维组装过程中, MXene 纳米片出现褶皱、无序结构、界面作用力弱等问题,导致纤维内部出现较多的孔隙和缺陷。针对这些问题,本文首先介绍了 MXene 纤维的制备方法,分析不同制备方法对纤维性能的影响。随后介绍了湿法纺丝制备纯 MXene 纤维和 MXene 基复合纤维的发展现状,并讨论了其性能提升策略,同时总结了 MXene 基纤维目前的应用领域。最后总结了 MXene 纤维在制备和应用中存在的科学问题和挑战,并对 MXene 纤维的未来发展前景进行了展望。

2 MXene 材料概述

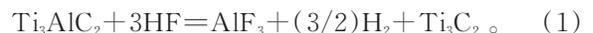
2.1 MXene 简介

如图 1 所示, MXene 为金属层和碳/氮层交替堆叠构成的层状结构。其结构框架由填充到蜂窝状二维晶格中的两层或多层过渡金属(M)原子组成^[18],碳和氮层(X原子)插入相邻过渡金属层(1,2)之间的八面体位置当中。MXene 通常可以用 $M_{n+1}X_nT_x$ ($n=1\sim 4$) 的通式来表示,其中 M 代表过渡金属元素(如 Ti、V、Nb、Ta 等), X 代表碳或氮元素, T_x 代表片层表面的官能团(如 -OH、-Cl、-F、=O 等)。例如,具有两层过渡金属($n=1$)和随机官能团的碳化钛 MXene 的化学式为 Ti_2CT_x ,完全=O 或 -Cl 官能团的 Ti_2CT_x 可分别写作 Ti_2CO_2 或 Ti_2CCl_2 。此外,如果有两种随机分布的过渡金属占据 MXene 结构中的 M 位置形成固溶体^[19-20],则其结构式可以表示为 $(M', M'')_{n+1}X_nT_x$,其中 M' 和 M'' 对于特定的金属成分,每种元素所占的比例以十进制数给出,如 $(Ti_{0.66}V_{0.34})_2CT_x$ 。如果两种金属具有面内有序性,并在同一 M 层内形成 M' 和 M'' 原子的交替链,则所得 MXene 称为 i-MXene^[21-22]。目前已知的 i-MXene 的分子式为 $(M'_{4/3}M''_{2/3})XT_x$,其中各金属元素的含量以分数表示。在大多数 i-MXene 中, M'' 原子可以被选择性地蚀刻,产生有序空位并生成分子式为 $M'_{4/3}XT_x$ 的非化学计量比 i-MXene。M' 和 M'' 原子也可以位于具有面外排序的独立原子平面中,称为 o-MXene,其中 M' 原子构成内部金属层, M'' 原子位于外层。目前已知的 o-MXene 存在两类分子式, $(M'_2M'')X_2T_x$ 和 $(M'_2M''_2)X_3T_x$ 。经过十几年的发展, MXene 可以通过多种不同方法制备,但所有 MXene 均可被直接刻蚀为手风琴结构的多层 MXene(ml-MXene)或进一步通过插层制备二维 MXene 单层纳米片(d-MXene)。

2.2 MXene 的制备方法

2.2.1 HF 刻蚀法

如图 2(a) 所示, 2011 年 Naguib 等^[9]首次将具有层状结构的前驱体 Ti_3AlC_2 [图 2(b)] 置于 HF 中进行刻蚀,以削弱 M—A 金属键并保持 M—X 键强,成功制备了 $Ti_3C_2T_x$ MXene。这种自上而下的制备方法可用下列化学方程式表示为



在此反应原理中,由于 F^- 极强的渗透性, $Ti_3C_2T_x$ 层之间的 Al 层被刻蚀掉,导致 Ti 和 Al 之间的金属键断裂。这种利用 HF 直接刻蚀 MAX 的方法,是初期制备 MXene 的方法,也是目前使用较为普遍的方法。

2.2.2 LiF+HCl 刻蚀

由于 HF 具有极强的腐蚀性和挥发性,使用不当会危害环境及人体健康。此外, HF 直接制备的 MXene 通常为如图 2(c) 所示的类手风琴的层状堆垛结构,需通过后续的离子、溶剂、大分子等插层以及超

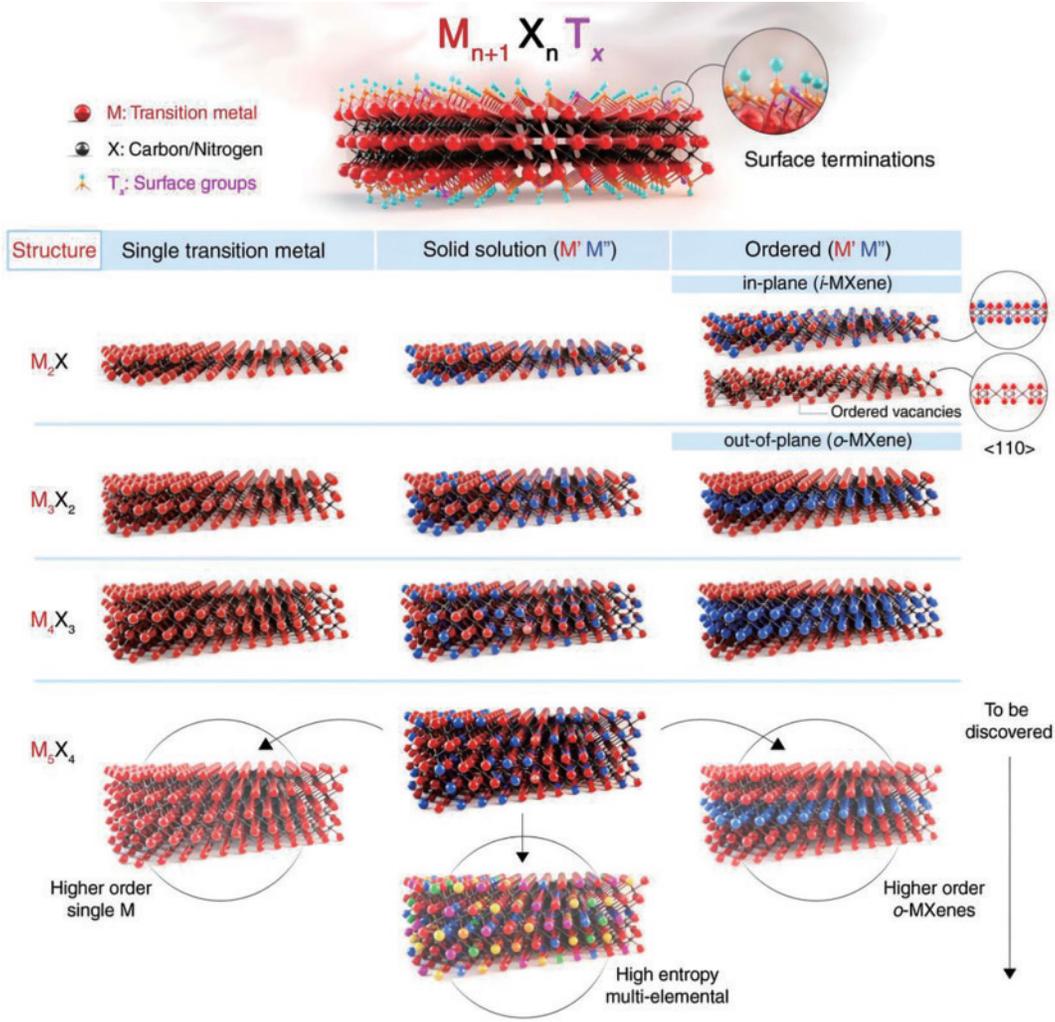


图 1 不同 MXene 的结构示意图^[18]

Fig. 1 Schematic diagram of different MXene structures^[18]

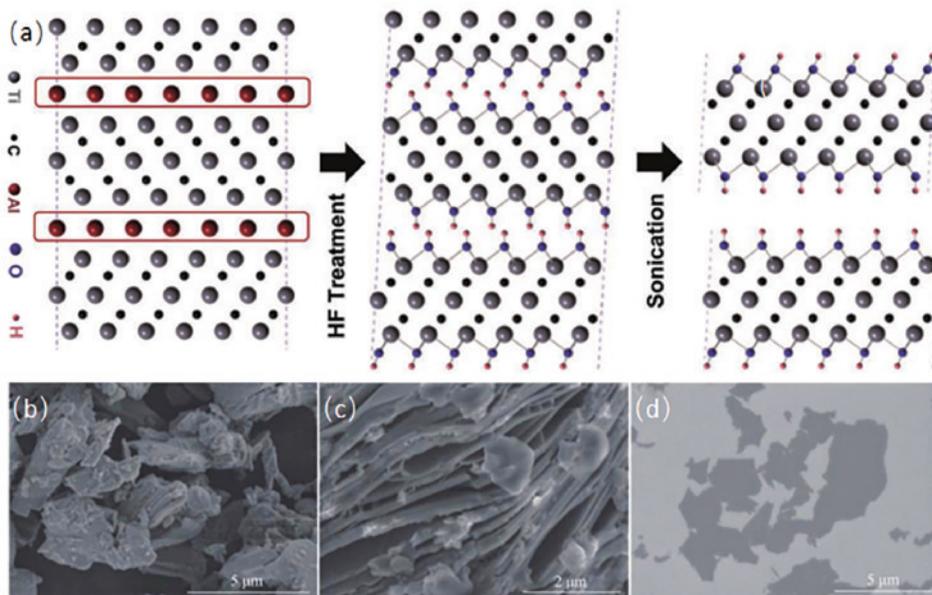
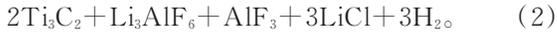


图 2 化学刻蚀法制备 MXene (以 $Ti_3C_2T_x$ 为例)。 (a) Ti_3AlC_2 刻蚀过程示意图^[9]; (b) Ti_3AlC_2 MAX 相、(c) 多层 $Ti_3C_2T_x$ 和 (d) 单层 $Ti_3C_2T_x$ 的扫描电镜 (SEM) 图像^[26]

Fig. 2 Etching preparation of $Ti_3C_2T_x$ MXene (taking $Ti_3C_2T_x$ as an example). (a) Diagram of the Ti_3AlC_2 etching process^[9]; scanning electron microscope (SEM) images of (b) Ti_3AlC_2 MAX phase, (c) multi-layered $Ti_3C_2T_x$, and (d) mono-layer $Ti_3C_2T_x$ ^[26]

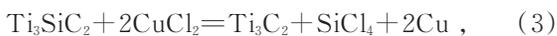
声等手段得到如图 2(d)所示的单层 MXene 纳米片,工艺过程比较复杂。因此,科研人员进一步开发了利用氢氟酸盐的水解或氟化盐和酸原位生成 HF 的方法,对 MAX 相前驱体进行刻蚀。同时,刻蚀液中的离子还可作为插层剂,直接获得单层 MXene 纳米片。例如,Alhabet 等^[23]利用 LiF 和 HCl 混合溶液,对 Ti_3AlC_2 进行刻蚀制备得到了 $Ti_3C_2T_x$ 。其原理表示:



该方法反应过程比较温和,所制得的 MXene 缺陷较少,其片层尺寸可达十几甚至几十微米,且无需进行超声和插层剥离就可得到单层或少层 $Ti_3C_2T_x$ 。除此之外,刻蚀液中的水和 Li^+ 可以插入到 $Ti_3C_2T_x$ MXene 的层间空隙中形成配位化学键,从而增加层间距,有利于提高其在电化学储能、微波吸收、电磁屏蔽等方面的性能^[24-25]。

2.2.3 其他新型制备方法

除了以上两种湿化学刻蚀方法,研究人员还报道了熔盐制备法^[27]、熔盐刻蚀法^[28]、化学气相沉积法^[29]、离子束溅射^[30]和离子辐照法^[31]等几种制备 MXene 的方法。例如,Urbankowski 等^[32]采用熔融氟化物盐(KF、NaF 和 LiF)在 550 °C 氩气环境中刻蚀 Ti_4AlN_3 前驱体中的 Al 原子来合成 $Ti_4N_3T_x$ MXene,然后以 $(C_4H_9)_4NOH$ (TBAOH) 作为插层剂,得到单层 MXene。2020 年,Li 等^[33]提出一种利用路易斯酸熔盐制备 MXene 的方法,在路易斯酸熔盐下通过氧化还原控制前驱体 MAX 中的 A 原子刻蚀以制备 MXene。以 Ti_3SiC_2 在 750 °C 下与 $CuCl_2$ 合成 $Ti_3C_2T_x$ 为例,其原理表示:



值得注意的是,不论是 HF 直接刻蚀法制备还是氟盐加酸原位刻蚀法制备的方法,都会在一定程度上对环境造成污染。而采用熔盐法刻蚀前驱体 MAX 相制备 MXene 的过程更加环境友好,还可减少制备过程中 MXene 片层的损坏,近年来受到了研究人员的广泛关注。此外,这种在惰性气体保护下的制备过程可以制备无含氧官能团的 MXene。

3 MXene 基纤维的制备方法及其研究进展

3.1 MXene 基纤维制备方法概述

3.1.1 涂覆法

涂覆法是一种将 MXene 纳米片组装成宏观纤维最简单且快捷的方法^[34]。如图 4(a)所示,以纺织品、纤维或纱线为基底,通过浸涂、滴/浇涂、喷涂的方式将均匀的 MXene 分散液直接涂覆在基底上,随后经过室温或低温($<60\text{ }^\circ\text{C}$)干燥,可制备涂覆 MXene 的功能纤维。通过重复涂覆过程,可以增加 MXene 在纤维基底

上的负载量。涂覆法制备的 MXene 复合纤维通常为皮芯结构,由于芯层的存在,涂覆法制得的纤维通常具有比较优异的力学强度。另一方面,MXene 与纤维基底之间的粘附力在很大程度上决定了 MXene 的负载量,从而影响最终纤维的电导率、耐磨性,以及机械稳定性等性能。此外,过厚的 MXene 涂层容易发生分层,导致脱落。通过在 MXene 和基底纤维间引入较强的化学键,可以大大提高 MXene 纳米片和纤维表面之间的界面作用力,进而增加 MXene 的负载量。

3.1.2 双卷曲法

双卷曲法是一种将难纺或不可纺的功能性纳米材料复合到纤维材料内部的有效策略,目前报道的主要是以碳纳米管(CNT)阵列为基体,负载一定量的功能材料^[35]。如图 4(b)所示,该方法首先从 CNT 阵列中拉出一张可加捻的 CNT 薄膜作为基底,通过滴涂、浸涂或原位沉积的方法将功能纳米材料(如, MXene、 MoO_3 纳米颗粒等)覆载到 CNT 薄膜上,随后通过加捻将其卷曲成复合纱线,将功能材料包裹在其中。该方法可制备出具有螺旋结构的 CNT 复合纱线,其中导电的 CNT 薄层将纳米材料包覆在卷轴间隙中,纳米材料负载量可高达 99%(质量分数)以上。由于 CNT 的高导电性、较小的直径和开放式的微观孔结构,可以充分发挥功能纳米材料的本征性能,赋予纤维如储能、传感等性能。双卷曲法是一种可以实现高负载 MXene 纤维的有效方法。但是,CNT 阵列制备过程复杂、成本较高,且其纱线长度有限等问题,限制了该方法在可穿戴功能纺织品领域的应用。

3.1.3 静电纺丝法

静电纺丝法是利用高压静电场对高分子溶液的击穿作用制备纳微米纤维的方法,喷射装置喷出的溶液在上万伏电压的驱动下被拉伸,在接收装置上形成无纺状态的超细纤维。将 MXene 纳米片均匀分散到用于纺丝的高分子溶液当中,可制备 MXene 基复合纳米纤维。由于静电纺丝的纤维直径在纳、微米量级,纺丝液的均匀性对于静电纺来说是至关重要的。高分子材料的不充分溶解,以及 MXene 的不均匀分散或结块堆积容易导致复合纤维的直径不均匀或形成串珠结构,进而影响纤维的力学性能和其他功能。此外,在纺丝液中加入高导电的 MXene 对于静电纺丝同样是一个挑战:高含量的导电材料会增加纺丝液的导电性,但是高压可能导致短路甚至产生电弧。因此,通过传统的静电纺丝方法很难获得高负载量的 MXene 复合纤维。如图 3(c)所示,Gogotsi 研究团队^[36]开发了一种可扩展的一步法水浴静电纺丝技术,将聚合物(尼龙或 PU)纺丝液通过静电纺丝到装有 MXene 分散液的接地凝固浴中,利用卷绕机拉出并收集纱线。MXene 分散液作为电流收集器(静电纺丝)和混合凝固浴(湿法纺丝),使 MXene 纳米片可以浸入纳米纱线的整个横截面。

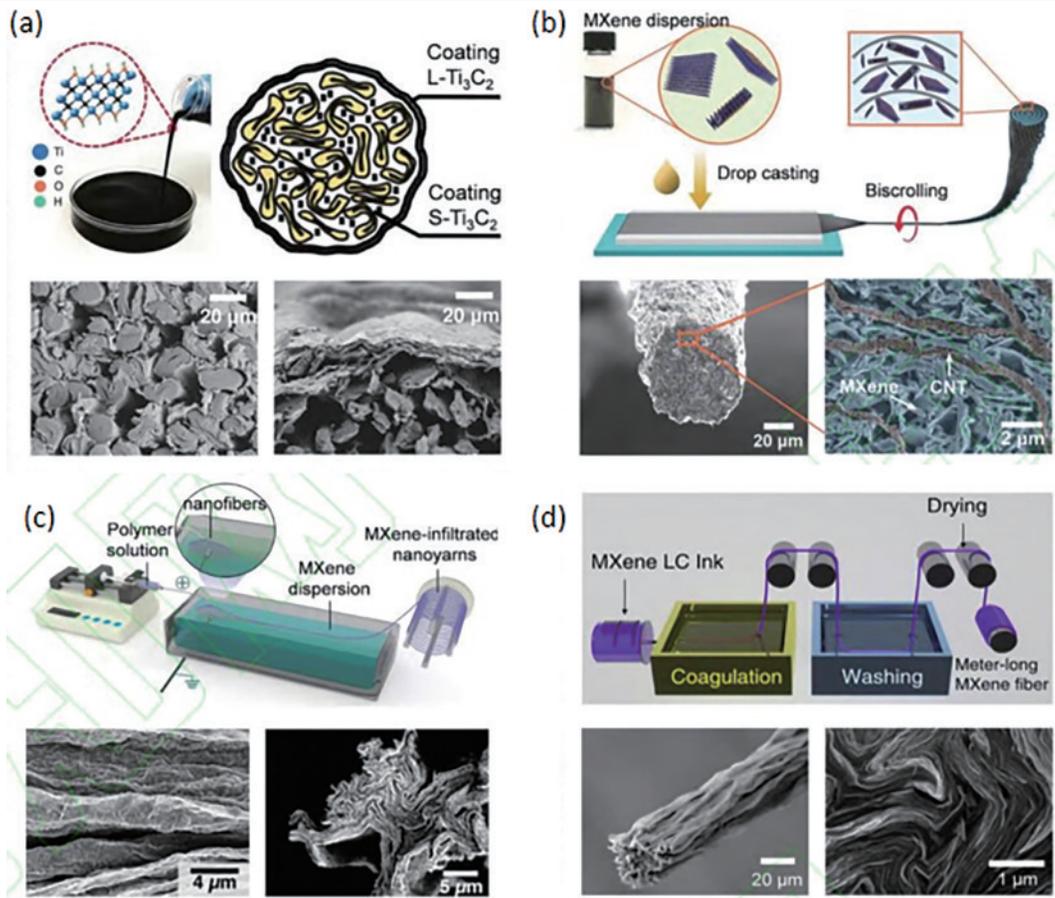


图 3 MXene 基纤维的制备方法。(a) 涂覆法^[34]；(b) 双卷曲法^[35]；(c) 静电纺丝法^[36]；(d) 湿法纺丝^[38]

Fig. 3 Preparation strategies of MXene-based composite fibers. (a) Coating method^[34]; (b) biscrolling method^[35]; (c) electrostatic spinning method^[36]; (d) wet spinning method^[38]

3.1.4 湿法纺丝

通过湿法纺丝技术,可以实现高 MXene 含量甚至纯 MXene 纤维的制备^[37]。如图 4(d)所示,在湿法纺丝过程中,首先将 MXene 片层分散在适当的溶剂中,形成高浓度 MXene 纺丝液(质量浓度通常大于 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)^[38]。也可以将 MXene 分散液与聚合物或纺丝助剂混合,制备复合纺丝溶液。随后,将纺丝液经过毛细管挤压入凝固浴中,利用凝固浴与纺丝液之间的溶剂交换效应或离子在 MXene 片层间的交联作用使 MXene 片层紧密堆积,形成纤维。此外,对于复合纤维来说,纺丝液中的聚合物或纺丝助剂在凝固浴中发生交联作用,使纤维固化。利用湿法纺丝技术可以实现纯 MXene 纤维的连续制备,还可以通过调节 MXene 分散液成分、纺丝液各组分配比以及纺丝参数,实现对纤维形貌、直径和性能的精确控制。此外,基于 MXene 和聚合物的复合纤维具有较高的力学强度和韧性。这种可控性使得湿法纺丝技术制备 MXene 纤维可适用于不同的应用需求,成为目前应用最普遍的 MXene 基纤维制备方法。

3.2 MXene 在溶液中的液晶行为

MXene 片层在多种溶剂中的向列相液晶行为,是其可以通过湿法纺丝制备高取向度纤维的重要基础。

如前所述, MXene 在制备过程中会在其表面引入一定量的含氧官能团(如 $=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 等),使得其可以在多种溶剂中均匀分散并形成稳定的分散液。MXene 的液晶相形成首先与其浓度有关,当浓度超过临界值时, MXene 片层会发生定向排列,从而表现出向列相液晶行为。而在不同浓度下的 MXene 溶液可能表现出不同的液晶相行为,如各向同性液晶、向列相液晶等。此外,根据 Jing 等^[39]的理论, MXene 的液晶相行为很大程度上受到温度的影响。通常在较高温度下, MXene 片层之间的热运动较大,难以保持有序排列;而在较低温度下, MXene 片层可以形成有序排列的液晶相。

2020 年, Zhang 等^[16]首次观察并报道了不同类型和尺寸 MXene 在多种溶剂中的溶致向列相液晶行为。该团队首先制备了两种不同尺寸的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片(平均尺寸为 $3.1 \mu\text{m}$, 称为 $\text{L-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; 平均尺寸为 310 nm , 称为 $\text{S-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$), 以研究片层尺寸对其液晶行为的影响。而根据翁萨格理论^[40], 含有随机取向薄片的各向同性分散体可以实现长程取向有序, 并在临界转变浓度(C_c)下形成向列相。如图 4(a)所示, 各向同性-向列相(I-N)转变的 C_c 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层尺寸呈反相关关系——片层尺寸越小, C_c 值越大。也就是说, 当 MXene 片层尺寸较小时, 需要提高其在分散液中的浓

度,从而产生具有定向排列的向列相液晶现象。这是由分散液中取向熵和位置熵竞争导致的。首先,在低片层浓度和小片层纵横比下,相邻片层之间成一定角度排列而相互之间存在排斥效应,称为排除体积效应。在此情况下,取向熵占主导地位,并通过 MXene 片层的各向同性分布实现最大化。其次,在临界液晶浓度或具有超高的片层纵横比的情况下, MXene 片之间倾向于平行排列,以最小化排除质心附近的体积,此时位置熵占主导,从而最大化填充熵并促进向列排序。

此外,翁萨格理论还强调, I-N 转变是由平移熵和旋转熵之间的竞争驱动的^[41-42]。平移熵(自由体积的

可用性)有利于各向同性状态的形成,而旋转熵则促进向列相的形成。图 4(a)中的插图 of MXene 分散液中 I-N 转变的示意图。在稀释的 MXene 体系中, MXene 薄片的存在导致较小的排除体积(即 MXene 薄片周围无法接近的体积),从而产生较大的平移熵。这种平移熵的增加抵消了 MXene 薄片的旋转活动性,造成了各向同性的分散状态。而在临界的 I-N 转变浓度下,自由体积的减少导致了排斥体积的增加,进而促使 MXene 片层堆积,体系旋转熵增加。此时旋转熵支配平移熵,有利于 MXene 薄片的长程有序和向列相结构形成。

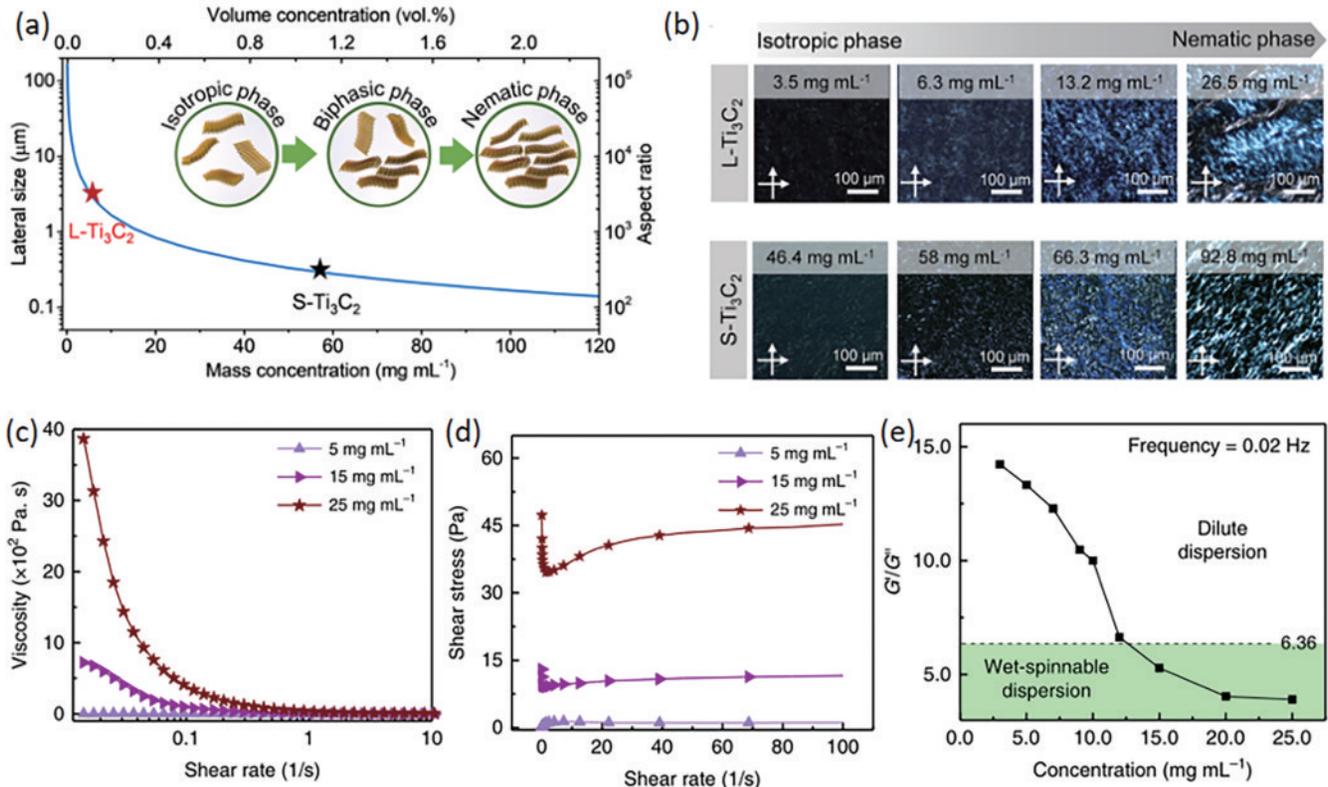


图 4 MXene 分散液的流变特性^[39]。(a)MXene 油墨质量浓度、片层尺寸与基于理论计算的 I-N 相变之间的关系;(b)不同质量浓度的 Ti₃C₂T_x 油墨的偏振光学显微镜(POM)图像;(c)不同质量浓度的 Ti₃C₂T_x 液晶分散体的剪切流变性;(d)Ti₃C₂T_x 分散液的剪切应力与剪切速率的关系;(e)Ti₃C₂T_x 分散液的 G'/G'' 与质量浓度的关系

Fig. 4 Rheological properties of liquid crystal of MXene^[39]. (a) Relationship between MXene ink mass concentration, sheet size, and I-N phase transitions based on theoretical calculations; (b) polarized optical microscopy (POM) images of Ti₃C₂T_x inks with different mass concentrations; (c) shear rheology of Ti₃C₂T_x liquid crystal dispersions with different mass concentrations; (d) relationship between shear stress and a shear rate of Ti₃C₂T_x dispersions; (e) relationship between G'/G'' ratio and mass concentration of Ti₃C₂T_x dispersions

当在偏光显微镜下观察向列相液晶时,液晶中的错相会表现为明暗相间的双折射光学结构,称为纹影结构。因此,不同片径 Ti₃C₂T_x 分散液的 I-N 转变可以通过偏光显微镜下的双折射现象进行直接表征。如图 4(b)所示, L-Ti₃C₂T_x 和 S-Ti₃C₂T_x 分别在 6.3 mg/mL 和 58.0 mg/mL 时出现向列相畴和各向同性相共存的状态,而在 13.2 mg/mL 和 66.3 mg/mL 时表现出完全的双折射现象,表明发生了完整的 I-N 转变,该结果与图 4(a)中展示的理论结果一致。此外, Mo₂Ti₂C₃、Ti₂C

等 MXene 的高浓度分散液也表现出了明显的双折射现象。

另一方面, MXene 分散液的流变特性也对湿法纺丝过程有重要影响。如图 4(c)所示:随着 MXene 浓度增加,其分散液的黏度逐渐增加;而随着剪切速率的增加,其黏度显著降低,表明其明显的非牛顿流体特性。此外,在剪切过程中, MXene 分散液的剪切应力首先急剧降低,随后逐渐提高[图 4(d)]。该现象在高浓度分散液中表现得更为明显,说明在高浓度分散液中随

机取向的 MXene 纳米片在剪切力诱导下更容易发生定向排列。值得注意的是,分散液的储能模量(G')与损耗模量(G'')之比可作为其可纺性的重要指标,通过 G'/G'' 值,可预测 MXene 分散液的可纺性。例如,根据文献报道,当 G'/G'' 值在 0.02 Hz 的角速度下介于 1.80 和 6.36 之间时,可以实现氧化石墨烯分散体的湿法纺丝^[43]。在质量浓度 5 mg/mL 下, MXene 分散液表现出 G'/G'' 值为 13.33, 表明其凝胶强度较弱无法形成纤维。当 MXene 分散液质量浓度提高至 12 mg/mL 时, 其 G'/G'' 值为 6.64, 此时可以形成 MXene 纤维, 但力学强度不高、稳定性较差。而当其浓度高于 15 mg/mL 时, 其 G'/G'' 值为 5.29, 则可以制备出稳定的 MXene 纤维。这表明 MXene 分散液的浓度对于纤维的形成具有重要影响。

3.3 纯 MXene 纤维的湿法纺丝

Zhang 等进一步利用不同尺寸和浓度的 $Ti_3C_2T_x$ 分散液, 通过湿法纺丝技术实现了纯 $Ti_3C_2T_x$ 纤维的连续化制备[图 5(a)], 并且在乙醇、强酸(9 mol/L H_2SO_4 水溶液)、弱酸(质量分数 99% 乙酸水溶液)、质量分数 5% $CaCl_2$ 水溶液以及 0.5% 壳聚糖乙酸/水溶液(称为

壳聚糖浴)等 4 种凝固浴中探究了其成纤性能。研究发现,在乙醇、 H_2SO_4 和 $CaCl_2$ 等凝固浴中,所形成纤维的力学强度较差,难以进行后续处理。而使用乙酸水溶液和壳聚糖浴进行纺丝,所得纤维表现出较高的力学强度,可以非常方便地从凝固浴中捞出,并进行后续操作。这是由于在乙酸水溶液和壳聚糖浴中,被挤出的 $Ti_3C_2T_x$ 分散液与凝固浴中的溶液发生了较强的溶剂交换行为。这个过程中,乙酸或壳聚糖浴浸透到 $Ti_3C_2T_x$ 片层间,导致 $Ti_3C_2T_x$ 片层的紧密堆叠,增大了片层间的相互作用,从而形成稳定的纤维形态。乙酸可以与 MXene 表面的氧官能团形成氢键,增加片层之间的粘附力和稳定性。而壳聚糖浴可以与其表面的羟基($-OH$)形成氢键,从而增强纤维的力学性能。在电学方面,壳聚糖浴比乙酸浴能产生更强的导电纤维。当乙酸作为凝固浴时, $Ti_3C_2T_x$ 纤维的电导率能达到 $4048 S \cdot cm^{-1}$, 在壳聚糖浴中纺制 $Ti_3C_2T_x$ 的电导率能高达 $7748 S \cdot cm^{-1}$, 这种差异可归因于由壳聚糖浴生产的纤维具有更致密和更紧密的纤维形态。此外,在壳聚糖浴中制备的 $Ti_3C_2T_x$ 纤维也表现出优异的机械强度,其拉伸强度为 40.5 MPa, 断裂应变为 1.7%。

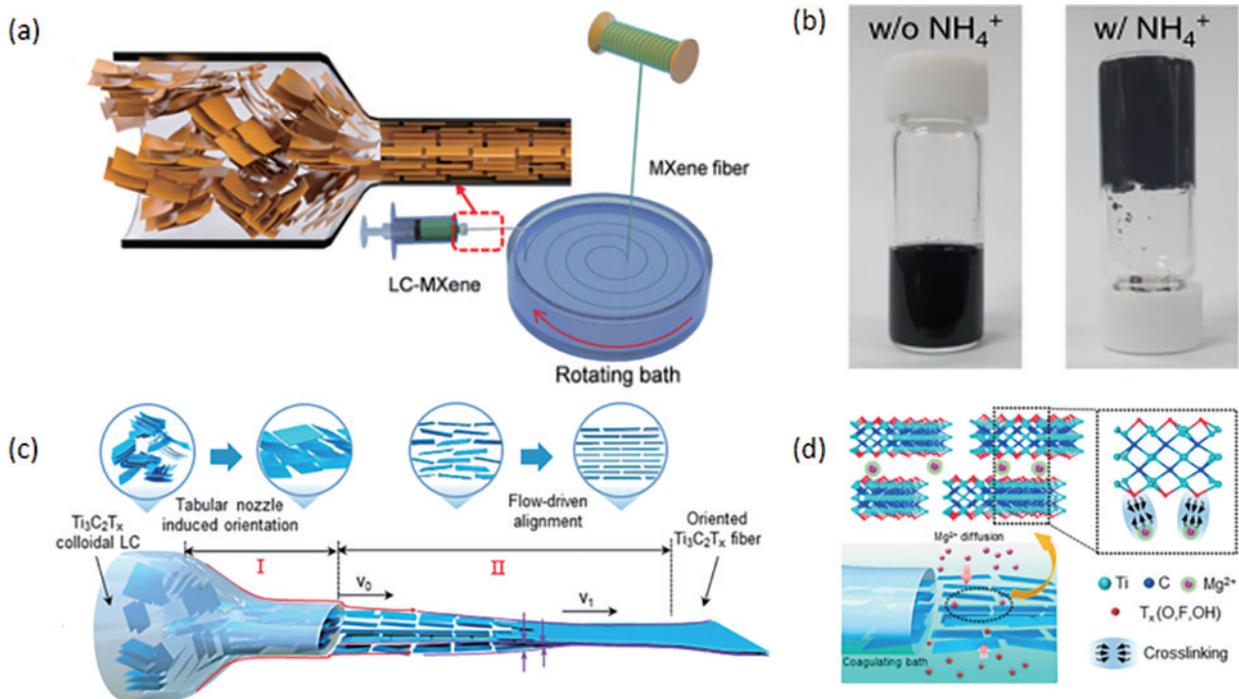


图 5 纯 MXene 的湿法纺丝。(a)湿法纺丝制备纯 MXene 纤维装置示意图^[39]; (b) NH_4^+ 离子引起 $Ti_3C_2T_x$ MXene 分散体的凝胶化数码相机照片^[44]; 高取向扁平 $Ti_3C_2T_x$ 纤维的 (c)湿纺制备过程及 (d)其成纤原理示意图^[45]

Fig. 5 Wet spinning of pure MXene. (a) Schematic diagram of the wet spinning plant for the preparation of pure MXene fibres^[39]; (b) digital photograph of NH_4^+ ions induced gelation of $Ti_3C_2T_x$ MXene dispersion^[44]; schematic diagram of (c) wet-spinning preparation process of highly oriented flat $Ti_3C_2T_x$ fibres and (d) their fibre formation principle^[45]

高浓度 MXene 分散浆料在凝固浴中的凝胶化,是制备 MXene 纤维的另一种普适性原理。例如,Shin 等^[44] 使用含有 NH_4^+ 离子的凝固浴,利用 NH_4^+ 对 $Ti_3C_2T_x$ 片层的络合作用使其迅速凝胶化[图 5(b)], 制得了具有较强力学性能的纤维。 NH_4^+ 离子能够与

MXene 表面上的负电性官能团形成氢键,增强 MXene 之间的相互作用力,促进凝胶化的进行。此外, NH_4^+ 离子还可以调节 MXene 分散体的 pH 值,从而调节 MXene 表面的电荷密度和溶液中的离子强度,影响凝胶化的速率和程度。此外,如图 5(c)、(d)所示, Li

等^[45]利用凝固浴中 Mg^{2+} 在 $Ti_3C_2T_x$ 片层间的桥梁作用,实现了 $Ti_3C_2T_x$ 纤维的连续化制备。在纺丝过程中,带有正电荷的 Mg^{2+} 与 $Ti_3C_2T_x$ 边缘上带负电荷的官能团($=O$ 、 $-OH$ 、 $-F$ 等)形成静电吸引力相互作用,充当交联剂。根据阳离子对 $Ti_3C_2T_x$ 胶体悬浮液稳定性影响的理论,溶液中的电解质离子主要通过改变 $Ti_3C_2T_x$ 片层表面形成的双电层来影响胶体^[46-47]。而凝固浴中的 Mg^{2+} 可以显著降低片层表面双电层的厚度,从而增强薄片间的离子交联引力。值得注意的是,该团队使用扁平形态的挤出装置,并在凝固浴中使用旋转拉伸,以提高 $Ti_3C_2T_x$ 片层的取向度,在很大程度上提高了纤维的电子电导率($7713\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。这种离子诱导凝胶化的方法,为制备高性能 MXene 纤维提供了一种有效途径。

3.4 MXene 基复合纤维的湿法纺丝

3.4.1 MXene 基复合纤维

纯 MXene 纤维通常具有较高的电子电导率,但受制于 MXene 片层间较弱的相互作用,目前报道的纯 MXene 纤维力学强度较差,在实际应用中受限。将 MXene 与其他材料(石墨烯、聚合物等)进行复合,可

在很大程度上提高其力学性能。例如,如图 6(a)所示, Yang 等^[48]将 MXene 与氧化石墨烯(GO)混合制备纺丝浆料,并利用 $CaCl_2$ 溶液作为凝固浴,实现了 MXene/GO 复合纤维的制备。在纺丝过程中, MXene 和 GO 片层间通过凝固浴中的 Ca^{2+} 离子相互连接,利用 GO 片层间较强的相互作用力获得连续的 MXene/GO 纤维。此外,该工作中,研究人员使用异丙醇(IPA)和水的混合溶液作为溶剂。其中:IPA 起到促进溶剂交换速度的作用,可以提升成纤效果;而具有较大密度的水可以抵抗纤维的重力,防止下降过程中纤维断裂。因此,通过调整混合物中 IPA 的比例,可以对最终纤维的性能和微观形貌等进行调控。结果表明,较高比例的 IPA 可导致纤维表面更多的褶皱结构且 MXene 片层堆叠更加致密[图 6(b)、(c)]。在电学和电化学方面, MXene/GO 复合纤维表现出超高的电导率($29000\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)和优异的体积电容($586.4\text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$)。值得注意的是, MXene/GO 混合纤维呈现出深黑色,而非纯 GO 纤维的棕色。这种深黑色可以在一定程度上增强器件对光信号和电磁信号的吸收和分散能力,在传感器和光学等领域有较好的应用前景。

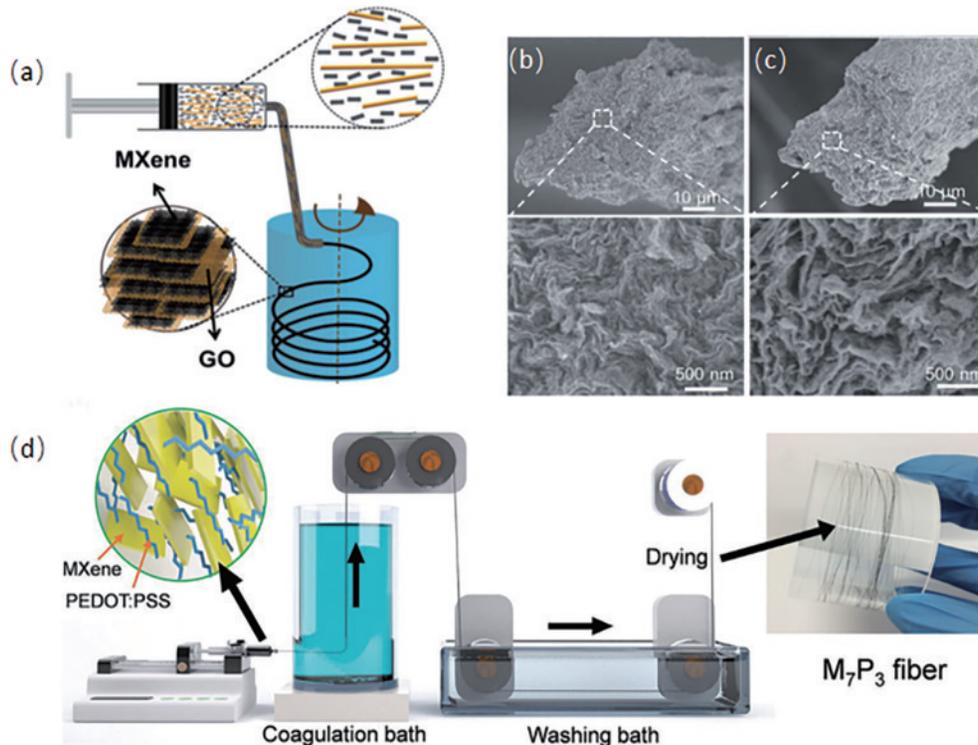


图 6 MXene 基复合纤维的湿法纺丝。(a)MXene/GO 纤维湿法纺丝工艺示意图^[48];凝固浴中 IPA:水分别为(b)9:1 和(c)1:3 时制备 MXene/GO 纤维的断面 SEM 图像;(d) $Ti_3C_2T_x$ /PEDOT:PSS 复合纤维的湿法纺丝装置示意图^[49]

Fig. 6 Wet spinning of MXene-based composite fibers. (a) Schematic diagram of the MXene/GO fibers wet spinning process^[48]; cross-sectional SEM images of MXene/GO fibers prepared from IPA : water of (b) 9 : 1 and (c) 1 : 3 in a solidification bath; (d) schematic diagram of a wet spinning unit for $Ti_3C_2T_x$ /PEDOT : PSS composite fibres^[49]

此外,将 MXene 与具有优异性能的聚合物进行复合,如聚(3,4-乙烯化乙氧基噻吩):聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS),可提高纤维的整体性能。PEDOT:PSS 的加入一方面可以作为黏合剂提高纤维的力学强

度,另一方面, PEDOT:PSS 优异的导电性可以进一步增强纤维的电导率。研究发现, MXene 与 PEDOT:PSS 可在任意配比下良好混合,并形成均匀的纺丝液。例如 Zhang 等^[49]利用硫酸溶液作为凝固浴,随后通过

水/乙醇混合液对纤维进行清洗,获得了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PEDOT:PSS}$ 复合纤维[图 6(d)]。通过这种方法制备的纤维表现出 58.1 MPa 的拉伸强度。此外,在电学和电化学方面, MXene 含量为 70% 的复合纤维表现出 $1489 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的高电导率,用作超级电容器电极材料表现出 $614.5 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的体积比电容。

3.4.2 核壳(同轴)结构 MXene 基复合纤维

将 MXene 与聚合物复合可以提高纤维的力学性能,但在一定程度上会降低其电子电导率,影响其在电子器件中的应用。为了解决这一问题,研究人员开发了同轴结构的 MXene/聚合物纤维。利用 MXene 作为芯层起到导电的作用,而外部的壳层则采用具有较高力学强度的高分子材料,作为支撑和保护层。该结构可以在保证纤维较高电导率的前提下,提高其机械强度。例如, Liu 等^[50] 利用坚韧且不易燃的芳纶纳米纤维(ANF)作为壳层, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为芯层制备了多功能同轴结构 ANF@MXene 纤维。如图 7(a)所示,同轴结构纤维纺丝时需要用到特制的同轴结构喷嘴。在纺丝液挤出过程中喷嘴直径逐渐缩小,产生了强大的剪切力,使 ANF 纤维沿着流动方向排列和取向。挤出的纺丝液在含有质量分数 5% NH_4Cl 的水溶液凝固浴中组成

纤维。其中, NH_4^+ 离子可以通过静电相互作用对带负电荷的 MXene 片进行交联,而 ANF 壳层中的芳族聚酰胺链则与来自外部凝聚水溶液和内部 MXene 水悬浮液的水分子之间的氢键结合,连接到 MXene 片上,从而形成较强的核-壳界面[图 7(b)]。因此,这种同轴湿法纺丝策略和有效的凝固行为确保了 MXene 片层的紧密堆积和定向排列,进而增强了纤维的机械性能、电性能以及环境稳定性。高度取向和低缺陷的结构赋予 ANF@MXene 核壳纤维约 $48 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 的超强韧性以及约 $30000 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 的高电导率。

为了探索其断裂机制,该团队对经过拉伸的 ANF/MXene 纤维的横截面进行了分析[图 7(c)、(d)]。结果显示,纤维核-壳结构保持完好,没有明显的界面分离或剥离现象,表明 MXene 核和 ANF 壳之间的强相互作用。凹凸不平 and 粗糙的 MXene 核心揭示了在拉伸过程中 MXene 片的剧烈延展,而卷曲的片层尖端则表明了典型的延性断裂行为。如图 7(e)所示,纯 MXene 纤维断裂拉伸强度仅为 59 MPa,而核-壳结构 ANF@MXene 纤维的断裂拉伸强度为 502.9 MPa,表明该结构在提高其力学性能方面的优势。

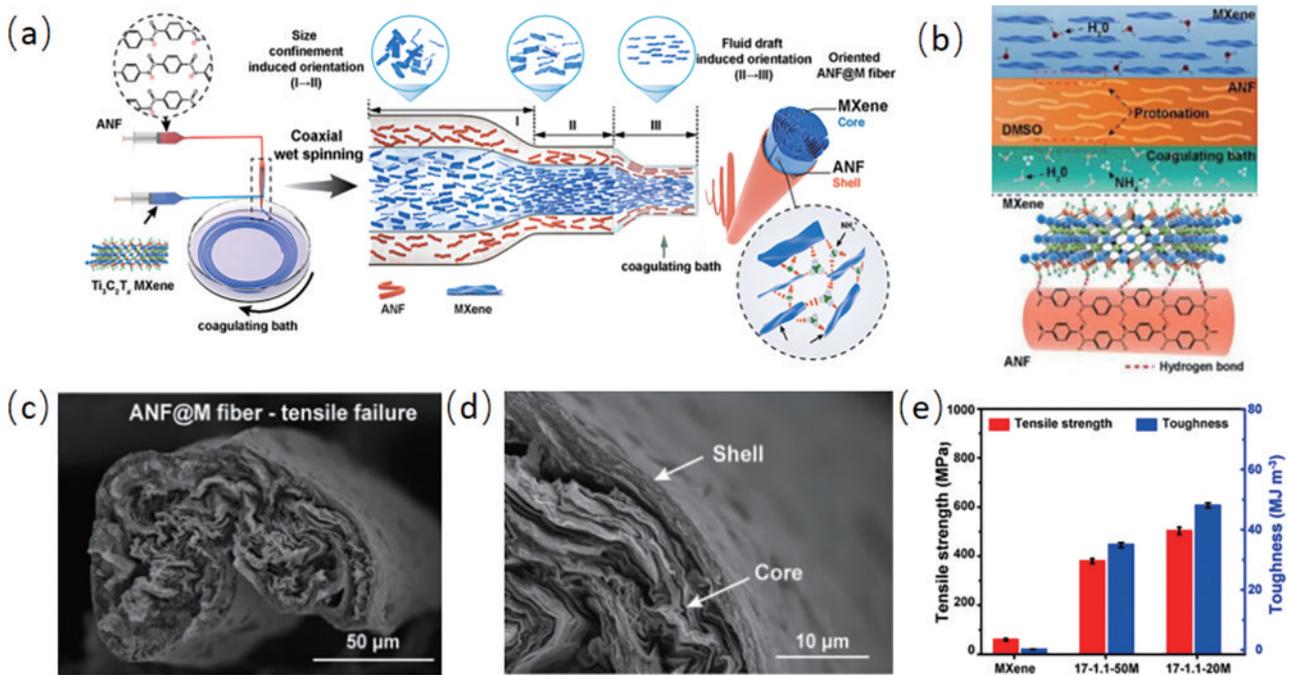


图 7 芳纶纳米纤维@MXene 纤维的同轴湿法纺丝^[50]。(a)通过同轴湿法纺丝制造核-壳 ANF@MXene 纤维的示意图;(b)ANFs 的质子化过程和 MXene 与 ANF 的界面相互作用示意图;(c)(d)拉伸断裂 ANF@MXene 纤维的断面 SEM 图像;(e)纯 MXene 纤维和 ANF@MXene 纤维的拉伸强度和韧性的比较

Fig. 7 Coaxial wet spinning of aramid nanofibers@MXene fibers^[50]. (a) Schematic diagram of the manufacture of core-shell ANF@MXene fibers by coaxial wet spinning; (b) schematic representation of the protonation process of ANFs and the interfacial interaction between MXene and ANF; (c)(d) cross-section SEM images of tensile fractured ANF@MXene fibers; (e) comparison of tensile strength and toughness of pure MXene fibers and ANF@MXene fibers

除了与 ANF 复合制备同轴结构纤维, MXene 还可以与其他材料进行复合纺纱,制备具有不同性能的复合纤维和器件,具有广泛的应用潜力。例如,

Seyedin 等^[51] 将 MXene 与聚氨酯(PU)进行复合,通过使用同轴湿纺工艺生产具有 MXene/PU 皮和纯 PU 芯的纤维,与非同轴复合纤维相比,该纤维在各种外加应

变下的循环拉伸-释放变形中显示出超强的稳定性,将 MXene/PU 复合纤维由四股纱线(四根单独的纤维)编织而成的纺织品可以感应高达 200% 的应变,并且在超过 1000 次拉伸释放变形时具有优异的稳定性。作为应变传感器, MXene/PU 复合纤维表现出高达 12900 的应变系数(50% 应变下约为 238),并且具有优异的感应应变能力,约为 152%。此外,Chen 等^[52]利用同轴湿法纺丝技术将 MXene 和 GO 进行复合,以 GO 为机械增强层包裹 MXene,制备了仿生核壳结构 MXene @GO(MX@GO)纤维。具有较大尺寸的 GO 片层可以很好地将 MXene 片层组装成宏观尺度的纤维,并保护其不被氧化。通过该方法制备的同轴 MX@GO 纤维显示出高拉伸强度(290 MPa)和优异的电导率(2400 S·m⁻¹)。

表 1 总结了通过湿法纺丝过程制备的不同成分和结构的 MXene 基纤维的性能参数。由于 MXene 片层的紧密堆叠,纯 MXene 纤维表现出目前最高的电导

率,可达 7000 S·cm⁻¹以上。与非取向纤维相比,高取向的 MXene 纤维具有更高的机械强度和电导率。纤维的取向可以改善力学耐久性,增加纤维的抗拉强度和模量,使其更适合在要求较高强度和刚度的应用中使用。此外,高取向的 MXene 纤维具有更好的电导率和电子传输性能。通过控制纤维取向,可以增加 MXene 层间的电子通道并提高电子传导的连续性,从而促进电荷传输。而 MXene 基复合纤维,由于 MXene 片层之间被其他电导率低甚至绝缘的材料隔开,因此表现出较低的电导率。另一方面, MXene 作为芯层的同轴结构纤维,由于外层强化层的存在,通常具有较高的力学强度。纯 MXene 纤维普遍具有较强的刚性,表现为较大的杨氏模量,而 MXene/聚合物复合纤维则具有较小的杨氏模量。一般来说,较小刚性的纤维制品可提供更好的穿戴舒适性。因此,在实际的应用过程中,可以通过不同应用的特殊要求,选择具有不同电学、力学性能的纤维。

表 1 湿法纺丝 MXene 基纤维的性能比较

Table 1 Comparison of the properties of wet spinning MXene fiber

Composition	MXene content / %	Orientation	Conductivity / (S·cm ⁻¹)	Tensile strength / MPa	Failure strain / %	Young's modulus / GPa	Toughness / (MJ·m ⁻³)	Year	Ref.
MXene fiber	100	No	7750	40.5	1.7	—	0.34	2020	[16]
MXene fiber	100	No	7713	63.9	0.2	29.6	0.09	2020	[38]
MXene fiber	100	Yes	12503	343.7	0.3	121.97	0.48	2021	[44]
MXene fiber	100	Yes	7200	118	1.9	—	1.09	2021	[45]
MXene fiber	100	Yes	11170	1.1	0.3	3	—	2022	[53]
MXene/GO fiber	90	No	290	12.9	3.4	1.2	0.22	2017	[48]
MXene/PEDOT:PSS fiber	70	No	1490	58.1	1.1	7.5	0.32	2019	[49]
MXene@GO fiber	50	No	24	290	1.5	30	2.18	2020	[52]
MXene@ANF fiber	—	No	25	130	10.8	0.033	7.02	2021	[54]
MXene/CNC fiber	75	No	2978	62	0.9	1.17	0.37	2022	[55]
GO/MXene@RC fiber	75	No	168	92.2	4	9	3	2022	[56]
MXene/CMC fiber	99	No	1073	81	2.15	37.6	—	2023	[57]

3.5 MXene 基纤维的应用

3.5.1 多功能织物和传感器

近年来,人们对智能纺织品的需求日益增长,柔性、可变形和易于制备的织物基可穿戴电子产品在消费电子领域引起了极大的关注^[58-59]。MXene 纤维具有良好的导电性、力学强度和柔韧性,有望作为功能纤维编织成多功能织物。例如,Li 等^[45]利用所制备的扁平状 Ti₃C₂T_x 纤维作为电极材料(体积比电容为 1360 F·cm⁻³)组装了全固态纤维状超级电容器。随后,该团队将四个柔性纤维状固态超级电容器编织入商业手套,并进行串联。利用串联的器件作为能量源,即使在重复弯曲和拉伸的状态下也可以点亮 3.0 V 的发光二极管(LED) [图 8(a)]。表明 MXene 纤维在可穿戴能量存储与供应等方面的应用前景。

如图 8(b)所示,Cheng 等^[60]将 MXene 纤维作为传感器,通过缝合集成到医用防护口罩中,制备用于呼吸检测的智能口罩。当人佩戴智能感知口罩时,呼出的热气穿过口罩,与织物传感器接触,使传感器电阻迅速下降,而吸气时带来的冷空气使传感器的电阻回到原来的水平。这种 MXene 织物传感器在人体呼吸检测方面具有较好的灵敏度,可以及时发现呼吸问题。另一方面, Lee 等^[61]利用 MXene/还原氧化石墨烯(rGO)纤维作为气体传感器,可用于有害气体和气体浓度的检测。图 8(c)展示了将 MXene/rGO 纤维气体传感器编织到服装上,以监测环境中 NH₃ 的浓度。如图 8(d)所示,相比于 MXene 薄膜和 rGO 纤维, MXene/rGO 纤维在室温下表现出最高的 NH₃ 传感响应($\Delta R/R_0 = 6.77\%$)。即使在较低的 NH₃ 浓度下(10⁻⁵), MXene/

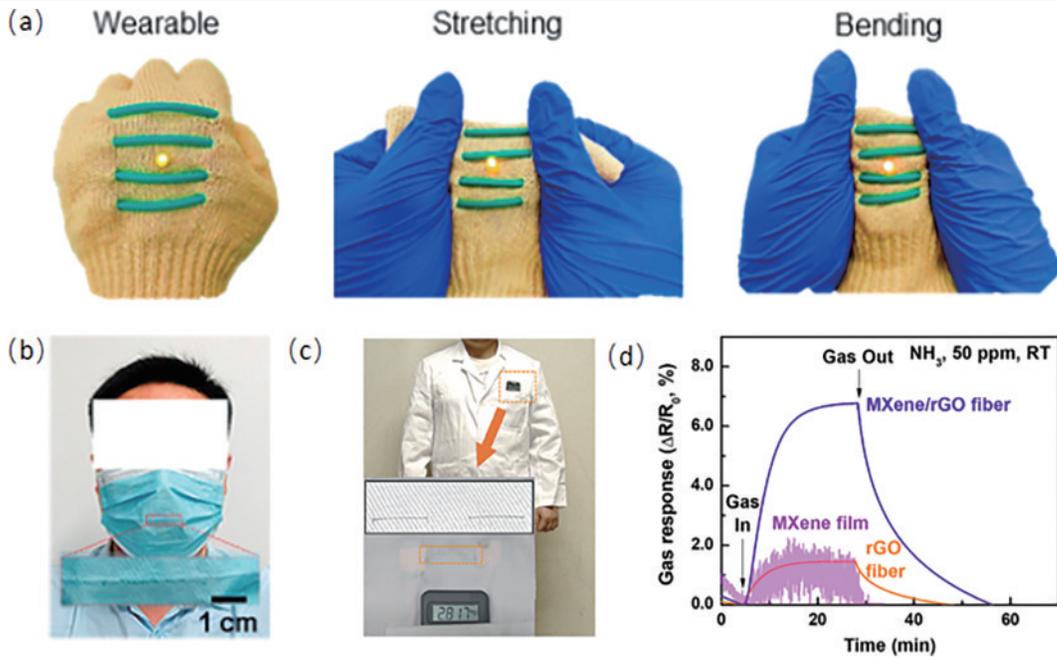


图 8 MXene 纤维在多功能织物和传感器中的应用。(a)集成了四个纤维型超级电容器的手套^[45];(b)一次性医用感知面罩呼吸的照片^[60];(c)MXene/rGO 混合纤维被编织在服装外套中,并连接到万用表^[61];(d)MXene 薄膜、rGO 纤维和 MXene/rGO 混合纤维 (40% MXene) 的气体响应性能对比^[61]

Fig. 8 MXene fibers in multifunctional fabrics and sensors. (a) Glove with four integrated fiber-based supercapacitors^[45]; (b) photograph of a disposable medical sensing mask breathing^[60]; (c) MXene/rGO blend fibres are woven into the garment jacket and connected to a multimeter^[61]; (d) comparison of gas response performance of MXene films, rGO fibers, and MXene/rGO hybrid fibers (40% MXene)^[61]

rGO 纤维也能表现出良好的传感响应,且随着气体浓度的增加,响应稳步增加,表明了 MXene/rGO 纤维在可穿戴传感设备方面的应用潜力。

3.5.2 电磁屏蔽和无线通信

由于 MXene 超高的电子电导率, MXene 纤维在电磁屏蔽领域有较好的应用前景。例如, Liu 等^[56]以再生纤维素(RC)为韧性组分, GO/MXene(GM)为导电组分,制备了机械强度高(134.7 MPa)、导电性能好($2.37 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$)的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 基同轴纤维。将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纤维编织入织物当中[图 9(a)],实现了大面积电磁屏蔽织物的制备。如图 9(b)所示,单层织物在全 X 波段(8~12 GHz)频率范围内电磁干扰(EMI)屏蔽值为 32.9 dB(可屏蔽超过 99.9% 的入射电磁波)。随着纤维织物层数增加 EMI 屏蔽性能显著提高,3 层织物叠加,EMI 屏蔽性能可达 82.7 dB~106.6 dB。图 9(c)是电磁波沿着导电织物的衰减机制示意图。首先,大部分的入射电磁波被导电的纺织品表面反射,剩余部分进入纺织品内部,通过电损耗和极化弛豫损耗与导电纤维相互作用,经历多次反射,并以热的形式逐渐消散。多层织物增加了电磁波耗散路径,因此可以大大增强 EMI 屏蔽效果。

另一方面, MXene 纤维在高性能导线和通信等领域也表现出较好的应用前景。具有高电导率、低密度、

柔性的 MXene 纤维,有望作为轻质导线应用于电路中。Eom 等^[38]将高电导率的 MXene 纤维用作电线成功点亮了发光二极管[图 9(d)]。此外,将 MXene 纤维集成到耳机线中以传输电信号,取代了商业上使用的传统金属导线[图 9(e)]。Fu 等^[62]利用 MXene 作为鞘层、藻酸盐作为芯层,制备同轴结构导电纤维(MXene@A),表现出优异的电导率和独特的热驱动行为。如图 9(f)所示, MXene@A 纤维可制作成热敏弹簧,在红外灯热源照射下可实现重复收缩和张弛[图 9(g)]。内径为 6.0 mm 的 MXene@A 弹簧在红外照射下表现出高达 65.5% 的大收缩应变。将两个 MXene@A 弹簧制作成偶极子天线,在红外光照射下 MXene@A 天线的回波损耗分布演变与仿真结果完美吻合[图 9(h)]。在红外光照射下, MXene@A 弹簧温度提高,随后脱水收缩,导致其回波损耗增加(从 15.2 dB 增加到 30.7 dB),频率向高频移动(从 1.3345 GHz 移动到 1.3675 GHz)。这一性能,使得该 MXene@A 弹簧可以用作无线天线,用于监测周围的热源和射频无线通信。MXene 纤维的高导电性能使其成为新一代柔性天线的理想材料,如柔性、可拉伸和可弯曲的天线等,且表现出良好的频率调谐能力。这使得 MXene 纤维在射频无线通信和传感器等领域具有广泛的应用前景^[63]

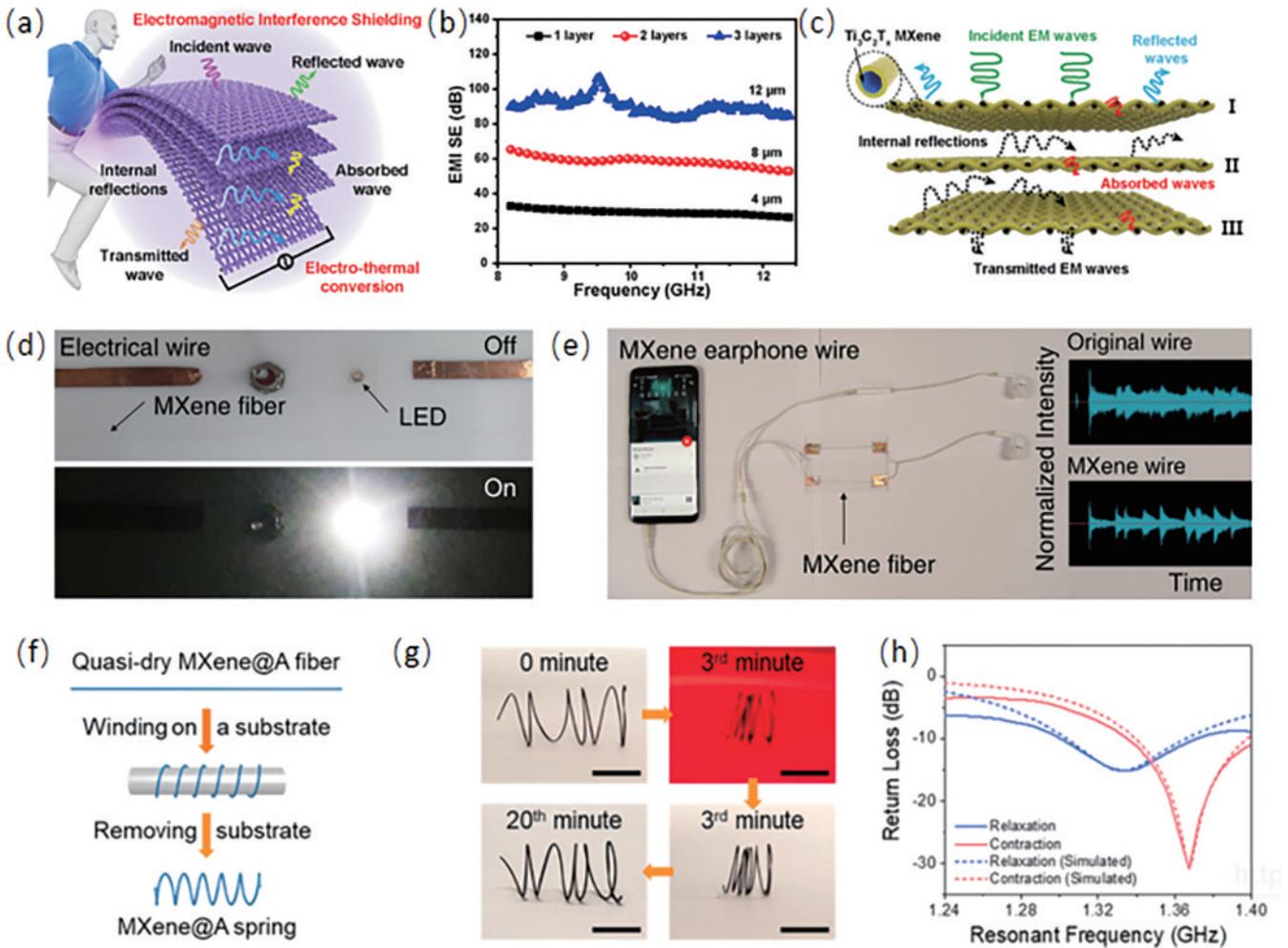


图 9 MXene 纤维在电磁屏蔽和无线通信中的应用。(a) 纺织品在可穿戴的电磁干扰屏蔽、电热综合应用示意图^[56]; (b) 不同层数下 RC@GM 纤维织物的 EMI 屏蔽效率^[56]; (c) RC@GM 纤维织物的电磁干扰屏蔽机制^[56]; $Ti_3C_2T_x$ MXene 纤维用作 (d) 电线和 (e) 耳机线^[38]; MXene@A 弹簧的 (f) 制造过程示意图、(g) 数码照片、(h) 收缩状态 (红外线灯打开) 和松弛状态 (红外线灯关闭) 下的回波损耗频率曲线^[62]

Fig. 9 Applications of MXene fibres for electromagnetic shielding and wireless communication. (a) Schematic diagram of the integrated application of textiles in wearable electromagnetic interference shielding and electrical heating^[56]; (b) EMI shielding efficiency of RC@GM fibre fabrics with different numbers of layers^[56]; (c) EMI shielding mechanism of RC@GM fibre fabrics^[56]; $Ti_3C_2T_x$ MXene fibres used as (d) wires and (e) headphone cables^[38]; (f) diagram of the manufacturing process, (g) digital photograph, and (h) return loss frequency curves in the shrunken state (infrared light on) and in the relaxed state (infrared light off) of the MXene@A springs^[62]

4 结束语

湿法纺丝 MXene 基纤维具有柔性、导电性、可编织、可集成等突出优势,被广泛应用在柔性传感器、电磁屏蔽和能量存储领域,并取得了一定的研究成果。然而,目前为止该领域尚处于发展的初期阶段,还存在很多难点有待解决。首先,与 MAX 相材料相比,目前成功合成的 MXene 材料种类仍然不多,需要合成有其他新奇物理、化学特性的新型 MXene 材料。其次,需要开发更优的 MXene 材料制备方法,以降低其成本、提高制备效率,实现多种 MXene 的大批量可控制备。此外, MXene 类材料环境稳定性较差,制约了其实际应用,需要提高其在高温、溶液等环境下的稳定性。目

前湿法纺丝 MXene 纤维的研究基本集中在 $Ti_3C_2T_x$, 还有更多数量庞大的 MXene 如 Ti_2C 、 V_2C 、 Ti_2N 等,有待进一步研究。

另一方面,在纤维组装过程中 MXene 片层容易发生褶皱和无规则取向,形成孔隙等结构缺陷,导致纤维的力学和电学性能降低。因此,需要从制备和后处理过程入手,如通过拉伸等后处理方式提高纤维内部片层的取向性,通过优化凝固浴比例提高溶剂交换效率以降低纤维孔隙率。此外,湿法纺丝 MXene 纤维的应用主要集中在电极材料和柔性传感器领域,应用范围较窄,需要开发 MXene 纤维的更多功能,拓展其更广泛的应用场景。总之,湿法纺丝 MXene 基纤维领域尚存在广阔的研究空间,值得深入探索。

参 考 文 献

- [1] Rogers J A. Nanomesh on-skin electronics[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(9): 839-840.
- [2] Wang Z R, Hao Z A, Yu S F, et al. A wearable and deformable graphene-based affinity nanosensor for monitoring of cytokines in biofluids[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(8): 1503.
- [3] 魏铭洋, 连洁, 姜清芬, 等. 二维二硒化铂薄膜光学性质的椭圆偏振研究[J]. *中国激光*, 2021, 48(12): 1203002.
Wei M Y, Lian J, Jiang Q F, et al. Ellipsometry study on optical properties of two-dimensional platinum selenide film[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(12): 1203002.
- [4] 郭雅文, 李源, 马宗伟. 基于二次谐波产生技术的 BaTiO₃ 薄膜对称性研究[J]. *光学学报*, 2021, 41(6): 0619001.
Guo Y W, Li Y, Ma Z W. Research on symmetry of BaTiO₃ film based on second-harmonic generation technology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(6): 0619001.
- [5] Anasori B, Lukatskaya M R, Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 16098.
- [6] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [7] Weng Q H, Wang X B, Wang X, et al. Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(14): 3989-4012.
- [8] Nicolosi V, Chhowalla M, Kanatzidis M, et al. Liquid exfoliation of layered materials[J]. *Science*, 2013, 340(6139): 1420-1431.
- [9] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4248-4253.
- [10] Lipatov A, Lu H D, Alhabe M, et al. Elastic properties of 2D Ti₃C₂T_x MXene monolayers and bilayers[J]. *Science Advances*, 2018, 4(6): eaat0491.
- [11] Lipatov A, Goad A, Loes M J, et al. High electrical conductivity and breakdown current density of individual monolayer Ti₃C₂T_x MXene flakes[J]. *Matter*, 2021, 4(4): 1413-1427.
- [12] Meng W X, Liu X J, Song H Q, et al. Advances and challenges in 2D MXenes: from structures to energy storage and conversions[J]. *Nano Today*, 2021, 40: 101273.
- [13] Shahzad F, Alhabe M, Hatter C B, et al. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes)[J]. *Science*, 2016, 353(6304): 1137-1140.
- [14] Sinha A, Zhao H M, Huang Y J, et al. MXene: an emerging material for sensing and biosensing[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 105: 424-435.
- [15] Zhang J Q, Zhao Y F, Guo X, et al. Single platinum atoms immobilized on an MXene as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(12): 985-992.
- [16] Zhang J Z, Uzun S, Seyedin S, et al. Additive-free MXene liquid crystals and fibers[J]. *ACS Central Science*, 2020, 6(2): 254-265.
- [17] Levitt A, Zhang J Z, Dion G, et al. MXene-based fibers, yarns, and fabrics for wearable energy storage devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(47): 2000739.
- [18] VahidMohammadi A, Rosen J, Gogotsi Y. The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes) [J]. *Science*, 2021, 372(6547): eabf1581.
- [19] Ghidui M, Halim J, Kota S, et al. Ion-exchange and cation solvation reactions in Ti₃C₂ MXene[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(10): 3507-3514.
- [20] Halim J, Lukatskaya M R, Cook K M, et al. Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(7): 2374-2381.
- [21] Tao Q Z, Dahlqvist M, Lu J, et al. Two-dimensional Mo_{1.33}C MXene with divacancy ordering prepared from parent 3D laminate with in-plane chemical ordering[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14949.
- [22] Mockute A, Tao Q, Dahlqvist M, et al. Materials synthesis, neutron powder diffraction, and first-principles calculations of (Mo_xSc_{1-x})₂AlC i - MAX phase used as parent material for MXene derivation[J]. *Physical Review Materials*, 2019, 3(11): 113607.
- [23] Alhabe M, Maleski K, Anasori B, et al. Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide (Ti₃C₂T_x MXene) [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(18): 7633-7644.
- [24] Zhang Z W, Cai Z H, Zhang Y, et al. The recent progress of MXene-Based microwave absorption materials[J]. *Carbon*, 2021, 174: 484-499.
- [25] Jiang Q A, Pei X, Wu L W, et al. High-performance thermoplastic hybrid composite reinforced with bucky paper for electromagnetic interference shielding[J]. *Polymer Composites*, 2019, 40(8): 3065-3074.
- [26] Weng C X, Xing T L, Jin H, et al. Mechanically robust ANF/MXene composite films with tunable electromagnetic interference shielding performance[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 135: 105927.
- [27] Yu D S, Goh K, Wang H, et al. Scalable synthesis of hierarchically structured carbon nanotube-graphene fibres for capacitive energy storage[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(7): 555-562.
- [28] Lukatskaya M R, Kota S, Lin Z F, et al. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides[J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 17105.
- [29] Wang D, Zhou C K, Filatov A S, et al. Direct synthesis and chemical vapor deposition of 2D carbide and nitride MXenes[J]. *Science*, 2023, 379(6638): 1242-1247.
- [30] 王英剑, 李庆国, 范正修. 电子束、离子辅助和离子束溅射三种工艺对光学薄膜性能的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2003, 15(9): 841-844.

- Wang Y J, Li Q G, Fan Z X. Property comparison of optical thin films prepared by E-beam, ion assisted deposition and ion beam sputtering[J]. *High Power Laser & Particle Beams*, 2003, 15(9): 841-844.
- [31] 刘子荣, 李冬娜, 盛倩, 等. 基于载能重离子的超薄薄膜纳米孔制备技术[J]. *科学通报*, 2023, 68(9): 1090-1095.
- Liu Z R, Li D N, Sheng Q, et al. Preparation techniques of nanopores in ultrathin membranes using energetic heavy ions[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2023, 68(9): 1090-1095.
- [32] Urbankowski P, Anasori B, Makaryan T, et al. Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti_4N_3 (MXene)[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11385-11391.
- [33] Li Y B, Shao H, Lin Z F, et al. A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte [J]. *Nature Materials*, 2020, 19(8): 894-899.
- [34] Uzun S, Seyedin S, Stoltzfus A L, et al. Knittable and washable multifunctional MXene-coated cellulose yarns [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(45): 1905015.
- [35] Wang Z Y, Qin S, Seyedin S, et al. MXene yarn supercapacitors: high-performance biscrolled MXene/carbon nanotube yarn supercapacitors (small 37/2018)[J]. *Small*, 2018, 14(37): 1870167.
- [36] Levitt A, Seyedin S, Zhang J Z, et al. Bath electrospinning of continuous and scalable multifunctional MXene-infiltrated nanoyarns[J]. *Small*, 2020, 16(26): 2002158.
- [37] 罗大军, 高进, 田鑫, 等. $Ti_3C_2T_x$ MXene 材料的制备、组装及应用研究进展[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(2): 467-477.
- Luo D J, Gao J, Tian X, et al. Research and developing in preparation, assembly and applications of $Ti_3C_2T_x$ MXene materials[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(2): 467-477.
- [38] Eom W, Shin H, Ambade R B, et al. Large-scale wet-spinning of highly electroconductive MXene fibers[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 2825.
- [39] Jing S A, Gao N, Tang Z Y, et al. Capacitive-type liquid crystal temperature sensor[J]. *Liquid Crystals*, 2021, 48(8): 1103-1110.
- [40] Onsager L. The effects of shape on the interaction of colloidal particles[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1949, 51(4): 627-659.
- [41] van der Beek D, Lekkerkerker H N W. Liquid crystal phases of charged colloidal platelets[J]. *Langmuir*, 2004, 20(20): 8582-8586.
- [42] Jalili R, Aboutalebi S H, Esrafilzadeh D, et al. Formation and processability of liquid crystalline dispersions of graphene oxide[J]. *Materials Horizons*, 2014, 1(1): 87-91.
- [43] Akuzum B, Maleski K, Anasori B, et al. Rheological characteristics of 2D titanium carbide (MXene) dispersions: a guide for processing MXenes[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(3): 2685-2694.
- [44] Shin H, Eom W, Lee K H, et al. Highly electroconductive and mechanically strong $Ti_3C_2T_x$ MXene fibers using a deformable MXene gel[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(2): 3320-3329.
- [45] Li S, Fan Z D, Wu G Q, et al. Assembly of nanofluidic MXene fibers with enhanced ionic transport and capacitive charge storage by flake orientation[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(4): 7821-7832.
- [46] Natu V, Sokol M, Verger L, et al. Effect of edge charges on stability and aggregation of $Ti_3C_2T_x$ MXene colloidal suspensions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(48): 27745-27753.
- [47] Fan Z D, Jin J A, Li C, et al. 3D-printed Zn-ion hybrid capacitor enabled by universal divalent cation-gelated additive-free Ti_3C_2 MXene ink[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(2): 3098-3107.
- [48] Yang Q Y, Xu Z, Fang B, et al. MXene/graphene hybrid fibers for high performance flexible supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(42): 22113-22119.
- [49] Zhang J Z, Seyedin S, Qin S, et al. Highly conductive $Ti_3C_2T_x$ MXene hybrid fibers for flexible and elastic fiber-shaped supercapacitors[J]. *Small*, 2019, 15(8): e1804732.
- [50] Liu L X, Chen W, Zhang H B, et al. Super-tough and environmentally stable aramid. Nanofiber@MXene coaxial fibers with outstanding electromagnetic interference shielding efficiency[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 1-14.
- [51] Seyedin S, Uzun S, Levitt A, et al. MXene composite and coaxial fibers with high stretchability and conductivity for wearable strain sensing textiles[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(12): 1910504.
- [52] Chen X, Jiang J J, Yang G Y, et al. Bioinspired wood-like coaxial fibers based on MXene@graphene oxide with superior mechanical and electrical properties[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(41): 21325-21333.
- [53] Li Y Z, Zhang X T. Electrically conductive, optically responsive, and highly orientated $Ti_3C_2T_x$ MXene aerogel fibers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(4): 2107767.
- [54] Wang L, Zhang M Y, Yang B, et al. Lightweight, robust, conductive composite fibers based on MXene@Aramid nanofibers as sensors for smart fabrics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(35): 41933-41945.
- [55] Usman K A S, Zhang J Z, Qin S, et al. Inducing liquid crystallinity in dilute MXene dispersions for facile processing of multifunctional fibers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(9): 4770-4781.
- [56] Liu L X, Chen W, Zhang H B, et al. Tough and electrically conductive $Ti_3C_2T_x$ MXene-based core-shell fibers for high-performance electromagnetic interference shielding and heating application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133074.
- [57] Wang H F, Wang Y R, Chang J, et al. Nacre-inspired strong MXene/cellulose fiber with superior supercapacitive performance via synergizing the interfacial bonding and

- interlayer spacing[J]. *Nano Letters*, 2023: 01307.
- [58] Wang S, Du X, Luo Y, et al. Hierarchical design of waterproof, highly sensitive, and wearable sensing electronics based on MXene-reinforced durable cotton fabrics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127363.
- [59] Li H, Du Z Q. Preparation of a highly sensitive and stretchable strain sensor of MXene/silver nanocomposite-based yarn and wearable applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(49): 45930-45938.
- [60] Cheng B C, Wu P Y. Scalable fabrication of kevlar/ $Ti_3C_2T_x$ MXene intelligent wearable fabrics with multiple sensory capabilities[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(5): 8676-8685.
- [61] Lee S H, Eom W, Shin H, et al. Room-temperature, highly durable $Ti_3C_2T_x$ MXene/graphene hybrid fibers for NH_3 gas sensing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(9): 10434-10442.
- [62] Fu X M, Yang H T, Li Z P, et al. Cation-induced assembly of conductive MXene fibers for wearable heater, wireless communication, and stem cell differentiation [J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2023, 9 (5): 2129-2139.
- [63] Hong S, Kang S H, Kim Y, et al. Transparent and flexible antenna for wearable glasses applications[J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 2016, 64(7): 2797-2804.