

MXene 材料的纳米工程及其作为超级电容器电极材料的研究进展

丁玲¹, 蒋瑞¹, 唐子龙², 杨运琼³

(1. 武汉科技大学 化学与化工学院, 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 武汉 430081; 2. 广州赛西标准检测研究院有限公司, 广州 510700; 3. 江苏海洋大学 环境与化学工程学院, 连云港 222005)

摘要: 温室气体的过量排放对全球气候产生严重不良影响, 如何减少碳排放已成为全球性议题。超级电容器具有使用寿命长、功率密度高、碳排放量相对较低的优点。大力发展超级电容器储能是建立未来能源系统的可靠和有效措施。MXene 材料具有优良的亲水性、电导率、高电化学稳定性和表面化学可调性, 近年来在超级电容器储能应用研究领域广受关注, 但 MXene 严重的自堆叠问题限制了其储能性能充分发挥, 开发更先进的 MXene 材料对于下一代高性能电化学储能设备至关重要。基于此, 本文综述了 MXene 材料在超级电容器储能应用领域的研究进展, 介绍了 MXene 的结构和储能特性, 探讨了 MXene 的储能机理, 重点剖析了纳米工程改进 MXene 电极性能的结构设计, 详细总结了 MXene 复合材料构效关系和在超级电容器应用方面的最新研究进展, 最后提出了 MXene 材料用作超级电容器电极的研究方向和发展趋势。

关键词: MXene; 储能性质; 纳米工程; 复合材料; 超级电容器; 综述

中图分类号: TM53; TB33 文献标志码: A

MXene: Nanoengineering and Application as Electrode Materials for Supercapacitors

DING Ling¹, JIANG Rui¹, TANG Zilong², YANG Yunqiong³

(1. Coal Conversion and New Carbon Materials Hubei Key Laboratory, School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. CESI (Guangzhou) Standards & Testing Institute Co., Ltd., Guangzhou 510700, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China)

Abstract: Excessive emission of greenhouse gases has serious adverse effects on global climate. How to reduce carbon emissions has become a global problem. Supercapacitors have advantages of long cycle life, high power density and relatively low carbon emissions. Developing supercapacitor energy storage is an effective measure to build the reliable future energy system. In recent years, MXene materials have achieved great popularity in the field of supercapacitor energy storage applications due to their excellent hydrophilicity, electrical conductivity, high electrochemical stability, and surface chemical tunability. However, the serious self-stacking problem of MXene limits its performance in energy storage. Developing advanced MXene materials is critical for next generation high-performance electrochemical energy storage devices. This paper reviews the research progress of MXene

收稿日期: 2022-09-26; 收到修改稿日期: 2022-11-21; 网络出版日期: 2022-12-09

基金项目: 国家自然科学基金(51972242); 江苏省海洋资源开发研究院开放基金(JSIMR202117)

National Natural Science Foundation of China (51972242); Open Fund of Jiangsu Institute of Marine Resources Development (JSIMR202117)

作者简介: 丁玲(1976-), 女, 教授. E-mail: dingling@wust.edu.cn

DING Ling (1976-), female, professor. E-mail: dingling@wust.edu.cn

material in the field of supercapacitor energy storage. Firstly, the structure and energy storage properties of MXene are introduced, followed by analysis of the energy storage mechanism of MXene. Secondly, nanoengineering of structure design to improve the performance of MXene electrode is depicted. Thirdly, structure-performance relationship of MXene composite materials and its latest research progress in application of supercapacitor are summarized. Finally, research and development trends of MXene as an electrode for supercapacitor are broadly prospected.

Key words: MXene; energy storage property; nanoengineering; composite material; supercapacitor; review

温室气体过量排放对全球气候产生了严重的不利影响,减少碳排放以应对气候变化逐步成为全球共识。融入全球治理、实现可持续发展,中国提出了“双碳”目标,改变了风电和光伏在能源产业中的地位,但大规模间歇式新能源并网给电网稳定运行带来了新的挑战。高效清洁储能系统,如超级电容器是保证电能稳定输出的重要途径和手段^[1],有望成为缓解上述棘手问题的潜在途径。

超级电容器作为一种先进的储能设备,近年来发展迅速,其具有高功率密度、快速充电和长循环寿命^[2]等特点,被广泛应用于消费电子、便携式电子、电网备用电源、公共交通等领域^[2-4]。根据电荷存储机理,超级电容器可分为双电层电容器(Electric double layer capacitor, EDLC)和赝电容器^[5]。EDLC 通过物理吸附机制在多孔碳基材料上快速的离子吸附和脱附来存储电荷。赝电容器通过电极表面及其附近的法拉第反应工作。相对而言,受比表面或孔体积的限制,EDLC 的电容较低,而赝电容器通过快速的表面氧化还原反应可以获得较高的理论电容。为克服 EDLC 和赝电容器的缺点,综合二者的长处,非对称超级电容器应运而生。近年来,在不牺牲功率密度的前提下为了实现高能量密度,人们研制了混合超级电容器,这类超级电容器通常分别采用电池型和电容型材料作为正负电极,但它们的循环性能不令人满意,且正负电极间离子动力学行为不匹配,难以适配电化学窗口。

目前, MXene 是超级电容器最前沿的电极材料之一。2011 年, Gogotsi 课题组^[6]首次在室温下用氢氟酸选择性地除去钛-碳化铝(Ti_3AlC_2)粉末中的铝,得到了二维(2D)层状碳化物材料 Ti_3C_2 纳米片。这类少数原子厚的新型 2D 过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物层状材料统称为 MXene^[7]。Mashtalir 等^[8]通过插入二甲基亚砷类的有机分子并进行超声波分层处理得到了单层 MXene 薄片,正式开启了 2D 材料 MXene 研究的新纪元。与大多数 2D 材料不同, MXene 不仅具有 2D 材料共同的性质,而且还有更

优秀的特性^[4]: 1)M 元素的多样性使 MXene 具有丰富可选的化学成分; 2)不同的制备方法可以调节 MXene 的表面端接基团; 3)M 和 X 原子间轨道能级相差较大及有效利用表面端接基团使 MXene 达到甚至超过晶化石墨烯的金属导电性; 4)水分子与端部之间的氢键使 MXene 具有亲水性等。MXene 由于多功能的化学性质和丰富的表面改性空间,在储能、催化、传感器、电磁干扰屏蔽和润滑等各种技术应用中发挥了重要作用^[9]。其中, MXene 作为电化学储能器件的电极材料具有特殊的优势,受到了越来越多的关注^[10],但 MXene 自身也存在一些缺点,如层间的范德瓦尔斯力使 MXene 容易出现严重的自堆叠问题,且 MXene 表面暴露的金属原子极易被氧化,导致结构被破坏。这些缺陷^[11-12]限制了它在储能方面的应用,开发更先进的 MXene 材料对于下一代高性能电化学储能设备至关重要。

基于此,本文概括了近年来 MXene 材料在超级电容器应用领域的研究进展,从 MXene 电极材料的纳米工程及其复合材料的构效关系出发,介绍了 MXene 的结构和储能特性,探讨了 MXene 的储能机理,重点剖析了为改进 MXene 电极性能而采用的结构设计纳米工程,主要包括表面端基工程、缺陷工程、孔工程、3D 结构工程、层间距工程、尺寸细化工程和多尺度结构工程,详细总结了 MXene 复合材料在超级电容器应用方面的最新研究进展,最后展望了 MXene 材料用作超级电容器电极的研究前景和发展趋势。

1 MXene 的结构和性质

1.1 MXene 的结构

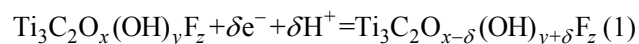
MXene 是二维层状结构的材料,由 $n+1$ 层 ($n=1\sim 4$)前期过渡金属 M 元素交织在 n 层碳或氮之间组成^[13]。MXene 一般表示为 $M_{n+1}X_nT_x$ ($n=1, 2, 3$ 或 4),其中 M 表示前期过渡金属,如 Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo 等; X 表示碳或氮; T_x 表示表面端接

基团,如-OH, -O, -F 和 -Cl 等,连接在外部 M 层表面^[14]。MXene 呈六边形致密堆积结构,过渡金属 M 原子紧密排列,元素 X 原子位于八面体顶点位置。同其他二维材料相似, MXene 相邻层之间也通过范德瓦尔斯力连接^[15]。一般来说,制备大多数 MXene 都离不开水溶液,因此, MXene 表面是-OH、-O 和-F 末端的混合物^[10]。由于过渡金属碳化物或氮化物骨架的自由电子和其表面端部的亲水性, MXene 表现出独特的金属行为^[16],并且 MXene 的性质可以通过选择过渡金属和 X 元素的组合,或通过不同工艺控制它们的层间距和表面化学来设计,这为纳米科学的研究提供了广阔空间。

1.2 MXene 的性质

1.2.1 电容性质

MXene 的氧化还原位点丰富,具有较高的电容。以 $Ti_3C_2T_x$ MXene 为例, Ti 的氧化态由于含氧端基的水合作用而不断变化,电位的变化为变价过渡金属提供了电荷转移能力。MXene 表面的端基在能量储存中也发挥了关键作用。一般来说, =O 官能团比-OH 和-F 更稳定,这是因为它们在 MXene 层中与 M 元素共用电子数更多,充放电过程中 MXene 的=O 端基和-OH 端基之间的转换为氧化还原反应提供了大量的活性位点($Ti_3C_2T_x$ MXene 的电荷转移机制见反应式(1)^[17]):



二维 MXene 独特的层状结构意味着更大的表面积,多层结构更便于离子插层和传输,用其制造的超级电容器有卓越的体积比电容(约 $1500 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[18]。器件的高能量密度和功率密度,体现了 MXene 良好的储能能力。此外,层状结构使 MXene 可以适应各种插层剂,这有利于扩大 MXene 的电化学反应活性比表面积^[19],提升赝电容和循环稳定性。

由于 MXene 可以在负电位窗口工作,而过渡金属氧化物可以在正电位窗口工作,因此两种材料结合可以大大拓宽电位窗口^[20]。目前与 MXene 材料组成非对称超级电容器正极材料的研究热点限于过渡金属化合物,其他类型的材料鲜有报道,是一个值得研究的重要领域。

1.2.2 导电性

导电性与原子间轨道能级相关,由于 Me_g 和 $C2p$ 原子间轨道能级相差较大,轨道之间的杂化相对较弱。因此,配体场分裂(10 Dq)相对于 d 轨道的带宽较小,产生了金属能带结构,使得 MXene 具有金属的性质^[21]。MXene 主要是通过形成 M-X 键调

整金属性质,同时导电性也受到它们的表面性质和形态的极大影响^[22]。MXene 的表面端接官能团-F 和-OH 基团的氧化态相似,只允许接收一个电子。而=O 基团的行为与之相反,在静止态占据了两个电子。调整端接基团,可以明显改变 MXene 的电子性质^[23]。MXene 的形态对电导率也有很大影响,单层和大尺寸薄片比多层和小尺寸薄片具有更好的相互作用,通常会提高电导率^[24]。与其他 2D 材料(如石墨烯或金属硫化物/氢氧化物)相比, $Ti_3C_2T_x$ 薄膜含有丰富的官能团,有利于导电性^[25]。

MXene 具有优异的导电性,确保了电子快速传输,不仅可以实现高功率密度超级电容器,而且在电极的制造过程中,甚至可以不用导电剂和集流体,这有利于提高整个器件的能量密度^[26]。

1.2.3 机械柔性

MXene 具有六边形结构,在二维 MXene 中, X 层(C 或 N)排列在两层过渡金属 M 之间。一个过渡金属离子的键合度通常为 6,可以认为 2D MXene 中的过渡金属与相邻的 X 原子和键合官能团形成 6 个化学键(Y=O、F、OH),生成 M_2XO_2 、 M_2XF_2 和 $M_2X(OH)_2$ 。在一些特殊的情况下,过渡金属有足够的电子支持 X 和 Y, MXene 的 M 有两个官能团,成为最稳定的模型。端接官能团占据了表面上的位置,使 MX 键达到它们的最高共价键强度^[27]。在可逆的电化学插层反应过程中,稳健的层间键合保证了多层结构的稳定性。碳化物和氮化物 MXene 的杨氏模量都随着层数 n 增加而降低。此外,氮化物 MXene 的层数 n 超过碳化物^[28]。

机械性能会影响到电极的电化学性能,特别是在未来的应用中,如在特定条件下,柔性电子器件的电极会受到应力,发生弯曲和扭转, MXene 具有优异的机械柔性,有助于保持良好的电化学性能,便于其应用在柔性超级电容器和微型超级电容器中^[29]。

2 MXene 的储能机理

MXene 具有层叠纳米片的层状结构,开放的层间空间能够进行离子插层,进而存储电荷。MXene 表面可以形成双电层(EDL),也有同样的功能。在水溶液电解质中, MXene 电极的 CV 曲线呈矩形,这是 EDL 电容器电极的典型特征。 Ti_2CT_x 在充放电过程的原位 X 射线衍射(XRD)分析中,层间距 d (分别为 1.27 和 1.32 nm)的变化可逆,表明离子插入了层间空间。由于充放电期间的层间距远大于在 200 °C 真

空下干燥得到的原始无水 MXene ($d=0.87$ nm), 考虑到 Li^+ 的离子半径较小(0.09 nm), 水分子和水合离子应该共插到层间空间^[30]。相比之下, MXene 电极在非水电解质中表现出扭曲的电容 CV 曲线。 Ti_2CT_x 在非水 Li^+ 电解质中充放电时的原位 XRD 谱图显示了可逆的 d 变化(0.94 和 0.98 nm), 表明 Li^+ 的嵌入和脱出为可逆过程。同时, 对钛的 K 边进行原位 X 射线吸收光谱分析表明 Ti 在充放电时发生了可逆的还原和氧化反应, 说明 MXene 电极在非水电解质中表现出插层赝电容(氧化还原电容)。充放电时的层间距接近原始 MXene 的层间距($d=0.87$ nm), 使脱溶离子可以单独插入层间空间^[31]。由此可知, MXene 在水电解质和非水电解质中的 CV 曲线和比电容不同。

在水溶液电解质中, 水合阳离子(如 Li^+)在不脱水的情况下插入层间。由于水合壳层中阳离子的孤立原子轨道不能与 MXene 的轨道杂化, 分离的正负电荷在层间空间产生内部电位差 $\Delta\varphi = \varphi_c^E - \varphi_i^E$ (φ_c^E 和 φ_i^E 分别为电子和离子在电极中的内电势), 在层间空间形成 EDL(图 1(a))。存储的电子和离子很少(在真空中), 其化学势在充放电过程中几乎保持恒定。因此, $\Delta\varphi$ 在充放电过程中占主导地位。在这个区域内, 可以应用传统的 EDL 模型, 其中积聚的电子占据状态在初始费米态之上。EDL 电容是恒定的, CV 曲线呈矩形, 且不受 MXene 电子结构(如态密度)的影响^[21]。优化电解液或修饰表面端基 T 对增强电容有一定的作用^[30-32]。根据 MXene 在水溶液中充放电时的电子结构, 存储的电子占据了 MXene 原本未占据的电子轨道, 导致 MXene 发生还原。然而, 在水电解质的电位窗口内, 存储的电子和离子很少。

因此, 能带填充效应和相互作用微弱, 在整个充放电过程中 μ_c^E 和 μ_i^E 几乎不变(μ_c^E 和 μ_i^E 分别为电子和离子在电极中的化学势)。在水电解质的电位窗口内, MXene 的赝电容相对于 EDL 电容可忽略不计, 导致含有水电解质的 MXene 电极表现为 EDL 电容^[21]。

非水电解质的溶剂化能比水合能弱得多。因此, MXene 电解质界面更容易发生部分脱溶, Li^+ 插入后, 阳离子的原子轨道与 MXene 表面端基的轨道发生杂化。密度泛函理论(DFT)计算验证了阳离子供体带的存在^[31]。这个杂化轨道形成一个阳离子供体带来还原 MXene(图 1(b))。MXene 和插层阳离子之间的电荷转移是通过轨道杂化发生的, 这会显著屏蔽电子和阳离子之间的电场, 使 $\Delta(\varphi_c^E - \varphi_i^E)$ 降低。此外, 有机电解质的大电位窗口允许存储大量电子和阳离子, 能带填充效应和交互作用导致 μ_c^E 和 μ_i^E 发生显著变化。因此, MXene 电极在非水电解质中的电容主要来自于由化学势主导的赝电容, 超过了水电解质中的赝电容, CV 曲线呈扭曲状。由于赝电容受费米能级以上的态密度(即带填充效应)的影响, 因此控制 MXene 的电子结构对提高其电容至关重要。此外, DFT 计算预测轨道杂化受阳离子和表面端基的强烈影响, 为了尽可能提高电容, 必须选择适当的插入剂或修饰表面端基^[21]。

3 MXene 电极的纳米工程

MXene 薄片本质上倾向于平放和重新堆积, 这导致离子运输路径高度曲折, 离子传输速率较差, 严重自堆叠效应极大限制了其充分发挥电化学性能

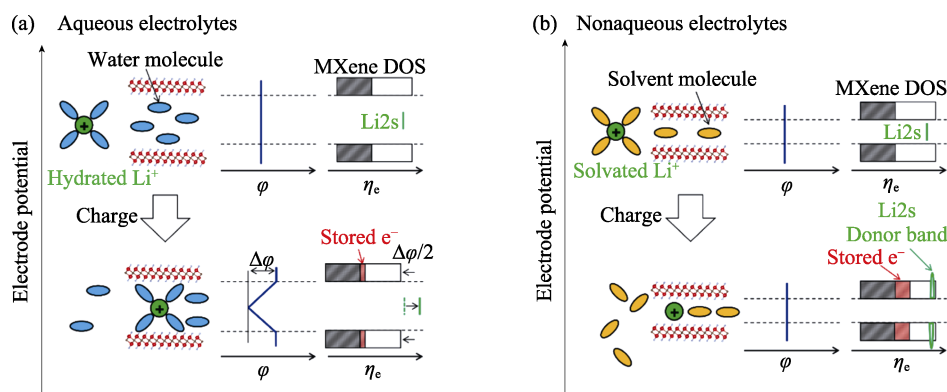


图 1 MXene 在(a)水系和(b)非水系 Li^+ 电解质中的结构变化和电子结构变化示意图^[21]

Fig. 1 Schematic illustration of structural and electronic structural changes of MXene in (a) aqueous and (b) nonaqueous Li^+ electrolytes^[21]
 φ , inner potential; η_c , electron electrochemical potential

的优势。利用表面端基工程、缺陷工程、孔工程、3D 结构工程、层间距工程、尺寸细化工程、多尺度结构工程等纳米工程设计电极, 可以极大增强 MXene 超级电容器的性能。

3.1 表面端基工程

MXene 的物理和化学特性在很大程度上取决于其表面端接基团($T = -OH, =O, -F, -Cl$ 等), 控制和影响表面化学, 如离子吸附和扩散、电子和磁性特性^[33], 调节 MXene 的表面端基可有效改善其储能性能^[34]。改变合成环境(溶液类型、浓度、老化和后处理), 可以控制功能表面端基, 改变 MXene 的表面润湿性和亲水性质。在温和的蚀刻条件(稀 HF, H₂SO₄/HCl)下合成的 MXene 具有较好的热稳定性和较低的缺陷密度。通常, 碱化和退火^[35]可以进一步去除不利的表面基团, 如 $-F$ 或 $-Cl$ 。一旦端基被移除, 借助大量表面和边缘的金属原子可快速地进行离子扩散, 从而提高电导率, 提升赝电容和倍率性能^[36-37]。Li 等^[38]采用 KOH 处理 Ti₃C₂, 然后在 400 °C 退火, 移除大量 $-F$ 和 $-OH$ 端基, 在 2 mV·s⁻¹ 扫速下比电容达到 500 F·g⁻¹。Chen 等^[39]报道了一种正丁基锂处理 Ti₃C₂ 的方法, 将 $-F$ 和 $-OH$ 端基转变为 $=O$ 端基, 在 2 mV·s⁻¹ 扫速下实现了 523 F·g⁻¹ 的比电容。Talpin 课题组^[40]在熔融无机盐中通过取代和消除反应来制备和去除表面端基, 合成了具有 O、NH、S、Cl、Se、Br 和 Te 表面端基的 MXene, 以及无端基的 MXene。Gao 课题组^[41]通过 ZnCl₂ 改性 Ti₃C₂ MXene 策略, 将 Zn²⁺ 预先插入 MXene 层, 同步 Cl 取代 MXene 表面的部分氟端基, 得到的 MXene 电极在 1 mV·s⁻¹ 扫速下比电容可达到 529.1 F·g⁻¹。也可以尝试通过无氟 MXene 制备路线^[42]引入其他端接基团, 调节表面端基类型以提高 MXene 的电化学

性能。Li 课题组^[43]采用碘辅助蚀刻路线(图 2(a))制备无氟且富氧端基的 MXene, 在 1 mV·s⁻¹ 扫速下的比电容(293 F·g⁻¹)超过所有含氟蚀刻剂制备的 MXene(图 2(b)), 并具有良好的循环稳定性和比电容保持率。I-Ti₃C₂ MXene 的电化学性能优异正是得益于碘端基。Sathish 课题组^[44]报道了一种无残留直接热解的方法, 合成了电化学性能优异(1173 F·g⁻¹@2 A·g⁻¹)的 2D/2D MXene/氮化硼(BCN)异质结构。该工艺允许 BCN 纳米片原位生长, 协同分解 Ti₃C₂ MXene 表面, 提供具有宽电位窗口的互连导电网络, 在高温下提高 Ti 位点比例, 消除端基, 实现了 MXene 电极的高赝电容活性和稳定性。

3.2 缺陷工程

与其他 2D 材料一样, 最近的研究表明, MXene 材料对结构缺陷非常敏感, 缺陷能改变 MXene 的导电性和传输特性^[45], 实现金属到半导体或半导体到金属的过渡。MXene 的固有点缺陷可以用来操纵二维堆叠 MXene 的特性, 从而开发性能更优异的储能材料。一方面, MXene 中缺陷的形成过程与 HF 浓度直接相关, 通过调整溶液环境控制材料空穴增长; 另一方面, 空穴形成能与空穴数量之间也存在线性关系。杂原子掺杂也可有效引入缺陷, 改变费米能级和根据所需的器件/应用调整带隙, 有效地控制 MXene 的电子结构和本征性质, 显著影响发生在界面的化学反应, 扩大层间距, 增强充放电过程中的离子转移动力学, 以提高它们的电导率、亲水性和赝电容, 从而改善电化学性能^[46]。在杂原子中, 氮比碳具有更强的电负性, 氮掺杂可有效提高电极的电容, 显著影响 MXene 材料的化学和电性能。Wang 课题组^[47]将 Ti₃C₂T_x 在氨气环境中退火, 制备 N 掺杂 Ti₃C₂T_x 电极, N 替换 C 可以有效打开层间距, 导致

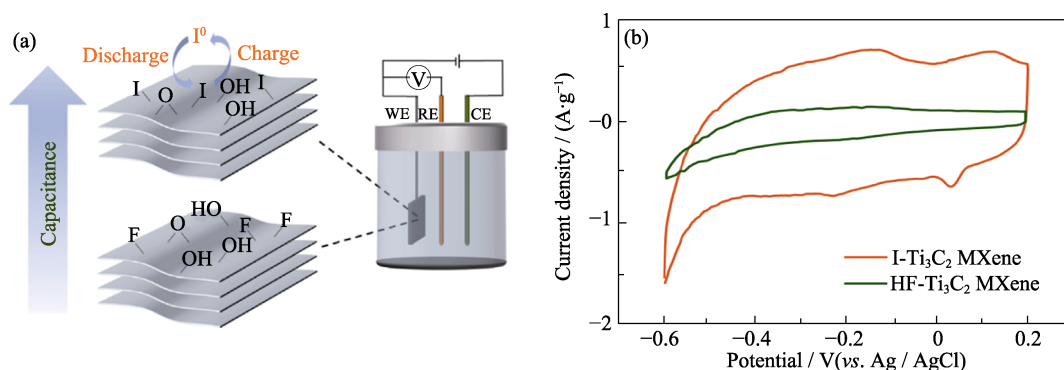


图2 含碘端基 MXene 的制备方法与电化学性能^[43]

Fig. 2 Preparation method and electrochemical performance of iodine-containing terminated MXene^[43]

(a) Preparing strategy by Lewis-acid melt etching; (b) CV curves of I-Ti₃C₂ MXene and HF-Ti₃C₂T_x MXene at 5 mV·s⁻¹; WE, working electrode; RE, reference electrode; CE, counter electrode

Colorful figures are available on website

质量比电容提升了 5 倍以上。Yang 等^[48]以柠檬酸铵为插层剂、抗氧化剂和氮源,然后在氨气氛中退火,提高了氮掺杂水平,氮掺杂 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene (N-MXene)的掺杂原子分数提高到 6.3%,极大改善了比电容($475 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}@5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)。Yoon 等^[49]利用聚合物氯化碳(p- C_3N_4)诱导合成氮掺杂 15.48%(原子分数)的二维 Ti_2CT_x (图 3(a)),最终在 900°C 下得到的 $900\text{N-Ti}_2\text{CT}_x$ 极大提高了电极的电化学性能(图 3(b, c))。

3.3 孔工程

MXene 层之间的自堆叠和团聚现象阻碍了离子转移,限制了电化学性能。研究人员通过热处理在 MXene 薄膜中构建多孔结构,解决了 MXene 纳米片的自堆叠问题,提高其离子渗透率,增加 MXene 的活性位点^[50]。比如以聚苯乙烯微球为牺牲模板^[51],煅烧制备 MXene 微孔膜,可以显著提高 MXene 超级电容器的倍率性能,但 MXene 薄膜电极因其多孔结构和阵列结构而力学性能较差,而且制备相对复杂。在不牺牲机械性能的前提下制造高倍率 MXene 型超级电容器仍然是一个挑战。Guo 课题组^[52]通过 H_2O_2 蚀刻 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 得到多孔电极薄膜,有效提升了膜电极的比表面积($48.3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),实现了较高的比电容($385 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}@1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$)。研究人员

开发了一种飞秒激光烧蚀策略,通过电容控制和扩散控制过程来制造柔性和高性能的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 带状超级电容器电极(图 4(a))^[53],所制备的 MXene 带具有介孔结构,有助于提高其电化学性能。多孔的边缘和暴露的连续层状通道,可以缩短 H^+ 的传输路径,使其浸渍足够的电解质,有利于 H^+ 插层和离子存储。MXene 带增大了电化学反应活性比表面积,有利于双电层电容存储电荷,提升多孔 MXene 电极的电化学性能。与文献[48]报道的 MXene 基超级电容电极相比,飞秒激光所制得的多孔 MR-0.5 具有高的比电容($1308.3 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}@2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)和更优的倍率性能($1181.4.3 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}@50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)(图 4(b))。

3.4 3D 结构工程

三维(3D)多孔网络结构具有更大的比表面积和更多的活性位点,可以加速离子迁移,这对于提高电极的电容和倍率性能至关重要。混合 3D 结构可以进一步改善电极的动力学性能,将长距离侧向离子传输转变为短程垂直离子传输,极大提高了赝电容性能,同时保持原始材料良好的层状结构、高电导率和高电化学反应活性等优点^[54]。3D 电极结构更大的电化学反应活性比表面积和连通的离子传输通道孔,可以更有效地提高 MXene 的倍率性

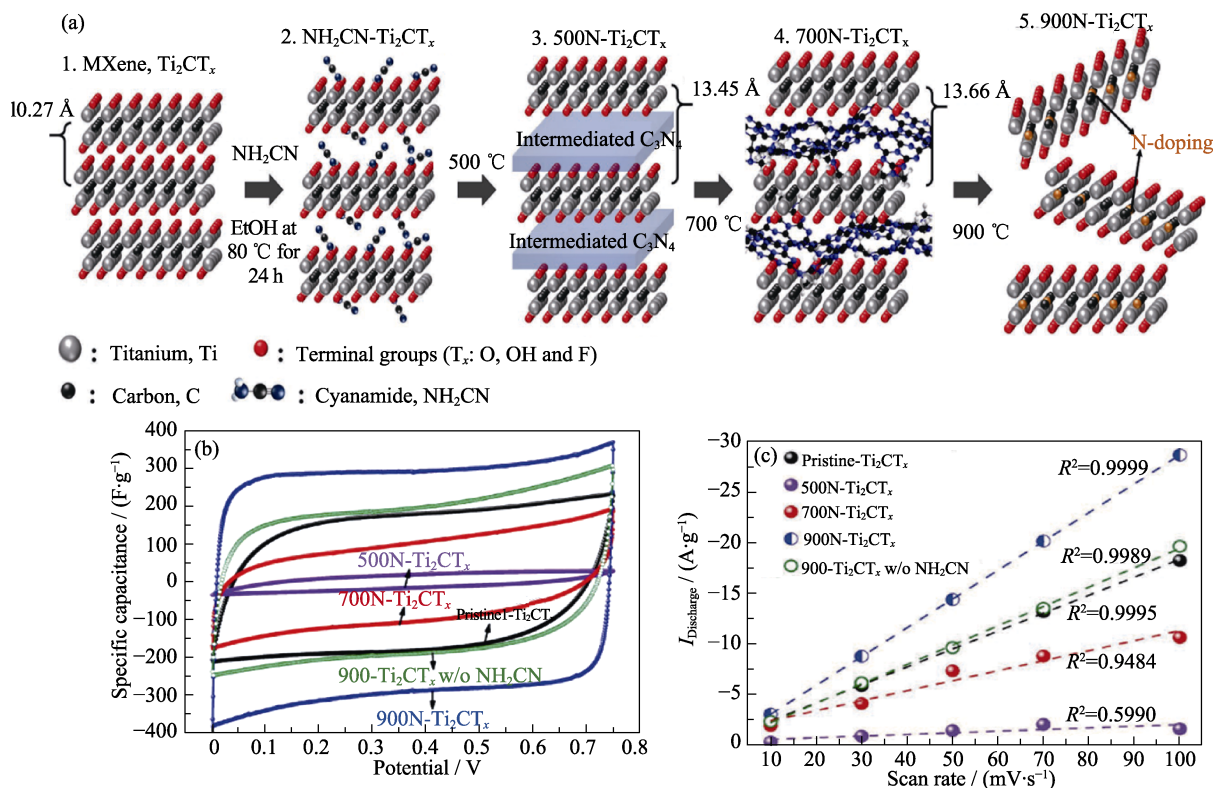


图 3 900N- Ti_2CT_x 纳米片的合成方法与电化学性能^[49]

Fig. 3 Synthesis procedure and electrochemical performance of 900N- Ti_2CT_x nanosheets^[49]

(a) Synthesis procedure; (b) CV curves at $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) Discharge current density as a function of scanning rate; $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$
Colorful figures are available on website

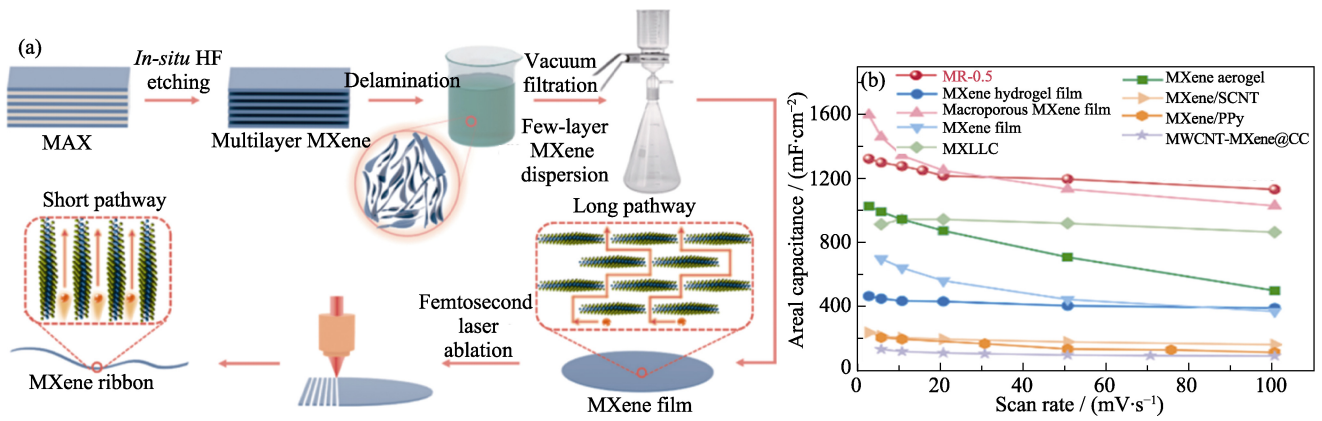


图 4 MXene 带 MR-0.5 的(a)制备过程和(b)电化学性能^[53]

Fig. 4 (a) Schematic illustration of the preparation and (b) electrochemical performance of the MXene ribbon MR-0.5^[53]

Colorful figures are available on website

能。3D 多孔的 MXene 体系结构可以为浸渍电解质和离子传输提供途径, 缩短扩散距离, 降低阻力, 因此合适的 3D 多孔体系结构可以改善 MXene 的倍率性能。将 2D MXene 组装成 3D 结构的方法主要有金属离子诱导的 MXene 自组装^[55]、氧化石墨烯辅助的 MXene 凝胶法^[56]、冷冻干燥法^[57]等。3D 结构工程设计能扩大 MXene 层间距, 充分暴露电化学反应活性位点, 挖掘 $Ti_3C_2T_x$ MXene 的器件性能。

到目前为止, 研究主要集中于直接在 MXene 纳米片上制备 3D 电极材料, 另一种 MXene 材料 3D

结构工程设计的方法是将 MXene 片材组装在基材上。Guo 等^[58]采用静电自组装方法制备了 2D Ti_3C_2 片和 3D 泡沫镍(NF)复合电极(图 5(a))。自组装策略使该复合材料具有独特的 2D/3D 结构、良好的导电性、足够的电化学反应活性位点、较高的电荷转移效率和较短的离子扩散路径。 $MXene@NF$ 电极 $d-Ti_3C_2/NF$ 显示出了良好的质量比电容($654 F \cdot g^{-1}@1 A \cdot g^{-1}$) (图 5(b, c))和优异的循环稳定性。以上研究使用可控的 3D 骨架, 避免了繁琐的制备过程, 减少了影响 MXene 性能的不利因素, 为设计 MXene 电极材料的 3D 结构工程提供了全新的思路。

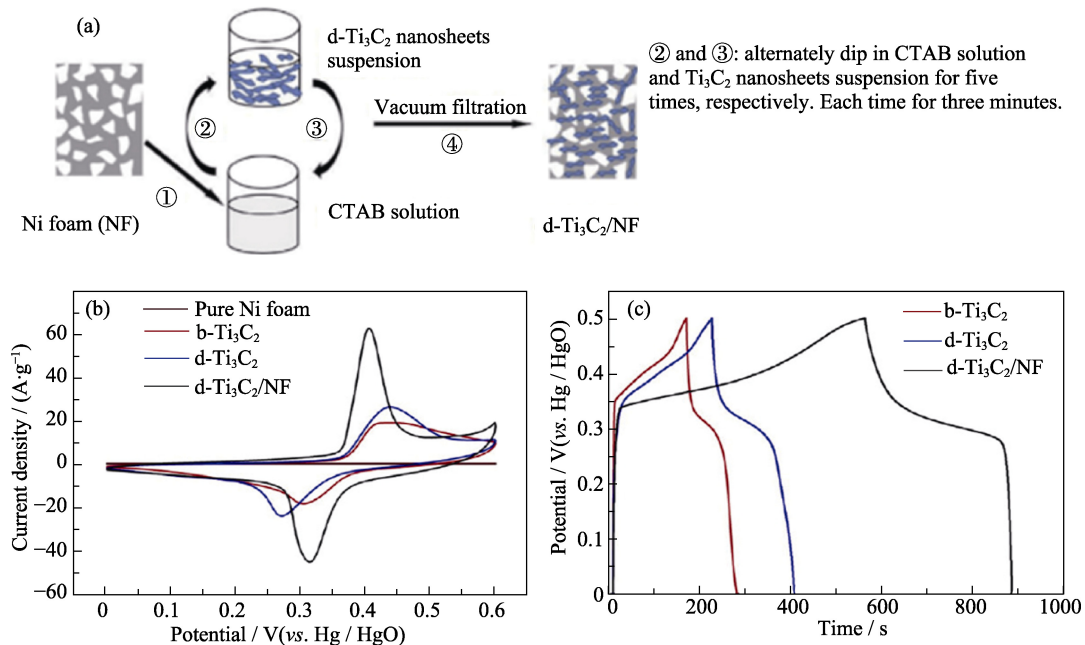


图 5 $d-Ti_3C_2/NF$ 复合材料的制备示意图和电化学性能^[58]

Fig. 5 Schematic illustration and electrochemical performance of $d-Ti_3C_2/NF$ composite^[58]

(a) Schematic illustration; (b) CV curves at $20 mV \cdot s^{-1}$; (c) GCD curves at $1 A \cdot g^{-1}$

Colorful figures are available on website

3.5 层间距工程

与石墨烯类似, 强范德瓦尔斯力和层间 $\pi-\pi$ 相互作用使 MXene 纳米片易于自堆叠并形成致密结构, 自堆叠和团聚现象导致其与电解液接触的化学反应活性比表面积减小, 阻碍了垂直方向的离子迁移, 限制了电解质离子渗透和转移到 MXene 电极中, 进而影响电化学性能^[59]。对 MXene 的层间距进行调控, 抑制 MXene 薄片堆叠的一般方法是将不同材料掺入 MXene 薄片中, 夹在中间的纳米材料可以有效防止 MXene 重新堆积。这些材料主要包括碳纳米管、石墨烯、导电聚合物、金属氧化物和金属氢氧化物等 EDLC 或赝电容材料, 它们在扩大层间距的同时, 还可以对材料引入功能化, 如改善电导率, 促进电荷转移和降低机械应力等, 与 MXene 起到协同作用, 共同提升超级电容器的电化学性能^[60]。Luo 等^[61]通过改变聚苯胺(PANI)纳米纤维用量, 制备了厚度可调的柔性 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/PANI 薄膜 MP5 (图 6(a))。导电 PANI 纳米纤维不仅可以为电荷载体提供路径, 还可以扩大 MXene 层间距, 有利于电解质离子渗透, 提高 MXene 薄膜的比电容(图 6(b))。另外, 在 MXene 上生长金属有机框架(MOFs)^[62]、沸石-咪唑骨架(ZIFs)^[63], 以及引入石墨烯^[64]等方法均可以有效扩大层间距和缓解 MXene 的自堆叠效应。并且在 MXene 上生长 MOFs、ZIFs 还可以提升 MOFs、ZIFs 的导电性和循环稳定性。

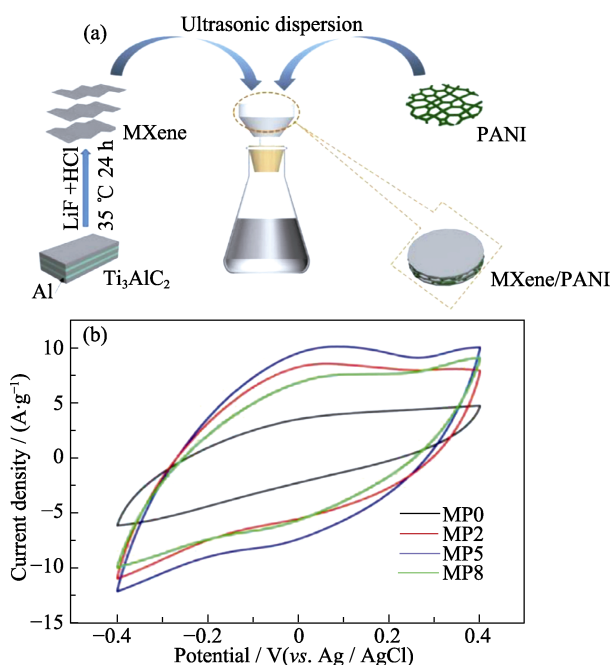


图 6 MXene/PANI 薄膜制备过程示意图和电化学性能^[61]
Fig. 6 Preparative schematic illustration and electrochemical performance of MXene/PANI film^[61]
(a) Preparative schematic diagram; (b) CV plots of MP0, MP2, MP5 and MP8 at a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$
Colorful figures are available on website

3.6 尺寸细化工程

在金属相关材料科学中, 减小晶粒尺寸能引入更多的晶界, 从而阻止位错和裂纹在变形下的扩展, 并提高材料的强度和韧性。尺寸细化效应对超级电容器电极的机械性能、颗粒堆积、润湿和电化学性能均有重要影响^[65-67]。Li 等^[68]通过控制超声功率和时间制得了不同面尺寸的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene, 研究发现小尺寸(约 591 nm)MXene 比大尺寸(约 2448 nm)MXene 基电容器具有更高的电容。Sun 等^[69]以 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 作为电极材料, 通过分筛策略(图 7(a))研究了柔性超级电容器的尺寸细化效应, 制备了横向尺寸为 $0.9 \mu\text{m}$ 的 MXene(表示为 $\text{MXene}_{0.9}$)。尺寸细化提高了 MXene 电极的强度和韧性, 进而增

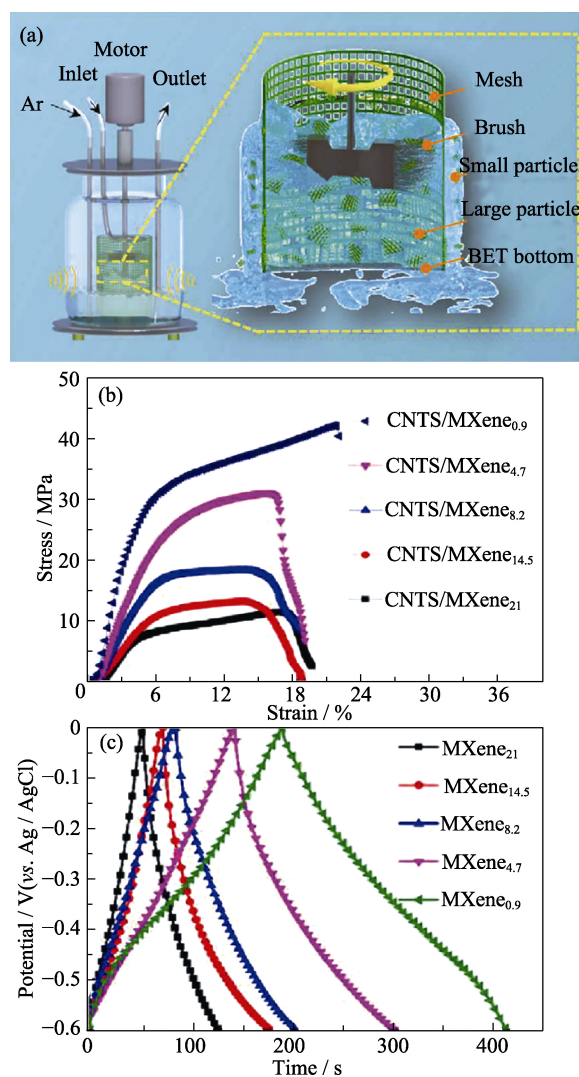


图 7 MXene 尺寸分级设备示意图和尺寸细化效应表征的电化学性能^[69]
Fig. 7 Schematic diagram of the equipment used for size grading MXene and size-refinement effect characterization^[69]
(a) Schematic diagram of the equipment; (b) Stress-strain curves; (c) GCD curves at $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$
Colorful figures are available on website

加了柔性(图 7(b))。此外, MXene 横向尺寸从 $21 \mu\text{m}$ 减小到 $0.9 \mu\text{m}$ 后, MXene 样品的比表面积从 $35.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $116.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, MXene 膜的电导率从 $1 \times 10^{-4} \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提高到 $230 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 纯 MXene 膜的水接触角从 62.7° 增大到 140.2° , 然后再减小到 47.6° 。以上研究表明, 尺寸细化还改善了电极的比表面积、电导率、离子传输和水润湿特性, 使得 MXene 超级电容器的能量密度和功率密度大幅提升(图 7(c))。

3.7 多尺度结构工程

从微观到宏观的多个尺度的电极结构设计有望促进 MXene 达到卓越的性能。研究人员将 MXene 浆液单向冷冻后, 在硫酸电解质中融化, 形成独立有序的水凝胶(图 8(a))^[70]。引入插层式间隔材料在微观尺度上有利于提高离子的渗透能力, 扩大层间空间, 在宏观尺度上有利于电解质渗透和电解质与电极之间的物质交换。得益于垂直排列的 d-MXene 体系结构和 MXene 层之间的质子夹层造成的层间距扩大, 从微观到宏观协同改善电解质离子的扩散和运输, 增大离子可用的表面积。这种水凝胶直接用作电极的超级电容器, 呈现出超高电容性能($393 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 15 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)和良好的倍率性能($198 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 1000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)(图 8(b, c))。

Gogotsi 课题组^[71]引入了非离子表面活性剂六

甘醇十二烷基醚与 MXene 形成强烈的氢键相互作用, 改善 MXene 的堆叠对称性, 然后通过机械剪切促进盘状液晶相 MXene 溶液的定向流动, 最终形成具有垂直排列定向多孔结构的 MXene 多孔膜(MXLLC)。Yu 等^[72]通过一种面保护水热法, 合成了掺氮多孔 MXene/TiO₂ 异质结构, 既保持了掺氮多孔 MXene 良好的电导率, 又原位生成均匀分散的活性 TiO₂ 间隔棒。这种独特的 N 掺杂改性 MXene 和插入“间隔棒”杂交结构以一种简单互补的方式整合了比表面积大、分散均匀、电化学活性高、电导率保持良好等物理和化学优点。基于 N 掺杂多孔 MXene/TiO₂ 异质层组装的自支撑薄膜电极表现出优异的储能性能, 其比电容为 $2194.33 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($918.69 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$), 优于以往报道的大部分杂原子掺杂 MXene 电极^[46,49]。正是得益于多尺度结构设计, 结合宏观与微观尺度, 使得 MXene 电极性能得到极大提升。

表面端基工程可有效调整端接基团, 提升赝电容和倍率性能, 但无法兼顾体积比电容; 缺陷工程在提升赝电容和倍率性能方面有一定作用, 但可能会损失部分循环性能; 孔工程在面积电容提升方面作用显著, 但对其他方面性能的提升收效甚微; 3D 结构工程可有效提升质量比电容, 但体积比电容往

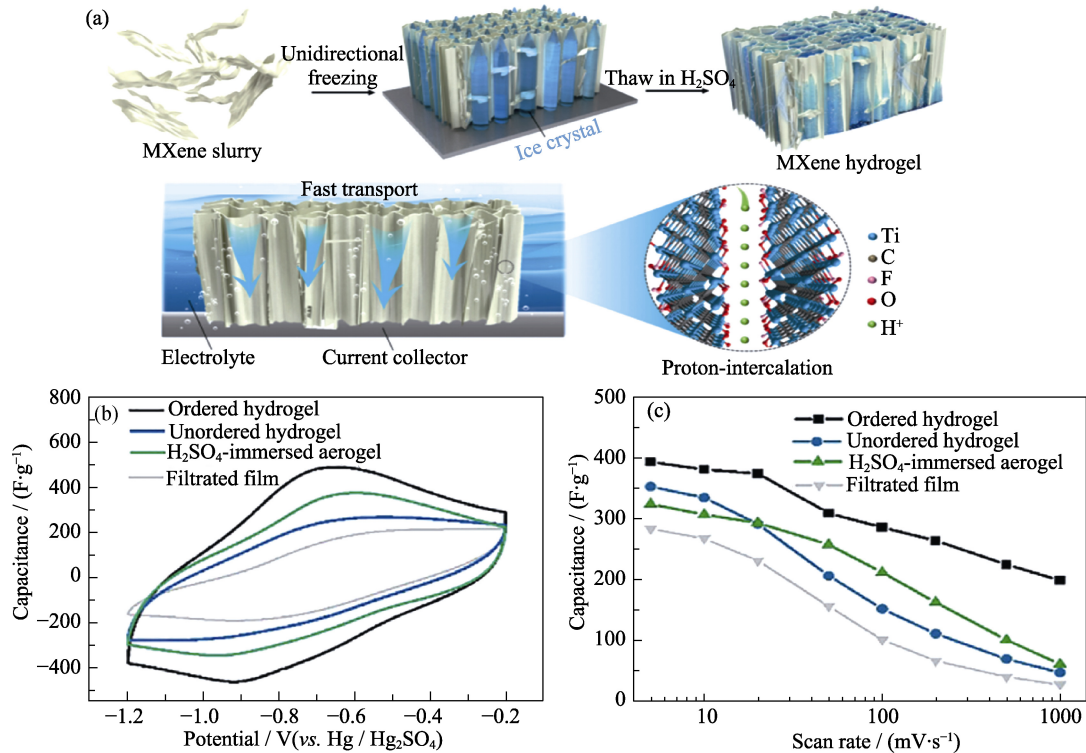


图 8 有序 MXene 水凝胶电极的多尺度结构工程制备策略示意图和电化学性能^[70]

Fig. 8 Preparative schematic illustration of multi-scale structural engineering strategy and electrochemical performance of ordered MXene hydrogel supercapacitor electrode^[70]

(a) Preparative schematic illustration; (b) CV plots at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (c) Rate performance

Colorful figures are available on website

往要遭受损失;层间距工程可有效改善自堆叠现象提升质量比电容,但间距控制不当也会导致体积比电容降低;尺寸细化工程可有效提升电容和柔性,但还需要结合间距控制才能更好发挥 MXene 性能。单一的纳米工程策略可有效改善 MXene 电极的性能,但距理想状态仍有一定的差距。

多尺度的结构工程则可以有效综合单一纳米工程的优点,避开单一手段无法兼顾的缺陷,最大限度地发挥 MXene 的储能能力。MXene 的性能可以通过前述的纳米工程来提升,也可运用纳米工程技术,与附加功能材料复合来制备高性能 MXene 基电极材料。

4 MXene 复合材料在超级电容器中的应用

二维 MXene 优异的储能性质使其成为超级电容器电极的候选材料之一,但原始 MXene 容易重新堆叠和较差的力学性能限制了其作为电极材料的应用。MXene 具有优异的弹性模量、可调的表面端接基团和较高的长径比,可作为各种复合材料的填充剂^[73]。将 MXene 材料与不同电极材料复合可极大地提高电极的电化学性能^[74]。MXene 复合材料主要

包括复合石墨烯、碳纳米管、多孔碳、导电聚合物、金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物和金属氢氧化物等,部分实例列于表 1。

总体而言, MXene 复合具有赝电容类的材料,如金属氧化物、金属硫化物、金属硒化物等,得到的复合材料有较高的比电容。复合碳基材料,如石墨烯、碳纳米管、多孔碳等,得到的复合材料比电容相对较低,但循环性能较优。复合导电性较好的材料,如钴类化合物,得到的复合材料则有较好的倍率性能。所以,在实际应用中,要根据实际需求,如某方面的性能(面密度、质量比电容、体积比电容、功率密度),或是综合各参数的性能表现,选用不同的复合电极材料。

4.1 MXene/石墨烯

在 MXene 薄片之间嵌入石墨烯纳米片,是抑制 MXene 薄片自我堆积并保持高密度的有效方法。还原氧化石墨烯(rGO)具有正电荷,而 MXene 纳米片具有负电荷, Yan 等^[90]通过静电自组装方法合成了 MXene/rGO 复合电极材料,该材料具有高比表面积($68.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和良好的导电性($2261 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。在 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下,其体积电容可达 $1040 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$,循环 20000 次后几乎没有衰减。通过层间距工程设计,GO 薄片插在 MXene 层之间,不但防止了

表 1 MXene 基电极电化学性能

Table 1 Examples of electrochemical properties of MXene-based electrodes

Electrode	Specific capacity	Rate capability	Power density/energy density	Electrolyte	Ref.
MXene-rHGO	$1445 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3} @ 2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$988 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3} @ 500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$38.6 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1} / 206 \text{ W} \cdot \text{L}^{-1}$	$3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	[75]
$\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{CNTs}$	$134 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	—	$2.77 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1} / 311 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	[76]
$\text{MnO}_2 @ \text{MXene} / \text{CNT}$	$371.1 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3} @ 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-3}$	—	$8.22 \text{ mWh} \cdot \text{cm}^{-3} / 276.28 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-3}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	[77]
$\text{MnO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	$130.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$130.5 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	—	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	[16]
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{C}$	$1061 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$547 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 50 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$60.3 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1} / 670 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	[78]
Co-MXene	$1081 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	—	$26.06 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1} / 700 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	[79]
MXene/ MnCo_2O_4	$806.67 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$545.83 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$26.8 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1} / 2.88 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	[80]
$\text{NiMoO}_4 / \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	$545.5 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ ($1364 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$) $@ 0.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$66.5 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1} @ 5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$33.36 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1} / 400.08 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$	$3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	[3]
$\text{MoO}_3 \text{ NWs} / \text{MXene} @ \text{CC}$	$775 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	—	—	$2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	[81]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x / \text{CoS}_2$	$1320 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$1320 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	—	$2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	[82]
MXene- $\text{NiCo}_2\text{S}_4 @ \text{NF}$	$596.69 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1} @ 1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$596.69 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1} @ 1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	—	$3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	[83]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-DA-NiMoS}_4$	$1288 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$1288 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$40.5 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1} / 810 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$	Not mentioned	[84]
$\text{NiCo}_2\text{Se}_4 / \text{MXene}$	$953.8 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	—	$22.4 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1} / 800 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$	$3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	[85]
Co Ni(Ox)Se @MXene	$1782 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	—	$7.2 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1} / 131.9 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	[86]
NS-MXene	$495 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$180 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	—	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	[46]
MXene-PANI/a- Fe_2O_3 - $\text{MnO}_2 / \text{MXene-PANI}$	$661 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ $3138 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-3} @ 3 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	—	$53.32 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1} / 17.45 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	[87]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x / \text{Ni-MOFs}$	$1124 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$697 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1} @ 20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$24 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1} / 8 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	[88]
$\text{BiOCl-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	$396.5 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3} @ 1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$228 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3} @ 15 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$	$15.2 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1} / 567.4 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$	[89]

MXene 薄片的自我堆积,增大了层间距,而且可以形成结合良好的间隔交替排列的结构,有利于电解质离子快速扩散和传输,提高 MXene 的电化学活性比表面积利用率并增强性能。石墨烯良好的导电性在充放电过程中有利于离子的快速迁移,降低了储能器件的内部阻抗。复合材料电极较高的密度有利于提高体积比电容,这是由于 MXene/石墨烯纳米复合材料不但可以克服二维 MXene 层堆积的问题,并且还具有较高的比表面积和良好的导电性。

4.2 MXene/碳纳米管

碳纳米管(CNT)具有较高的纵横比和导电性,是抑制 MXene 堆积的高效层间间隔物,并可进一步暴露更多的活性位点,用于电荷存储^[91]。

研究人员为构建 $Ti_3C_2T_x/CNT$ 复合材料付出了大量努力。Lian 等^[91]利用带正电荷的 $Ti_3C_2T_x$ 和带负电荷的 CNT 之间的静电相互作用,在 HCl 的辅助下制备了 $Ti_3C_2T_x/CNT$ 组件。 $Ti_3C_2T_x/CNT$ 复合材料具有多孔结构和大比表面积,有利于电解质离子的迁移和扩散,使 $Ti_3C_2T_x/CNT$ 电极具有优异的电化学性能。Yang 等^[76]采用电泳沉积(EPD)法在石墨纸上沉积了无黏结剂的 Ti_3C_2 MXene/碳纳米管($Ti_3C_2/CNTs$)薄膜,制备的 $Ti_3C_2/CNTs$ 电极比电容增强,并且具有优异的循环稳定性,在 10000 次循环后电容没有衰减。这是由于 CNTs 掺入到 MXene 中形成了牢固的结构,阻止了 MXene 的重新堆积,从而提高电化学性能。

4.3 MXene/多孔碳

多孔碳(PC)具有 3D 结构,作为间隔材料可有效缓解 MXene 自堆叠现象,并且方便定制多孔结构。此外,PC 的多孔结构可以拓宽离子传输通道,暴露更多的活性位点^[92],为电解质离子的快速扩散提供丰富的通道,可提高 MXene 基复合材料的倍率能力。研究人员通过简单地改变层级结构多孔碳(HPC)用量(0~60%), $Ti_3C_2T_x/HPC$ 薄膜的孔隙率得到很好的控制,比表面积在 $8\sim 755\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 范围内可调^[93]。HPC 中大量微孔可提供电解质离子吸附和解吸,大孔供电解质离子在纵向上快速运输。优化后的薄膜具有优异的倍率性能和较高的比表面积,可作为高性能的独立电极使用。

多孔结构可调、化学稳定性高、比表面积可调的 HPC 可作为支柱抑制 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片的自堆叠,加速电解质离子在 MXene 纳米片之间的渗透。MXene/多孔碳复合材料得益于多孔多维的网络结构和优异的导电性而具有优秀的电化学性能。

4.4 MXene/导电聚合物

不但 MXene 层重新堆积会阻碍离子传输,而且 MXene 基电极的电化学性能随着电极厚度增加也会降低。导电聚合物,如聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy),是一种常见的赝电容电极材料。可以通过制造 MXene 与聚合物的复合材料来避免 MXene 电极的这些局限性。在电场作用下,电极上的聚合物发生氧化还原反应,该过程可存储大量电荷,极大地增强电极的柔韧性和电化学性能^[94]。

如图 9 所示,在 MXene-PPy 复合材料中, MXene 能有效防止 PPy 的致密堆积,有利于电解质渗透。此外,PPy 骨架与 MXene 表面形成强键,不仅保证了 PPy 骨架良好的导电性,为载流子输运提供了精确的途径,而且提高了 PPy 骨架的结构稳定性^[95]。由于 MXene 和 PPy 各层的协同作用可以提高电子传递和充放电速率。在 MXene 层之间进行了聚吡咯的无氧化剂聚合,形成排列整齐的 PPy 层,增强了导电性。在 MXene 表面形成的多层膜,增强了 PPy 的电容和循环性能。均匀嵌入聚吡咯纳米粒子可以扩大 $Ti_3C_2T_x$ 的层间距,为电解质扩散提供更多途径,从而使 MXene/导电聚合物复合电极具有极好的储能性能。

4.5 MXene/过渡金属氧族化合物

过渡金属氧族化合物主要包括过渡金属氧化物、过渡金属硫化物和过渡金属硒化物,都具有理论容量高、成本低等优点^[96],在二次电池、超级电容器和电催化中表现出独特的机械和电化学性能^[97]。与碳基 EDLC 材料相比,钒、镍、钴、钨、锰等在法拉第过程中表现出显著的比电容^[98]。此外,可调的晶体结构、多样的形貌和丰富的化学价态可以使过渡金属氧族化合物成为 MXene 基高性能电极材料的多功能间隔物^[99-100]。然而,过渡金属面临的挑战是体积膨胀严重,电荷迁移能力不足,导致倍率

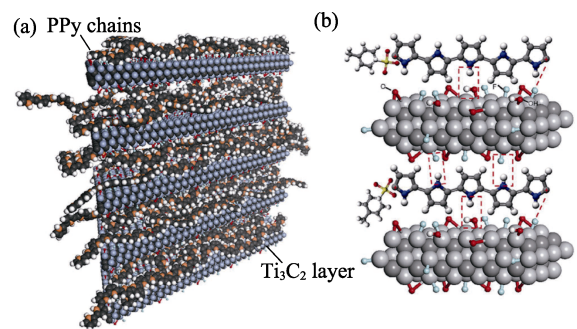


图 9 (a) I- Ti_3C_2 中间层插层 PPy 示意图和(b) I- Ti_3C_2 中间层插层 PPy 原子尺度示意图^[94]

Fig. 9 (a) Schematic and (b) atomic-scale schematic of intercalated PPy in the interlayer of I- Ti_3C_2 ^[94]

和循环性能较差。与 MXene 复合可有效解决这些问题, 进一步扩大其实际应用。

Liu 等^[101]基于范德瓦尔斯力相互作用, 在 MXene 纳米片上通过自组装构筑了包括 TiO₂ 纳米棒和 SnO₂ 纳米线在内的过渡金属氧化物(TMO)纳米结构, 所得到的 TMO/MXene 异质结构充分集成了这两种组分的优点。MXene 纳米片不仅可以作为导电添加剂促进电子和离子的传输, 而且可以作为衬底防止 TMO 纳米结构的聚集。反过来, TMO 纳米结构作为一个间隔物隔离 MXene 纳米片, 丰富了界面接触并保留活性区域。更重要的是, 它们的纳米级尺寸进一步缩短了离子扩散路径并提供了更多的活性位点, 极大提升了复合电极的电化学性能。Li 等^[83]在导电泡沫镍上包裹 MXene 材料, 然后将 NiCo₂S₄ 纳米片均匀沉积到 MXene 上; Liu 等^[85]利用 MXene 诱导策略, 通过水热法在 MXene 上原位生长 NiCo₂Se₄, 他们制备的材料用作超级电容器的电极, 均表现出优异的储能能力和循环稳定性。MXene 和过渡金属氧族化合物的性质互补^[102], 一方面, MXene 为高效的氧化还原反应和离子/电荷转移提供了大量的活性位点和导电通道^[103]; 另一方面, 过渡金属氧族化合物阻止了 MXene 层间官能团相互作用导致的二维 MXene 片层的堆积^[104], 从而提升 MXene 复合电极的电化学性能。

4.6 MXene/金属氢氧化物

层状金属氢氧化物含有大量的正电荷、可观的理论容量、较大的比表面积和可调成分, 但其固有的导电性较差, 且有显著的团聚倾向, 导致倍率性能和循环性能较差。Fan 等^[105]通过在 MXene 薄膜中加入 Fe(OH)₃ 纳米颗粒, 制备了一种自支撑、柔性的改性纳米多孔 MXene 薄膜。改性后的纳米多孔 MXene 薄膜具有良好的比电容(1142 F·cm⁻³@0.5 A·g⁻¹)和倍率性能(828 F·cm⁻³@20 A·g⁻¹), 在高质量负载(11.2 mg·cm⁻²)的情况下依然具有较高的体积比电容(749 F·cm⁻³)和良好的柔韧性, 有望用于柔性、便携、紧凑的存储设备。MXene 抑制了金属氢氧化物的形态崩解, 也显著提高了金属氢氧化物的比容量, 而 MXene 的导电性增加了氢氧化物上的可用电子。

不同材料的协同效应在很大程度上增加了氧化还原反应中暴露的活性位点, 提高了电极的活性。复合电极产生了大量的电化学活性中心, 提高了电导率, 使其具有优越的赝电容存储性能。因此, 金属氢氧化物与 MXene 复合可有效改善金属氢氧化物的团聚现象, 减缓 MXene 的自堆叠效应, 同时发挥二者的优点, 增强电极的电化学性能。

5 总结和展望

MXene 材料具有优良的亲水性、电导率和表面化学可调性, 在储能领域的应用广泛。随着科研人员对 MXene 材料在各个科技领域的研究逐步深入, MXene 材料在超级电容器化学储能领域的应用也不断发展。本文系统总结了近年 MXene 材料用于超级电容器电极的研究现状, 从 MXene 电极材料的纳米工程及其复合材料的构效关系方面出发, 介绍 MXene 的结构和储能特性, 探讨 MXene 的储能机理, 重点剖析纳米工程改进 MXene 电极性能的结构设计, 详细总结了 MXene 复合材料在超级电容器应用中的最新研究进展。

纵观近年 MXene 材料用于超级电容器电极的研究进展, 该领域面临的挑战与机遇主要包含以下几个方面:

1)文献通常采用质量比电容、体积比电容、面积比电容、能量密度、功率密度等作为储能性能评价指标, 但却是基于不同的扫速、电解质、温度等变量参数, 甚至不同的计算方法, 不便于进行横向对比, 因此, 以上评价指标的标准化亟待规范, 与基于使用活性炭或石墨的商用超级电容器对比尤为重要;

2)目前大多数文献所报道的 MXene 材料主要集中在 Ti₃C₂ 上, 尽管其他 MXene 材料应用于超级电容器的报道较少, 未来将会有更多非 Ti 基和非单一过渡金属基 MXene 家族成员被合成、表征并应用;

3)MXene 易氧化和组装的超级电容器的能量密度较低, 仍是制约 MXene 超级电容器应用的一个重要因素, 增强 MXene 的热稳定性与电化学稳定性, 提高 MXene 电极设备的电势窗, 对于 MXene 规模应用将是两个重要的课题;

4)MXene 电极结构设计的纳米工程取得了较大的突破, 但还有很大的改进空间, 需要同时以理论研究和实验研究完善其结构模型, 并大力推进原位表征技术, 进一步研究 MXene 结构对储能机理的影响, 指导后续 MXene 电极结构设计, 从而简化制备工艺, 降低制备成本, 并进行工业化推广;

5)增大 MXene 层间距, 缓解 MXene 自堆叠对改善材料的储能性能作用巨大, 但仍需合理增加和利用 MXene 的层间空间, 尽可能匹配电解质中扩散的离子半径, 以最大化发挥 MXene 的储能性能;

6)尽管目前在 MXene 复合材料的探索上有所成效, 但距可比拟电池能量密度的电化学性能表现仍有差距, 因此设计出更合理高效的高赝电容、高体

积比电容和宽电势窗的复合材料仍有必要;

7)可穿戴电子设备是未来的一个趋势,如电子皮肤、手环式手指式电源等,开发柔性电极是一个重要的研究方向,在制备柔性、小型化和低成本的超级电容器器件方面仍需进一步研究。

参考文献:

- [1] 刘志成, 彭道刚, 赵慧荣, 等. 双碳目标下储能参与电力系统辅助服务发展前景. 储能科学与技术, 2022, **11(2)**: 704.
- [2] ZHANG J, JIANG D, LIAO L, *et al.* Ti₃C₂T_x MXene based hybrid electrodes for wearable supercapacitors with varied deformation capabilities. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **429**: 132232.
- [3] WANG Y, SUN J, QIAN X, *et al.* 2D/2D heterostructures of nickel molybdate and MXene with strong coupled synergistic effect towards enhanced supercapacitor performance. *Journal of Power Sources*, 2019, **414**: 540.
- [4] SHAN Q, MU X, ALHABEB M, *et al.* Two-dimensional vanadium carbide (V₂C) MXene as electrode for supercapacitors with aqueous electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 2018, **96**: 103.
- [5] 邵光伟, 郭珊珊, 于瑞, 等. 可拉伸超级电容器的研究进展: 电极、电解质和器件. 物理学报, 2020, **69(17)**: 155.
- [6] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. *Advanced Materials*, 2011, **23(37)**: 4248.
- [7] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, *et al.* Two-dimensional transition metal carbides. *ACS Nano*, 2012, **6(2)**: 1322.
- [8] MASHTALIR O, NAGUIB M, MOCHALIN V N, *et al.* Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides. *Nature Communications*, 2013, **4**: 1716.
- [9] ZHANG J F, CAO H Y, WANG H B. Research progress of novel two-dimensional material MXene. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(6)**: 561.
- [10] YAN H T, LI X H, LIU M Z, *et al.* Quantum capacitance of supercapacitor electrodes based on the F-functionalized M₂C MXenes: a first-principles study. *Vacuum*, 2022, **201**: 111094.
- [11] WANG Q, PAN X, WANG X, *et al.* Fabrication strategies and application fields of novel 2D Ti₃C₂T_x (MXene) composite hydrogels: a mini-review. *Ceramics International*, 2021, **47(4)**: 4398.
- [12] ZHAO X, VASHISTH A, BLIVIN J W, *et al.* pH, nanosheet concentration, and antioxidant affect the oxidation of Ti₃C₂T_x and Ti₂CT_x MXene dispersions. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, **7(20)**: 2000845.
- [13] BU F, ZAGHO M M, IBRAHIM Y, *et al.* Porous MXenes: synthesis, structures, and applications. *Nano Today*, 2020, **30**: 100803.
- [14] THAKUR N, KUMAR P, SATI D C, *et al.* Recent advances in two-dimensional MXenes for power and smart energy systems. *Journal of Energy Storage*, 2022, **50**: 104604.
- [15] MENG W, LIU X, SONG H, *et al.* Advances and challenges in 2D MXenes: from structures to energy storage and conversions. *Nano Today*, 2021, **40**: 101273.
- [16] JIANG H, WANG Z, YANG Q, *et al.* A novel MnO₂/Ti₃C₂T_x MXene nanocomposite as high performance electrode materials for flexible supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2018, **290**: 695.
- [17] LUKATSKAYA M R, KOTA S, LIN Z, *et al.* Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides. *Nature Energy*, 2017, **2(8)**: 17105.
- [18] ZHANG J, KONG N, HEGH D, *et al.* Freezing titanium carbide aqueous dispersions for ultra-long-term storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(30)**: 34032.
- [19] MOMODU D, ZERAATI A S, PABLOS F L, *et al.* Hybrid energy storage using nitrogen-doped graphene and layered-MXene (Ti₃C₂) for stable high-rate supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2021, **388**: 138664.
- [20] WU J, LI Q, SHUCK C E, *et al.* An aqueous 2.1 V pseudocapacitor with MXene and V-MnO₂ electrodes. *Nano Research*, 2021, **15(1)**: 535.
- [21] OKUBO M, SUGAHARA A, KAJIYAMA S, *et al.* MXene as a charge storage host. *Accounts of Chemical Research*, 2018, **51(3)**: 591.
- [22] HANTANASIRISAKUL K, GOGOTSI Y. Electronic and optical properties of 2D transition metal carbides and nitrides (MXenes). *Advanced Materials*, 2018, **30(52)**: 1804779.
- [23] YING G, KOTA S, DILON A D, *et al.* Conductive transparent V₂CT_x (MXene) films. *Chemistry of Flat Materials*, 2018, **8**: 25.
- [24] WANG K, ZHOU Y, XU W, *et al.* Fabrication and thermal stability of two-dimensional carbide Ti₃C₂ nanosheets. *Ceramics International*, 2016, **42(7)**: 8419.
- [25] HALIM J, PERSSON I, MOON E J, *et al.* Electronic and optical characterization of 2D Ti₂C and Nb₂C (MXene) thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2019, **31(16)**: 165301.
- [26] ELEMIKE E E, OSAFILE O E, OMUGBE E. New perspectives 2Ds to 3Ds MXenes and graphene functionalized systems as high performance energy storage materials. *Journal of Energy Storage*, 2021, **42**: 102993.
- [27] BORYSIUK V N, MOCHALIN V N, GOGOTSI Y. Bending rigidity of two-dimensional titanium carbide (MXene) nanoribbons: a molecular dynamics study. *Computational Materials Science*, 2018, **143**: 418.
- [28] ZHANG N, HONG Y, YAZDANPARAST S, *et al.* Superior structural, elastic and electronic properties of 2D titanium nitride MXenes over carbide MXenes: a comprehensive first principles study. *2D Materials*, 2018, **5(4)**: 045004.
- [29] LI X, MA Y, YUE Y, *et al.* A flexible Zn-ion hybrid micro-supercapacitor based on MXene anode and V₂O₅ cathode with high capacitance. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 130965.
- [30] KAJIYAMA S, SZABOVA L, IINUMA H, *et al.* Enhanced Li-ion accessibility in MXene titanium carbide by steric chloride termination. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(9)**: 1601873.
- [31] KAJIYAMA S, SZABOVA L, SODEYAMA K, *et al.* Sodium-ion intercalation mechanism in MXene nanosheets. *ACS Nano*, 2016, **10(3)**: 3334.
- [32] XU K, JI X, ZHANG B, *et al.* Charging/discharging dynamics in two-dimensional titanium carbide (MXene) slit nanopore: insights from molecular dynamic study. *Electrochimica Acta*, 2016, **196**: 75.
- [33] YU H, WANG Y, JING Y, *et al.* Surface modified MXene-based nanocomposites for electrochemical energy conversion and storage. *Small*, 2019, **15(25)**: 1901503.
- [34] XIAO M X, LI M M, SONG E H, *et al.* Halogenated Ti₃C₂ MXene as high capacity electrode material for Li-ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(6)**: 660.
- [35] LIU W, ZHENG Y, ZHANG Z, *et al.* Ultrahigh gravimetric and volumetric capacitance in Ti₃C₂T_x MXene negative electrode enabled by surface modification and *in-situ* intercalation. *Journal of Power Sources*, 2022, **521**: 230965.
- [36] CHEN W, TANG J, CHENG P, *et al.* 3D porous MXene (Ti₃C₂T_x) prepared by alkaline-induced flocculation for supercapacitor electrodes. *Materials*, 2022, **15(3)**: 925.
- [37] CHEN J, CHEN H, CHEN M, *et al.* Nacre-inspired surface-engineered MXene/nanocellulose composite film for high-performance supercapacitors and zinc-ion capacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 131380.
- [38] LI J, YUAN X, LIN C, *et al.* Achieving high pseudocapacitance of 2D titanium carbide (MXene) by cation intercalation and surface

- modification. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(15)**: 1602725.
- [39] CHEN X, ZHU Y, ZHANG M, *et al.* n-Butyllithium-treated $Ti_3C_2T_x$ MXene with excellent pseudocapacitor performance. *ACS Nano*, 2019, **13(8)**: 9449.
- [40] KAMYSBAYEV V, FILATOV A S, HU H, *et al.* Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide MXenes. *Science*, 2020, **369(6506)**: 979.
- [41] MAO K, SHI J, ZHANG Q, *et al.* High-capacitance MXene anode based on Zn-ion pre-intercalation strategy for degradable micro Zn-ion hybrid supercapacitors. *Nano Energy*, 2022, **103**: 107791.
- [42] LI T, YAO L, LIU Q, *et al.* Fluorine-free synthesis of high-purity $Ti_3C_2T_x$ (T=OH, O) via alkali treatment. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57(21)**: 6115.
- [43] GONG S, ZHAO F, XU H, *et al.* Iodine-functionalized titanium carbide MXene with ultra-stable pseudocapacitor performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **615**: 643.
- [44] NASRIN K, SUDHARSHAN V, SUBRAMANI K, *et al.* In-situ synergistic 2D/2D MXene/BCN heterostructure for superlative energy density supercapacitor with super-long life. *Small*, 2022, **18(4)**: 2106051.
- [45] 吕通, 张恩爽, 原因, 等. 大片单层低缺陷 MXene 的制备及其膜材料的电磁屏蔽性能. *高等学校化学学报*, 2019, **40(10)**: 2059.
- [46] YANG F, HEGH D, SONG D, *et al.* Synthesis of nitrogen-sulfur co-doped $Ti_3C_2T_x$ MXene with enhanced electrochemical properties. *Materials Reports: Energy*, 2022, **2(1)**: 100079.
- [47] WEN Y, RUFFORD T E, CHEN X, *et al.* Nitrogen-doped $Ti_3C_2T_x$ MXene electrodes for high-performance supercapacitors. *Nano Energy*, 2017, **38**: 368.
- [48] YANG F, HEGH D, SONG D, *et al.* A nitrogenous pre-intercalation strategy for the synthesis of nitrogen-doped $Ti_3C_2T_x$ MXene with enhanced electrochemical capacitance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9(10)**: 6393.
- [49] YOON Y, LEE M, KIM S K, *et al.* A strategy for synthesis of carbon nitride induced chemically doped 2D MXene for high-performance supercapacitor electrodes. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8(15)**: 1703173.
- [50] LEE J B, CHOI G H, YOO P J. Oxidized-co-crumpled multiscale porous architectures of MXene for high performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **887**: 161304.
- [51] YAO M, CHEN Y, WANG Z, *et al.* Boosting gravimetric and volumetric energy density via engineering macroporous MXene films for supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **395**: 124057.
- [52] GUAN G, LI P, SHI X, *et al.* Electrode based on porous MXene nanosheets for high-performance supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **924**: 166647.
- [53] ZHENG X. Enhancing the ion accessibility of $Ti_3C_2T_x$ MXene films by femtosecond laser ablation towards high-rate supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **899**: 163275.
- [54] WANG S, ZHAO S, GUO X, *et al.* 2D Material-based heterostructures for rechargeable batteries. *Advanced Energy Materials*, 2022, **12(4)**: 2100864.
- [55] DENG Y, SHANG T, WU Z, *et al.* Fast gelation of $Ti_3C_2T_x$ MXene initiated by metal ions. *Advanced Materials*, 2019, **31(43)**: 1902432.
- [56] ZHU Z, WANG Z, BA Z, *et al.* 3D MXene-hole graphene hydrogel for supercapacitor with superior energy storage. *Journal of Energy Storage*, 2022, **47**: 103911.
- [57] WANG Y, WANG X, LI X, *et al.* Engineering 3D ion transport channels for flexible MXene films with superior capacitive performance. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29(14)**: 1900326.
- [58] GUO J, ZHAO Y, LIU A, *et al.* Electrostatic self-assembly of 2D delaminated MXene (Ti_3C_2) onto Ni foam with superior electrochemical performance for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 2019, **305**: 164.
- [59] GUO T, ZHOU D, PANG L, *et al.* Sandwich-type macroporous $Ti_3C_2T_x$ MXene frameworks for supercapacitor electrode. *Scripta Materialia*, 2022, **213**: 114590.
- [60] MURALI G, RAWAL J, MODIGUNTA J K R, *et al.* A review on MXenes: new-generation 2D materials for supercapacitors. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, **5(22)**: 5672.
- [61] LUO W, WEI Y, ZHUANG Z, *et al.* Fabrication of $Ti_3C_2T_x$ MXene/polyaniline composite films with adjustable thickness for high-performance flexible all-solid-state symmetric supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2022, **406**: 139871.
- [62] GUO H, ZHANG J, YANG F, *et al.* Sandwich-like porous MXene/ Ni_3S_4 /CuS derived from MOFs as superior supercapacitor electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **906**: 163863.
- [63] GUO H, ZHANG J, XU M, *et al.* Zeolite-imidazole framework derived nickel-cobalt hydroxide on ultrathin MXene nanosheets for long life and high performance supercapacitance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **888**: 161250.
- [64] LIU X, LU Z, HUANG X, *et al.* Self-assembled S, N co-doped reduced graphene oxide/MXene aerogel for both symmetric liquid- and all-solid-state supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2021, **516**: 230682.
- [65] XU J, ZHU J, GONG C, *et al.* Achieving high yield of $Ti_3C_2T_x$ MXene few-layer flakes with enhanced pseudocapacitor performance by decreasing precursor size. *Chinese Chemical Letters*, 2020, **31(4)**: 1039.
- [66] LUO S, PATOLE S, ANWER S, *et al.* Tensile behaviors of $Ti_3C_2T_x$ (MXene) films. *Nanotechnology*, 2020, **31(39)**: 395704.
- [67] MALESKI K, REN C E, ZHAO M Q, *et al.* Size-dependent physical and electrochemical properties of two-dimensional MXene flakes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(29)**: 24491.
- [68] LI X, MA Y, SHEN P, *et al.* Self-healing microsupercapacitors with size-dependent 2D MXene. *ChemElectroChem*, 2020, **7(3)**: 821.
- [69] SUN J, LIU Y, HUANG J, *et al.* Size-refinement enhanced flexibility and electrochemical performance of MXene electrodes for flexible waterproof supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **63**: 594.
- [70] HUANG X, HUANG J, YANG D, *et al.* A multi-scale structural engineering strategy for high-performance MXene hydrogel supercapacitor electrode. *Advanced Science*, 2021, **8(18)**: 2101664.
- [71] XIA Y, MATHIS T S, ZHAO M Q, *et al.* Thickness-independent capacitance of vertically aligned liquid-crystalline MXenes. *Nature*, 2018, **557(7705)**: 409.
- [72] YU J, ZENG M, ZHOU J, *et al.* A one-pot synthesis of nitrogen doped porous MXene/ TiO_2 heterogeneous film for high-performance flexible energy storage. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **426**: 130765.
- [73] TIAN Y, QUE B, LUO Y, *et al.* Amino-rich surface-modified MXene as anode for hybrid aqueous proton supercapacitors with superior volumetric capacity. *Journal of Power Sources*, 2021, **495**: 229790.
- [74] WANG J, GONG J, ZHANG H, *et al.* Construction of hexagonal nickel-cobalt oxide nanosheets on metal-organic frameworks based on MXene interlayer ion effect for hybrid supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **870**: 159466.
- [75] FAN Z, WANG Y, XIE Z, *et al.* Modified MXene/holey graphene films for advanced supercapacitor electrodes with superior energy storage. *Advanced Science*, 2018, **5(10)**: 1800750.
- [76] YANG L, ZHENG W, ZHANG P, *et al.* MXene/CNTs films prepared by electrophoretic deposition for supercapacitor electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, **830-831**: 1.
- [77] GUO Z, LI Y, LU Z, *et al.* High-performance

- MnO₂@MXene/carbon nanotube fiber electrodes with internal and external construction for supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 2022, **57(5)**: 3613.
- [78] SHEN B, LIAO X, ZHANG X, *et al.* Synthesis of Nb₂C MXene-based 2D layered structure electrode material for high-performance battery-type supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2022, **413**: 140144.
- [79] ZHANG Y, CAO J, YUAN Z, *et al.* Assembling Co₃O₄ nanoparticles into MXene with enhanced electrochemical performance for advanced asymmetric supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **599**: 109.
- [80] XIA Q, CAO W, XU F, *et al.* Assembling MnCo₂O₄ nanoparticles embedded into MXene with effectively improved electrochemical performance. *Journal of Energy Storage*, 2022, **47**: 103906.
- [81] MAHMOOD M, CHAUDHARY K, SHAHID M, *et al.* Fabrication of MoO₃ nanowires/MXene@CC hybrid as highly conductive and flexible electrode for next-generation supercapacitors applications. *Ceramics International*, 2022, **48(13)**: 19314.
- [82] LIU H, HU R, QI J, *et al.* One-step synthesis of nanostructured CoS₂ grown on titanium carbide MXene for high-performance asymmetrical supercapacitors. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, **7(6)**: 1901659.
- [83] LI H, CHEN X, ZALNEZHAD E, *et al.* 3D hierarchical transition-metal sulfides deposited on MXene as binder-free electrode for high-performance supercapacitors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, **82**: 309.
- [84] XU J, YANG X, ZOU Y, *et al.* High density anchoring of NiMoS₄ on ultrathin Ti₃C₂ MXene assisted by dopamine for supercapacitor electrode materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **891**: 161945.
- [85] LIU Y, GONG J, WANG J, *et al.* Facile fabrication of MXene supported nickel-cobalt selenide ternary composite *via* one-step hydrothermal for high-performance asymmetric supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **899**: 163354.
- [86] KARKUZHALI R, MANOJ S, SHANMUGAPRIYA K, *et al.* MXene-based O/Se-rich bimetallic nanocomposites for high performance solid-state symmetric supercapacitors. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, **306**: 122727.
- [87] LI C, WANG S, CUI Y, *et al.* Sandwich-like high-load MXene/polyaniline film electrodes with ultrahigh volumetric capacitance for flexible supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **620**: 35.
- [88] ZHANG X, YANG S, LU W, *et al.* MXenes induced formation of Ni-MOF microbelts for high-performance supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, **592**: 95.
- [89] XIA Q X, SHINDE N M, YUN J M, *et al.* Bismuth oxychloride/MXene symmetric supercapacitor with high volumetric energy density. *Electrochimica Acta*, 2018, **271**: 351.
- [90] YAN J, REN C E, MALESKI K, *et al.* Flexible MXene/graphene films for ultrafast supercapacitors with outstanding volumetric capacitance. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27(30)**: 1701264.
- [91] LIAN S, LI G, SONG F, *et al.* Surfactant-free self-assembled MXene/carbon nanotubes hybrids for high-rate sodium- and potassium-ion storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **901**: 163426.
- [92] BAI T, WANG W, XUE G, *et al.* Free-standing, flexible carbon@MXene films with cross-linked mesoporous structures toward supercapacitors and pressure sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(48)**: 57576.
- [93] ZHANG D, LUO M, YANG K, *et al.* Porosity-adjustable MXene film with transverse and longitudinal ion channels for flexible supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, **326**: 111389.
- [94] ZHU M, HUANG Y, DENG Q, *et al.* Highly flexible, freestanding supercapacitor electrode with enhanced performance obtained by hybridizing polypyrrole chains with MXene. *Advanced Energy Materials*, 2016, **6(21)**: 1600969.
- [95] KAUSAR A. Polymer/MXene nanocomposite—a new age for advanced materials. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2021, **60**: 1377.
- [96] RUAN C, ZHU D, QI J, *et al.* MXene-modulated CoNi₂S₄ dendrite as enhanced electrode for hybrid supercapacitors. *Surfaces and Interfaces*, 2021, **25**: 101274.
- [97] SHI T Z, FENG Y L, PENG T, *et al.* Sea urchin-shaped Fe₂O₃ coupled with 2D MXene nanosheets as negative electrode for high-performance asymmetric supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2021, **381**: 138245.
- [98] GENG P, ZHENG S, TANG H, *et al.* Transition metal sulfides based on graphene for electrochemical energy storage. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8(15)**: 1703259.
- [99] HE Z, WANG Y, LI Y, *et al.* Superior pseudocapacitive performance and mechanism of self-assembled MnO₂/MXene films as positive electrodes for flexible supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **899**: 163241.
- [100] CHEN X, DING Z, YU H, *et al.* Facile fabrication of CuCo₂S₄ nanoparticles/MXene composite as anode for high-performance asymmetric supercapacitor. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, **5**: 7606.
- [101] LIU Y T, ZHANG P, SUN N, *et al.* Self-assembly of transition metal oxide nanostructures on MXene nanosheets for fast and stable lithium storage. *Advanced Materials*, 2018, **30(23)**: 1707334.
- [102] LI H, LIU Y, LIN S, *et al.* Laser crystallized sandwich-like MXene/Fe₃O₄/MXene thin film electrodes for flexible supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2021, **497**: 229882.
- [103] WANG X, SONG H, MA S, *et al.* Template ion-exchange synthesis of Co-Ni composite hydroxides nanosheets for supercapacitor with unprecedented rate capability. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **432**: 134319.
- [104] MAHMOOD M, ZULFIQAR S, WARSII M F, *et al.* Nanostructured V₂O₅ and its nanohybrid with MXene as an efficient electrode material for electrochemical capacitor applications. *Ceramics International*, 2022, **48(2)**: 2345.
- [105] FAN Z, WANG Y, XIE Z, *et al.* A nanoporous MXene film enables flexible supercapacitors with high energy storage. *Nanoscale*, 2018, **10(20)**: 9642.