

MXene 的原位转化与应用

张耘硕 林飞飞 陈宇哲 丁 宁 韦玉岚 赵为为*

(南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院 有机电子与信息显示国家重点实验室 南京 210023)

摘 要 MXene 即二维过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物, 是一类新兴的二维材料, 具有广阔的应用前景。层状结构的 MXene 具有丰富的表面端基官能团 ($-F$, $-O$ 和 $-OH$), 与第二相材料具有广泛的兼容性, 在构建多功能、高性能杂化材料时展现出巨大潜能。本文以 Ti_3C_2 MXene 为例, 归纳了基于 MXene 的原位转化的杂化材料 (原位衍生、金属离子杂化和 MOF 材料杂化) 的制备以及转化机理, 总结了 MXene 杂化材料在能源存储 (锂离子电池、超级电容器和氢能存储)、传感和催化领域的应用, 指出了 MXene 原位转化研究中尚待解决的问题, 同时展望了未来的发展方向。

关键词 MXene 原位转化 纳米材料 催化 能源存储 传感

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2024)08-1174-12

In Situ Transformation and Application of MXene

Yunshuo Zhang, Feifei Lin, Yuzhe Chen, Ning Ding, Yulan Wei, Weiwei Zhao*

(State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays, Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China)

Abstract MXene is a new class of two-dimensional transition metal carbides and nitrides which serves as a versatile and promising material with a wide range of applications in various fields. Layered MXene has abundant surface end-group functional groups ($-F$, $-O$ and $-OH$) and a wide range of compatibility with second-phase materials, showing great potential in the construction of multi-functional, high-performance hybrid materials. Research has found that Ti_3C_2 MXene nanosheets have a disadvantage of easy interlayer stacking during use, which is detrimental to ion/electron transport. The in-situ transformation of MXene provides a new approach to address this issue. During the in-situ transformation process of MXene materials, the loading of the second-phase material is controllable and can effectively suppress the interlayer stacking effect of MXene nanosheets. At the same time, by selecting and controlling the second-phase material, it is possible to achieve the directional



赵为为 副教授, 主要从事柔性半导体材料与器件的研究, 重点围绕高性能低维半导体材料在储能、传感和无线通信领域的应用开展工作。

收稿: 2024 年 1 月 4 日, 收修改稿: 2024 年 3 月 14 日, 网络出版: 2024 年 7 月 1 日

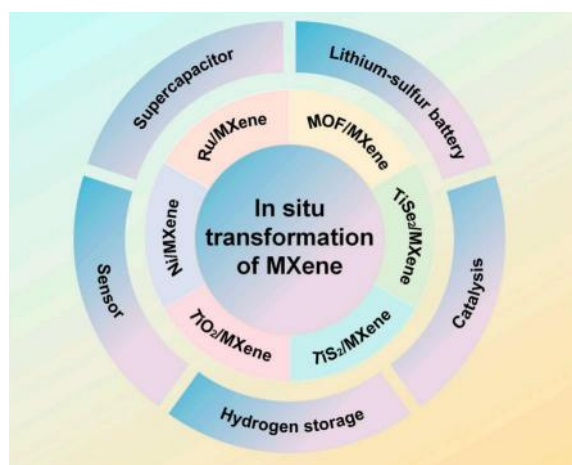
国家自然科学基金面上项目 (No. 62174086 和 62474096), 江苏省优秀青年科学基金项目 (BK20240139), 江苏高校“青蓝工程”项目, 江苏省研究生科研与实践创新计划 (No. SJCX22_0253) 和国家级大学生创新训练计划 (No. 202310293156E) 资助

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 62174086 and 62474096), Outstanding Youth Foundation of Jiangsu Province (BK20240139), Qinglan Project of Jiangsu Province of China, Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province (No. SJCX22_0253) and the National Science and Technology Innovation Training Program (No. 202310293156E).

* Corresponding author e-mail: iamwwzhao@njupt.edu.cn

construction of multifunctional, high-performance hybrid materials. The in-situ transformed hybrid materials can integrate the large specific surface area, metallic conductivity, high active sites of MXene, and the intrinsic properties of the selected second-phase material. Recently, there has been rapid development in the preparation and application of composite materials based on Ti_3C_2 MXene derivatives, showcasing extensive research prospects in the fields of energy storage, catalysis, sensing, and more. Taking Ti_3C_2 as an example, this article summarizes the preparation and transformation mechanisms of MXene-based in-situ converted hybrid materials (in-situ derived, metal ion hybridization, and MOF material hybridization). It also summarizes the applications of MXene hybrid materials in energy storage (lithium-sulfur batteries, supercapacitors, and hydrogen storage), sensors, and catalysis. The article points out the unresolved issues in MXene in-situ transformation research and outlines the future development directions for scientific research. It hopes to provide new research ideas for scholars in this field and contribute to the development of nanomaterials with functional properties.

Key words MXene; in-situ transformation; nanomaterials; catalysis; energy storage; sensor



Contents

- 1 Introduction
- 2 In-situ transformation of MXene for hybrid materials
 - 2.1 In-situ transformation of MXene
 - 2.2 In-situ reaction of metal ions on the surface of MXene
 - 2.3 Assembly of MOF with MXene
- 3 Application of MXene derived nanocomposites
 - 3.1 Energy storage
 - 3.2 Sensor
 - 3.3 Catalysis
- 4 Summary and outlook

1 引言

MXene 是一类二维过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物, 化学式为 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$, 其中 M 是过渡金属, X 是 C 或 N, T_x 表示—OH, —F 和—O 表面基团^[1~3]。作为新兴的二维纳米材料, 它可通过选择性

刻蚀 MAX 相中的 A 层(大多是 IIIA 族与 IVA 族元素)进行制备^[4]。自 2011 年 Ti_3C_2 MXene 材料被首次报道以来^[5], 因其具有高的导电性、大的比表面积、独特的层状结构、丰富的表面活性位点和优异的化学稳定性在离子电池^[6]、超级电容器^[7]、传感^[8]、催化^[9]等领域展现出不俗的潜力, 受到了广泛关注。

目前, 研究热点主要集中于手风琴状多层 MXene (m-MXene)^[10,11] 及其进一步剥离后形成的二维超薄 MXene 纳米片(u-MXene)的制备以及应用^[12]。m-MXene 是在选择性刻蚀 MAX 相中的 A 层后呈现出一种折叠或层叠的结构, 具有更高的机械强度和导电性能^[13]。由于其独特的立体结构, 使得实现基于 m-MXene 的三维复合材料的构建成为可能。MXene 纳米片通常指的是在实验室中通过化学剥离法或机械剥离法从 m-MXene 块体中剥离出的单层 MXene 纳米片, 这些纳米片具有较大的比表面积和较高的活性位点密度, 在催化、电化学领域具有广泛的应用前景^[14, 15]。MXene 的层状结构以及表面丰富的端基基团(—F, —O 和—OH), 使其可以与第二相材料广泛兼容, 同时可以实现性能的调节^[16]。然而, 研究^[17, 18]表明, MXene 纳米片在应用过程中易出现层层堆垛效应, 很大程度地限制了电子传输, 限制了材料在实际使用过程中的导电能力, 降低了 MXene 材料实际的应用性能。MXene 的原位转化为解决该类问题提供了新的思路。在 MXene 材料进行原位转化的过程中, 第二相材料的负载是可控的且能有效抑制 MXene 纳米片的层间堆垛效应。同时, 通过对第二相材料的选择与调控, 可以实现定向构建多功能、高性能的杂化材料。原位转化后的杂化材料能够综合 MXene 的大比表面

积、金属导电性、高活性位点以及所选第二相材料的本征性能。另一方面,借助于 MXene 纳米层状结构,可使 MXene 作为平台构建具有更多活性位点、更大比表面积的三维纳米结构,进一步提升第二相材料在能量存储、电化学响应、催化等的性能,因此,原位转化修饰 MXene 是一种可行的提升材料性能的方法^[19~21]。

本文以 Ti_3C_2 MXene 为例,首先归纳了基于 MXene 原位转化的杂化材料,包括 MXene 原位衍生、MXene 与金属离子杂化和 MXene 与金属有机框架材料(MOF)杂化材料的制备以及转化机理;其次总结了 MXene 杂化材料在能源存储、传感和催化领域的应用;最后指出了此领域研究中尚待解决的问题,并展望了未来的发展方向。

2 MXene 的原位转化反应产生杂化材料

2.1 MXene 原位转化

MXene 大多通过选择性刻蚀 MAX 相中的 A 层(大多是 IIIA 族与 IVA 族元素)进行制备(图 1a,b),其具有的独特分层结构使其包含的过渡金属原子暴露在外表面上。这种结构易于发生氧化、硫化或硒化等表面原位转化反应。在这个过程中, MXene 材料表面发生反应使得材料转化为原 MXene 与金属氧化物、硫化物或硒化物复合而成的杂化材料。该过程可看作一类金属化合物在 MXene 表面的原位生长,其特点在于不需要引入额外的过渡金属源,但其外延生长也因此受限。同时,由于表面范德华力的存在,这种强静电力也可使得 MXene 自组装产生杂化材料^[22]。在制备过程中,由于不同的工艺以及制备条件,产生了不同维度的复合材料。该类材料在形貌上各不相同,但其都拥有更大的比表面积,也具有更多活性位点。

2.1.1 $\text{TiO}_2/\text{MXene}$ 复合材料的可控制备及机理分析

目前,在 $\text{TiO}_2/\text{MXene}$ 复合材料中, TiO_2 主要以零维(纳米颗粒)、一维(纳米线)以及二维(纳米片)3 种维度存在,其制备方法以及所展现的材料性能也各有不同。

对于零维 TiO_2 与 MXene 纳米片形成的 $\text{TiO}_2/\text{MXene}$ 复合材料,其制备主要是通过 MXene 中 Ti 的原位氧化,以及在 MXene 表面上生长或搭载 TiO_2 纳米颗粒来实现。Low 等^[23]首先通过氢氟酸(HF)刻蚀 Ti_3C_2 MXene 制备了手风琴状多层 Ti_3C_2 (m- Ti_3C_2) 块体,然后采用煅烧法制备了米

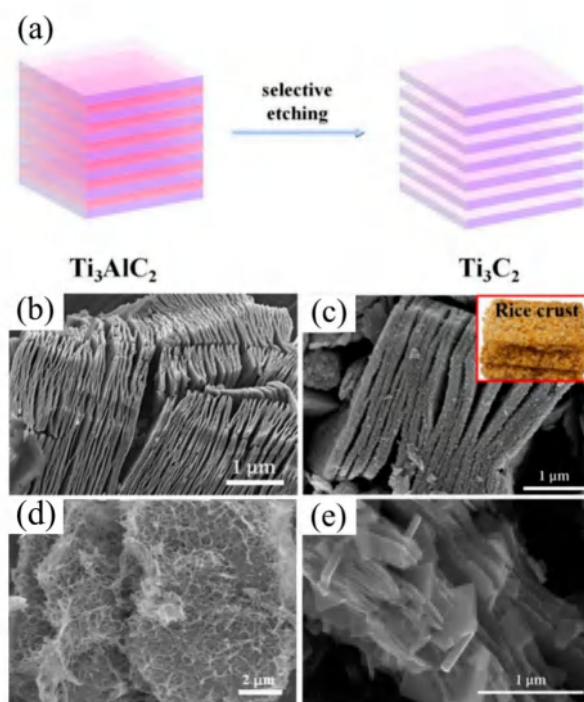


图 1 (a)刻蚀 Ti_3C_2 示意图; (b)手风琴状 Ti_3C_2 的 SEM 图像^[29]; (c)零维(米壳状) TiO_2 与 Ti_3C_2 形成的复合材料的 SEM 图像^[23]; (d)一维 TiO_2 与 Ti_3C_2 形成的复合材料的 SEM 图像^[28]; (e)二维 TiO_2 与 Ti_3C_2 形成的复合材料的 SEM 图像^[30]

Fig. 1 (a)Schematic diagram of etching Ti_3C_2 ; (b)SEM images of accordion-like Ti_3C_2 ^[29]; (c)SEM image of 0D (rice crust) TiO_2 and Ti_3C_2 composite material^[23]; (d)SEM image of 1D TiO_2 and Ti_3C_2 composite material^[28]; (e)SEM image of 2D TiO_2 and Ti_3C_2 composite material^[30]

壳状 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料。 TiO_2 纳米颗粒粒径约为 25 nm,均匀生长在 Ti_3C_2 片层结构上(图 1c)。Xu 等^[24]以 m- Ti_3C_2 为起始物,采用水热氧化法合成了异质结 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 层状杂化材料。经水热氧化处理后,原位生长的 TiO_2 纳米晶明显增大了 Ti_3C_2 的层间间距,其中生长在 Ti_3C_2 上的 TiO_2 纳米颗粒具有锐钛矿晶型,最终 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 依旧保持层状结构且厚度约为 30 μm 。这些层状 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 异质结材料具有较窄的带隙(2.1 eV),有助于可见光的吸收。Wang 等^[25]利用 HF 刻蚀制备了 m- Ti_3C_2 块体,采用简单的一步水热氧化法制备了具有夹层结构的 TiO_2 纳米颗粒/ Ti_3C_2 复合材料。结果表明, Ti_3C_2 的氧化程度受水热时间的控制,随着水热处理时间的增加, TiO_2 含量也随之升高。相较于纯 Ti_3C_2 而言,该复合材料具有显著增大的比表面积,继而为第二相材料在其表面的负载和反应提供更多的活性位点。

对于一维 TiO_2 与 MXene 纳米片形成的 $\text{TiO}_2/\text{MXene}$ 复合材料,其制备往往以 Ti_3C_2 MXene

为 Ti 源,通过原位氧化形成具有二维纳米棒结构的 $\text{TiO}_2/\text{MXene}$ 杂化材料。

Li 等^[26]利用碱氧化法,在 HF 刻蚀的 m- Ti_3C_2 MXene 表面实现了 TiO_2 纳米线的原位生长,从而成功制备了一种呈海胆状结构的 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料。 TiO_2 纳米线直径为 10~100 nm,长度为 500 nm~1 μm ,均匀分布在 Ti_3C_2 纳米片周围。与纯 Ti_3C_2 或 TiO_2 材料相比,海胆状结构的 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料具有更大的表面积。增大的表面积和缺陷位点提高了膜对分子的吸附能力和检测灵敏度。Sun 等^[27]采用 m- Ti_3C_2 MXene 溶液与 KOH 溶液混合,通过氧化制得 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料。其中,与 KOH 溶液反应后, Ti_3C_2 纳米片表面原位生长出大量的 TiO_2 纳米线。实验结果表明,该材料的电化学发光性能与碱性氧化的时间有密切联系,可通过控制碱性氧化时间进行器件优化。Liu 等^[28]采用碱氧化法,实现 m- Ti_3C_2 MXene 的部分原位转化,制备了层次化的 1D/2D $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 异质结构,作为去离子化的电极材料。其中,交联的 TiO_2 纳米线可以进一步扩大 MXene 层间距,提供丰富的离子传输通道,也为高 Na^+ 吸附提供额外的活性位点。交联的 TiO_2 纳米线还可以起到保护层的作用,减轻内部 Ti_3C_2 氧化,从而提高 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的循环稳定性。这项工作通过原位氧化形成杂化材料,突破了纯 MXene 材料的局限,在海水淡化脱盐领域展示出了广阔的前景。

对于二维 TiO_2 与 MXene 纳米片形成的复合材料而言,其构建主要是基于形貌调控剂以及 MXene 的原位转化共同作用。

Li 等^[30]采用水热氧化法,并使用 NaBF_4 作为晶面调控剂,成功地在 m- Ti_3C_2 MXene 纳米片的表面实现了 TiO_2 纳米片的原位生长(图 1e)。在此基础上,进行二次水热处理,在 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料上原位生长了 MoS_2 纳米片。 Ti_3C_2 、 TiO_2 和 MoS_2 纳米片(NSs)之间存在紧密而均匀的耦合,成功构建了以 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料为基础的 2D-2D-2D 异质结。Shahzad 等^[31]采用水热氧化法,制备了(001) TiO_2 纳米片/m- Ti_3C_2 MXene 纳米复合材料。由于具有高催化活性的 TiO_2 (001) 面和肖特基结产生的额外的电子(e^-)和空穴(h^+)以及低的带隙能(2.4 eV),该复合材料对卡马西平具有良好的光催化降解活性,这是 MXene 或其衍生物用于光催化降解药物的首次报道,扩展了该类材料在光催化降解药物领域的应用范围,还为新型高

效光催化材料的设计和制备提供了重要参考。

2.1.2 Ti_3C_2 MXene 衍生 TiS_2 材料的可控制备

目前,虽然已经开发了各种制备 TiS_2 纳米材料的方法,但以更有效的方式可控合成高结晶超薄 TiS_2 纳材料仍然具有挑战性^[32]。以 MXene 材料为前驱体的方法为 TiS_2 纳米材料的制备提供了新的可行路线。相似于 MXene 的氧化,同样可以通过硫化过程实现 Ti_3C_2 至 TiS_2 纳米材料的原位转化,在此过程中, Ti_3C_2 组分往往会被消耗,转化为目标产物^[32~35]。

Tang 等^[32]以 LiF 及 HCl 混合刻蚀制得的 u- Ti_3C_2 MXene 为前驱体,通过聚多巴胺(PDA)辅助原位硫化工艺制备超薄 TiS_2 纳米片。其制备原理是通过带负电荷的 MXene 与质子化聚乙烯吡咯烷酮(PVP)链之间的静电吸引,以及 MXene 表面含氧基团与 PVP 强极性基团(如 $\text{C}=\text{O}$)之间的氢键相互作用,对 MXene 纳米片表面进行 PVP 修饰。PVP 对 MXene 的强亲合力有效地阻碍了 Ti_3C_2 的再堆积。然后将改性后的 Ti_3C_2 MXene 在 H_2S 气氛下冷冻干燥退火,此过程对 MXene 进行了硫化,得到碳包覆 TiS_2 纳米片(图 2a)。 TiS_2 纳米片在碳基体的内部均匀分布(图 2b), Ti_3C_2 组分完全被消耗,转化为目标产物(图 2c)。分散的 TiS_2 纳米片平均

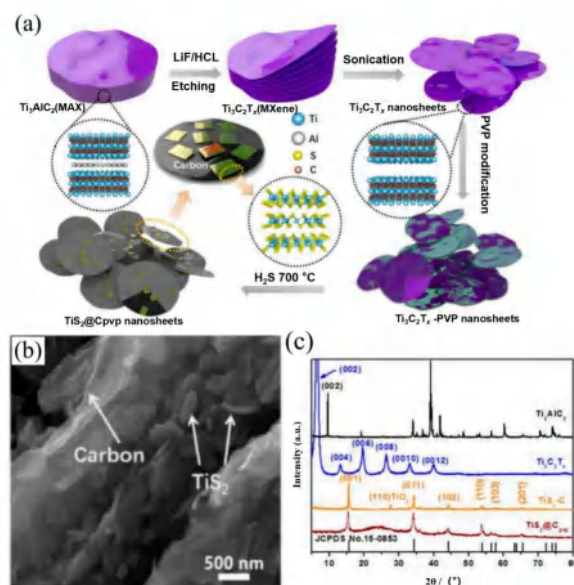


图 2 (a) PVP 衍生碳约束 TiS_2 纳米片($\text{TiS}_2@\text{C}_{\text{PVP}}$)的合成示意图; (b) $\text{TiS}_2@\text{C}_{\text{PVP}}$ 的 SEM 图像; (c) $\text{TiS}_2@\text{C}_{\text{PVP}}$ 的 XRD 图像^[32]

Fig. 2 (a) Schematic of the synthesis of PVP derived carbon confined TiS_2 nanosheets; (b) SEM images of $\text{TiS}_2@\text{C}_{\text{PVP}}$; (c) XRD images of $\text{TiS}_2@\text{C}_{\text{PVP}}$.^[32]

尺寸为几百纳米,呈六边形板状。在结构上,PVP衍生碳为复合材料提供了额外的比表面积和丰富的孔隙,也提供了更多的电化学活性位点,增加了电极/电解质的接触界面。Huang等^[35]通过原位PDA辅助硫化工艺,成功地将 $u\text{-Ti}_3\text{C}_2$ MXene转化为N,S共掺杂多孔碳($\text{TiS}_2\text{@NSC}$)约束的三明治状超薄 TiS_2 纳米片。其中PDA被引入MXene表面,从而保护 Ti_3C_2 纳米片不被氧化并抑制其再堆积。此外,在硫化过程中,PDA衍生的碳材料将 TiS_2 生长限制在2D纳米空间内,产生独特的三明治状结构。该结构非常有利于固定LiPSs(可溶性中间物长链多硫化物),从而导致硫的高利用率和硫物种的均匀分布。

2.1.3 Ti_3C_2 MXene 衍生 TiSe_2 复合材料的可控制备

金属硒化物具有较弱的金属-硒键,更容易引发转化反应,从而保证了较高的初始库仑效率和可逆性。与 TiO_2 (2.2 eV)相比, TiSe_2 具有更小的带隙(0.1 eV),具有更高的电子导电性^[36, 37]。与 TiS_2 相比, TiSe_2 对应于(001)平面的层间距更大(0.601 nm),电子导电性更好^[38]。因此,除了 TiO_2 与 TiS_2 之外, TiSe_2 是另一种极具潜力的二维层状材料。 Ti_3C_2 MXene材料可作为前驱体以实现向 TiSe_2 材料的转化,得到 TiSe_2 及 $\text{TiSe}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXene等目标产物。

Qi等^[39]以 $u\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 为前驱体,采用固相硒化工艺,合成了 $\text{TiSe}_2/\text{TiO}_2/\text{C}$ 六棱柱异质结。此过程是将 Ti_3C_2 和硒均匀混合,研磨后加热得到产物(图3a),不同温度处理下的产物形貌如图3(b)、图3(c)、图3(d)所示。处理过程中,随着温度和时间的升高,复合材料中 TiSe_2 的含量逐渐降低,同

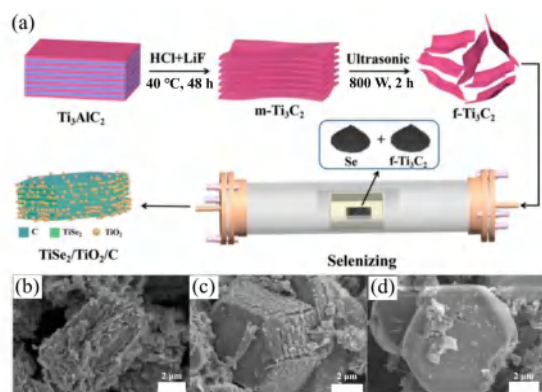


图3 (a) $\text{TiSe}_2/\text{TiO}_2/\text{C}$ 的合成示意图; (b) 450 °C, (c) 550 °C, (d) 650 °C 下处理 3 h 的 $\text{TiSe}_2/\text{TiO}_2/\text{C}$ 的 SEM 图^[39]

Fig.3 (a) Schematic for synthesis of MXene derivative $\text{TiSe}_2/\text{TiO}_2/\text{C}$; SEM images of $\text{TiSe}_2/\text{TiO}_2/\text{C}$ treated at (b) 450 °C, (c) 550 °C, (d) 650 °C^[39]

时 TiO_2 相增加。结构上, TiSe_2 层状结构比表面积大, 具有介孔结构, 利于离子扩散的基础上, TiSe_2 和缓冲碳层的大层间距也有利于适应体积膨胀, 提高循环稳定性。 TiSe_2 还能在异质结界面诱导产生内置电场, 加速电化学过程。Azadmanjiri等^[40]采用易固相化学方法, 设计并合成了含有半金属硒原子的 $m\text{-Ti}_3\text{C}_2$, 实现了对二维纳米材料进行共价表面改性以调控此类纳米材料性能。 $\text{Se}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 在 Ti_3C_2 层上形成了 TiSe_2 相。支柱效应稳定了 MXene 结构。

2.2 金属离子在 MXene 表面原位反应

MXene 也可作为第二相材料的基底而非反应物合成杂化材料。在此过程中, 金属离子可做为前驱体用于二次材料的成核和生长, 进而实现对 MXene 的改性, 同时 MXene 的完整性能得到良好保持^[41, 42]。

2.2.1 Ni/MXene 复合材料的制备以及机理

Feng等^[43]提出了一种表面 Ni 改性的方法来提高 $m\text{-Ti}_3\text{C}_2$ MXene 的微波吸收性能(图4a)。制备出的复合材料形貌如图4(b)所示, EDS 谱也证实了该类材料的成功制备(图4c)。镍的改性是通过碱化 Ti_3C_2 MXene 与 Ni^{2+} 的自发化学反应进行的, 在 KOH 溶液中, Ti_3C_2 MXene 表面的弱酸性末端($-\text{OH}$ 或 $-\text{F}$) 可与 KOH 反应并发生碱化。将碱化后的 MXene 转移到含 Ni^{2+} 的溶液中, 由于 Ni^{2+} 只有在酸性条件下具有稳定的特性, Ni^{2+} 可以在 MXene 表面自发沉积。Wen等^[44]报道了一种组装双壳层 $u\text{-MXene@Ni}$ 微球的球化策略。通常的层状

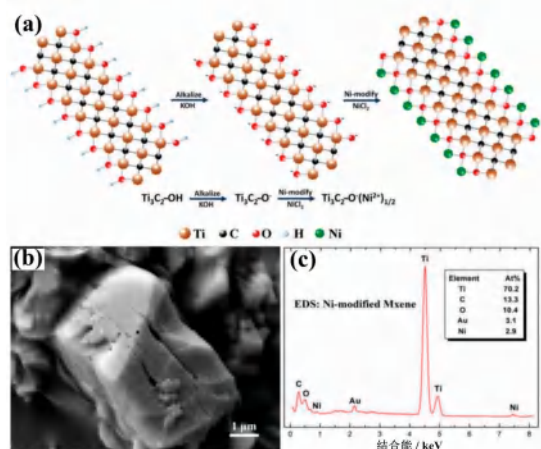


图4 (a) Ti_3C_2 MXene 的碱化和 Ni 改性过程示意图; Ni 修饰 MXene 的 (b) SEM 图像和 (c) EDS 谱^[43]

Fig. 4 (a) A schematic illustration of the process of alkalization and Ni-modification of Ti_3C_2 MXene; (b) SEM image and (c) EDS spectrum of the as-derived Ni-modified MXene^[43]

MXene 被重塑为三维微球, 为 Ni 纳米尖定向生长提供基板, 少层 Ti_3C_2 MXene 薄片通过氢键吸附到有机玻璃微球表面, 形成二元络合物, 由于 MXene 带负电荷, Ni^{2+} 离子被静电吸附在 MXene 表面。Liang 等^[45]采用水热法成功地将二维 Ti_3C_2 MXene 纳米片和一维 Ni 纳米链结合, 合成了高效的电磁波吸收和屏蔽复合物, 且通过改变 MXene 的含量, 可以很容易地控制混合材料的阻抗匹配和电导率, 为高性能电磁波吸收和屏蔽材料的开发提供参考。

2.2.2 Ru/MXene 复合材料的制备及机理

Bat-Erdene 等^[46]成功开发了一种以 B 掺杂 u-MXene 为载体的 Ru 催化剂。将制备好的 Ti_3C_2 纳米片与硼酸和 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在水溶液中混合, 由于丰富的表面端基基团 ($-\text{F}$, $-\text{O}$ 和 $-\text{OH}$), B 和 Ru^{3+} 易在纳米片表面吸附。在惰性条件下退火后, 硼原子被化学掺杂到 Ti_3C_2 纳米片上, 而单个 Ru^{3+} 离子被热还原成 RuO 纳米颗粒, 形成 Ru@B- Ti_3C_2 复合材料。该材料作为高效催化系统的电催化剂有着良好的应用前景。Kong 等^[47]通过水热法, 采用十六烷基三甲基溴化铵修饰的 u- Ti_3C_2 制备了一种新型的水下超疏氧、超亲水性 Ru 基电催化剂。其中, Ru^{3+} 在修饰后的 MXene 上原位还原, 最终呈现出褶皱的三维结构, 其中嵌入了均匀分布的 Ru 纳米颗粒。Liu 等^[48]合成了一系列以 2D MXene 为载体的 RuFe 合金催化剂。其中 MXene 底物的主要功能是防止双金属纳米颗粒的堆积, 既能保持反应空间, 缓解活性位点的拥挤, 又能提高金属的利用率。MXene 独特的结构和表面性质, 以及 RuFe 双金属之间的协同作用, 为 RuFe@MXene 复合催化剂提供了优异的电化学催化性能。

2.3 MOF 与 MXene 组装

由于 MXene 具有高活性位点的优势, 可与 MOF 的有机配体和一些无机化合物形成强键。因此, MXene 既可以作为一种吸附剂, 为 MOF 材料提供生长条件, 又可以作为导电剂来提高电子导电性, 同时可以作为间隔剂来有效防止 MOF 的团聚。MOF 与 MXene 杂化过程中, 因 MOF 具有极大的比表面积、易于调节的孔径和丰富的赝电容氧化还原中心, 通过选择不同的金属中心和配体可以很容易地实现材料性能的可控调节^[49~51]。

Xiao 等提出一种简单的水热法, 在 u- Ti_3C_2 基体上原位沉积 Fe-MOF^[52]。得到的 Fe-MOF/MXene 对 As(III)表现出较强的电化学响应。其中, MXene

丰富的表面官能团 ($-\text{OH}$ 、 $-\text{O}$ 和 $-\text{F}$) 与 Fe-MOF 的有机配体形成强键, 实现了此类复合材料的构建。此外, 由于 Fe-MOF 与 As(III)之间具有较强的配位相互作用, 同时 MXene 表面的羟基与砷之间形成 As—O 键来去除砷, 故 Fe-MOF/MXene 对 As(III)呈现出极好的吸附性能, 表现出较强的电化学响应, 可用来构建测定砷的超灵敏度电化学传感器。

Zhang 等^[53]通过 m-MXene 上的 Ni-MOF 自组装合成了 MXene-MOF 复合材料并进一步原位刻蚀合成了用于电池型电极的磷酸镍-MXene 复合材料。其中, 条纹 Ti_3C_2 纳米片表面的官能团可以很容易地脱质子并连接到配体上。配体将进一步连接金属离子, 通过自下而上的合成, 有助于在 Ti_3C_2 纳米片上原位自组装 Ni-MOF 球体。MXene 纳米片可以为 MOF 纳米球的形成提供丰富的成核位点, 使 MOF 纳米球分布均匀, 并且覆盖完全。该成果为类似复合材料的合成提供了新的思路。

3 基于 MXene 衍生的纳米复合材料的应用

3.1 能源存储

在世界范围内, 能源危机与环境问题日益恶化, 电化学储能技术可以有效地储存电能并在需要时释放出来, 因其具有高能量密度、高效率、长寿命和可重复充放电的特点而被广泛应用于各类电子储能器件^[54~57]。本部分总结了基于 MXene 衍生的纳米复合材料在锂硫电池、超级电容器、氢能存储等领域的应用。

3.1.1 锂硫电池

锂硫电池是一种新型的电池技术, 因其高能量密度、环境友好、低成本等优势, 可作为供电设备被广泛应用于电子器件^[58, 59]。硫阴极和锂阳极的理论比容量分别为 1675 和 3860 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[60, 61], 硫锂电池的理论能量密度高达 2567 $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。然而, 锂硫电池的实际应用受制于可溶性中间物长链多硫化物 Li_2S_n ($4 \leq n \leq 8$) (LiPSs) 的穿梭效应, 导致容量衰减严重, 循环寿命短^[62]。

MXene 杂化材料在实现高性能锂硫电池方面显示出非常有前途的应用。MXene 杂化材料的金属导电性提供了快速的电子转移, 促进了硫的充分利用, 保证了 Li-S 电池的高容量。MXene 表面末端对 LiPSs 有很强的吸附作用, 形成强烈的金属—S 键, 能有效抑制穿梭效应。

Jiao 等^[63]通过原位制备 $\text{TiO}_2/\text{u-MXene}$ 异质结构, 提出了一种具有强的多硫化物吸附能力、优异的多硫化物转化活性、高比表面积和电子导电性的多功能催化剂 (图 5a)。 $\text{TiO}_2/\text{MXene}$ 异质结构结合了大表面积、强 LiPSs 捕获能力、高电催化活性和导电性等优点。均匀分布在 MXene 表面的 TiO_2 NPs 提供了许多强的 LiPSs 捕获中心, 异质结构界面保证了 LiPSs 向 MXene 的平滑扩散, 具有高催化活性, 实现了快速转化。因此, 由 $\text{TiO}_2/\text{MXene}$ 异质结构和 GN 构建的组装中间层有效地阻断了 LiPSs 的穿梭, 提高了硫的利用率, 从而获得了较高的循环稳定性。改进的锂硫电池在 2C 下可提供 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 2C 下循环 1000 次时, 每循环容量衰减 0.028%, 即使在 $5.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高硫负载下, 200 次循环后容量保持率仍为 93% (图 5b)。将经不同时间氧化的 MXene 基材料负载在碳纤维纸 (CP) 进行恒电位放电实验, CP- Ti_3C_2 (4 h) (部分氧化) 电极对 Li_2S 的析出活性更高, 析出电流更高, 析出容量为 $162.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 5c~e)。结果表明, 由于 TiO_2 优异的吸附性, 优化化学成分和表面性质的 $\text{TiO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 异质结构能有效遏制 LiPSs 穿梭效应, 不仅提高了对 LiPSs 的吸附能力, 而且有效地促进了其在电化学反应过程中的快速转化。

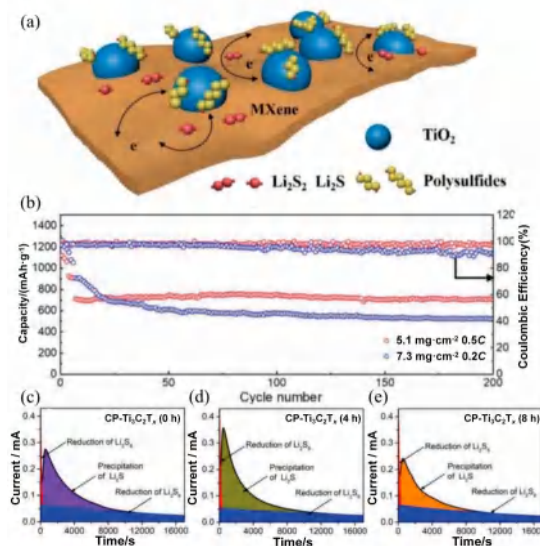


图 5 (a) LiPSs 在 $\text{TiO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ 异质结构上的俘获和转化过程示意图; (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-GN}$ 夹层的 Li-S 电池循环性能; (c~e) 不同异质结构电极上 Li_2S_8 溶液在 2.02 V 下的恒电位放电曲线^[63]

Fig. 5 (a) Schematic illustration of LiPSs trapping and conversion process on the $\text{TiO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2$ heterostructures; (b) Cycling performance of Li-S cells with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-GN}$ interlayer; (c~e) Potentiostatic discharge profiles of Li_2S_8 solution at 2.02 V on the electrodes containing different heterostructures^[63]

3.1.2 超级电容器

超级电容器, 也被称为电化学超级电容器, 是一种高能量密度的储能设备。其主要通过双层电容与赝电容 2 种机理实现电极间的电荷储存, 并实现快速的充放电过程, 能够提供高功率密度和长循环寿命^[64, 65]。MXene 因为其高导电性与被视为一种潜在的有价值的辅助材料, 可以改变活性元件的导电性。纯 MXene 材料因为其薄片间的自堆积、有限的比表面积和较少的活性可访问位点限制了其在超级电容器应用中的储能性质。通过金属氧化物 (NO) 等赝电容材料修饰 MXene 以增强 MXene 的电化学储能性能被证实是一种可行的办法。 RuO_2 ^[66]、 NiO ^[67]、 SnO_2 ^[68]、 MnO_2 ^[69]、 Fe_3O_4 ^[70]、 Fe_2O_3 ^[71] 等金属氧化物与 MXene 的杂化材料已经被探索作为超级电容器的电极。

对于超级电容器的应用, NO@MXene 电极材料有 2 个结构上的优点。首先, 层状的 MXene 薄片具有较大的比表面积, 纳米片上的 NO 打开了由再堆积造成的失活表面区, 提供了更多的活性位点。其次, MXene 增加了 NO@MXene 电极的导电性, 对电化学性能起着重要的作用^[66, 67]。

Jiang 等^[66]利用 u- Ti_3C_2 MXene 在酸性电解液中可以在负电位下工作的特性, 将其与 RuO_2 正极结合, 设计了一种全赝电容不对称超级电容器。这种非对称器件工作在 1.5 V 的电压窗口, 比对称 MXene 超级电容器的工作电压窗口宽 2 倍, 其在功率密度为 $40 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的情况下可以提供 $37 \mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的能量密度, 在 20 000 次充放电循环后, 保持 86% 的电容。Chavan 等^[67]通过简单的丝网印刷方法合成了 NiO@m-MXene 纳米复合材料。在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 、 $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 15% NiO@m-MXene 材料的电容值为 $1542 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 约为相同情况纯 MXene 材料的 8 倍。Mustafa 等^[68]提出了一种合成抗坏血酸处理的 m-MXene/ SnO_2 柔性电极的方法。用抗坏血酸处理合成的三维 SnO_2 纳米花激活其表面, 并为 MXene 薄片提供一个连接位点。 SnO_2 纳米花不仅可以作为层间的纳米柱, 而且可以使层间保持适当的空间, 并为电荷存储提供二维表面。MXene/ SnO_2 杂化材料比电容为 $643 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 1000 次充放电循环后保持 98% 电容。

3.1.3 氢能存储

随着能源危机和环境问题的加剧, 氢能作为一种新兴能源, 因其具备清洁、无污染、安全、可持续、环保以及高能量密度等特点, 成为减少对化石

燃料依赖的可靠解决方案^[72~74]。迄今为止, 催化剂的加入被证实可提高 NaAlH_4 的氢化/脱氢动力学和可逆性^[75, 76]。MXene 因为其比表面积大、导电性好、结构和化学稳定性好有望增强 NaAlH_4 的脱氢性能, 其所包含的零价钛(Ti^0)可作为储氢活性材料电子转移的催化活性位点, 但在氢化/脱氢过程中, Ti^0 的结合能变化很大, 表明 Ti^0 在 $\text{NaAlH}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料中的化学状态不稳定, 故需要对 MXene 进行修饰, 从而有效提高催化剂的催化性能, 以提高 NaAlH_4 的循环稳定性^[77~79]。

Yuan 等^[79]通过多巴胺自聚合和热处理制备了二维氮掺杂碳包覆 $\text{m-Ti}_3\text{C}_2$ ($\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{NC}$) 催化剂, 在 NaAlH_4 的脱氢动力学和循环稳定性方面表现出优异的催化活性, 加入质量分数为 10% 的 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{NC}$ 催化剂后, 初始脱氢温度可降至 85 °C, 比纯 NaAlH_4 样品的初始脱氢温度降低了 70 °C。 NaAlH_4 +10% $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{NC}$ 复合材料脱氢动力学显著改善, 第一步脱

氢在 100 °C 下 57 min 内完成。循环 15 次后, 氢气容量为 4.66% (以质量分数计), 容量保持率高达 96.3%。Yuan 等^[78]还通过简单的水热反应成功地合成了与 $\text{m-Ti}_3\text{C}_2$ 强耦合的 CeF_3 纳米颗粒 ($\text{CeF}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2$) (图 6a), 并将其用于改善 NaAlH_4 的吸氢和解吸性能(图 6b,d)。添加质量分数为 10% 的 $\text{CeF}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 催化剂后, 与纯 NaAlH_4 相比, 初始脱氢温度可从 155 °C 降至 87 °C。氢气的释放量高达 4.95% (图 6c)。同时, 随着温度的升高, NaAlH_4 +10% $\text{CeF}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的脱氢行为明显提升 (图 6e)。在连续实验 10 次后, 可获得容量保持率 94.5% 的高可逆性 (图 6f)。其中, 相对稳定的 Ti-F-Ce 结构能有效提高 Ti^0 的稳定性, 提升 NaAlH_4 的储氢性能。

3.2 传感

气敏传感器作为一类重要的传感装置, 因其可检测和监测空气中的各种污染物与有害气体, 在环境监测、工业安全、医疗保健和农业等领域受到广泛关注^[80~82]。 Ti_3C_2 MXene 因其大比表面积与金属导电性, 在对气体分析物的高灵敏度室温电化学检测中极具潜力^[83~85]。然而, MXene 纳米片之间的层间距堆垛可能会限制其适用性, 而使用杂原子作为掺杂剂可以帮助克服这一限制。

Shuvo 等^[84]采用剥离法合成了掺硫 $\text{u-Ti}_3\text{C}_2$ MXene ($\text{S-Ti}_3\text{C}_2$), 并将其集成到电导气体传感器中。硫为杂原子掺杂后, MXene 纳米片的层间距大幅增加。硫掺杂后的响应增强, 成功地观察到在 1 ppm (1 ppm=1×10⁻⁶) 的~214% 范围到 50 ppm 的~312% 的范围内相应增加 3~4 倍。该材料对甲苯表现出独特的选择性, 掺杂后, 吸附气体分子周围 S 原子的电荷分布发生了改变, 这种效应导致气体响应的增强。Chang 等^[86]成功制备了具有创新特征的双金属棒状铁卟啉基 MOF (Co-TCPP(Fe)) 材料, 并与 $\text{u-Ti}_3\text{C}_2$ MXene 进行氢键组装形成 $\text{Co-TCPP(Fe)}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 杂化物 (图 7a)。基于上述杂化材料的传感器表现出优越的室温 NO 传感性能 (图 7b~e)。其中, MOF 结构具有丰富的未占用的 Fe-N₄ 单元, 为感知 NO 提供良好的平台。MOF 与 MXene 组装构建肖特基结, 宏观上赋予杂化材料更好的导电性, 更有效反映电阻变化。在性能上, 其对 NO 具有快速的响应/恢复速度 (95 s/15 s)。在 200 ppb (1 ppb=1×10⁻⁹) 的低浓度下, 能记录到对 NO 的相应, 表现出较高的灵敏度 (图 7d)。传感器的响应

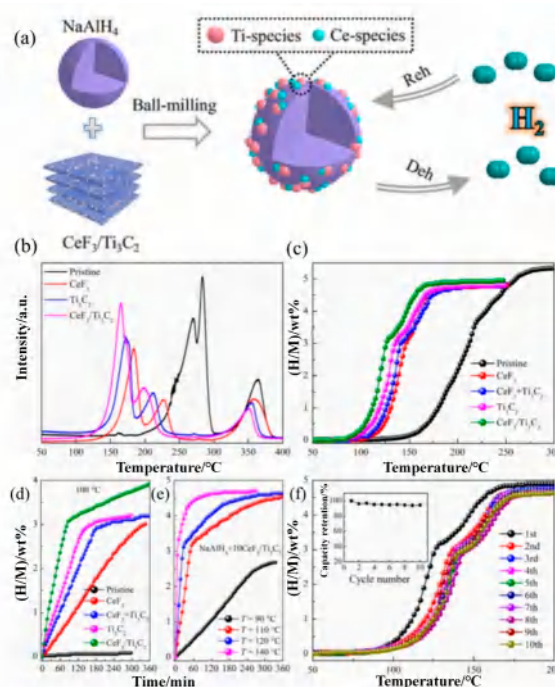


图 6 (a) $\text{CeF}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 制备及应用示意图; 储氢性能表征: (b) TPD 曲线, (c) 体积释放曲线, (d, e) 等温脱氢曲线, (f) NaAlH_4 +10% $\text{CeF}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的循环脱氢实验 (插图为相应的氢容量保留量)^[78]

Fig. 6 (a) Scheme of preparation and application of $\text{CeF}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2$; Hydrogen storage property characterization: (b) TPD curves, (c) Volumetric release curves, (d, e) Isothermal dehydrogenation curves, (f) The cycling dehydrogenation tests of the NaAlH_4 +10% $\text{CeF}_3/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite (the inset is the corresponding hydrogen capacity retention)^[78]

在 10 d 内保持在初始值的 82% 左右, 表现出较好的稳定性 (图 7f)。更重要的是, Co-TCPP(Fe)/Ti₃C₂ 传感器对 NO (Ra/Rg = 2.0, 10 ppm) 的响应远高于其他呼出气体 (图 7g), 在医学研究领域选择性区分靶气体展示出了令人期待的潜力。

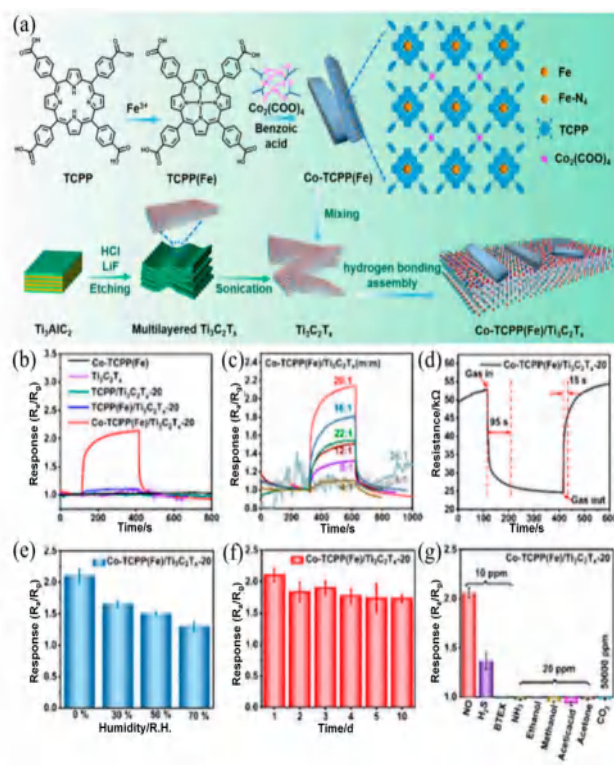


图 7 (a) Co-TCPP(Fe)、Ti₃C₂ 及 Co-TCPP(Fe)/Ti₃C₂ 的合成工艺示意图; (b) 10 ppm NO 暴露于原始 Co-TCPP(Fe)、Ti₃C₂、TCPP(Fe)/Ti₃C₂-20、TCPP(Fe)/Ti₃C₂-20 和 Co-TCPP(Fe)/Ti₃C₂-20 后的典型响应曲线; (c) 10 ppm NO 暴露于 Co-TCPP(Fe)/Ti₃C₂ 后的典型响应曲线; (d) 室温下 Co-TCPP(Fe)/Ti₃C₂-20 传感器对 10 ppm NO 的实时响应-恢复曲线; (e) 室温下不同相对湿度 (0% ~ 70%), 传感器对 10 ppm NO 的响应; (f) 传感器在室温下暴露于 10 ppm NO 时的长期稳定性; (g) 传感器对浓度为 10 ppm 和 20 ppm 的各种气体的选择性^[86]

Fig. 7 (a) Synthesis process of Co-TCPP(Fe)/Ti₃C₂ and Co-TCPP(Fe)/Ti₃C₂-20; (b) Typical response curves after 10 ppm NO exposure to pristine Co-TCPP(Fe), Ti₃C₂, TCPP(Fe)/Ti₃C₂-20, TCPP(Fe)/Ti₃C₂-20 and Co-TCPP(Fe)/Ti₃C₂-20; (c) Typical response curves after 10 ppm NO exposure to Co-TCPP(Fe)/Ti₃C₂; (d) Real-time response-recovery curve of the Co-TCPP(Fe)/Ti₃C₂-20 based sensor toward 10 ppm NO at room temperature; (e) The response of the sensor toward 10 ppm NO at different relative humidities ranging from 0% to 70% at room temperature; (f) Long-term stability of the sensor exposed toward 10 ppm NO at room temperature; (g) The selectivity of the sensor to various gases at concentrations of 10 ppm and 20 ppm^[86]

3.3 催化

催化是指通过添加催化剂来加速化学反应速度或降低反应所需的能量。因其可以提高反应效率、降低能源消耗和减少环境污染而被广泛应用于化学工业生产、能源转换、环境保护等领域^[87~89]。MXene 因其大比表面积以及丰富的表面基团, 有利于各种催化剂的分散以及锚定, 并为催化剂构建三维结构增加活性位点, 同时 MXene 的导电性增强复合材料的电化学响应, 是各类催化材料的适用支撑, 显示了其在催化领域的潜在应用^[90]。

Wang 等^[16]通过简单的一步水热法, 在 m-Ti₃C₂ 表面和层间原位垂直生长 MoS₂ 纳米片, 构建出三维互联的 CoMoS₂/Ti₃C₂ 复合材料 (图 8a, b)。Ti₃C₂ 和 CoMoS₂/Ti₃C₂ 的等温线, 表现为可逆的 IV 型等温线, 迟滞环不明显, 表明它们具有介孔 (图 8c), 计算得 CoMoS₂/Ti₃C₂ 的平均孔径约为 4 nm (图 8d)。垂直生长在 Ti₃C₂ 表面和层间的缠绕状的 CoMoS₂ 纳米片导致了增加的比表面积。由于该复合材料丰富的活性相和开放结构, CoMoS₂/Ti₃C₂ 在 300 °C、4 MPa 的 H₂ 条件下, 在二苯噻吩 (DBT) 的加氢脱硫中表现出较高的速率常数 (1.12 mol·mol⁻¹·h⁻¹), 高于 CoMoS₂ (0.4 mol·mol⁻¹·h⁻¹)。该成果在进一步开发高效的加氢加工催化剂, 以对煤基油和沥青衍生重质油等重烃资源进行加工脱硫中表现出巨大的潜力。MXene 杂化材料在硝酸盐电催化还原反应制氨 (NO₃⁻RR) 中也具有

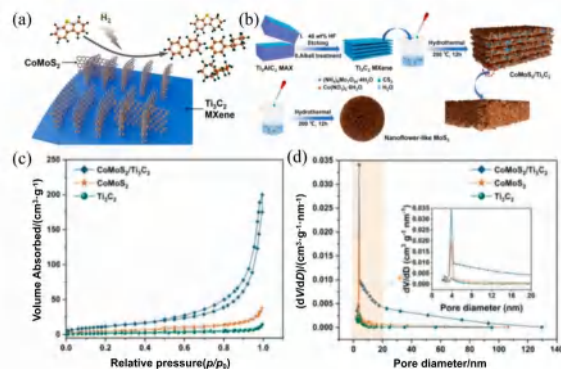


图 8 (a) CoMoS₂/Ti₃C₂ 结构示意图; (b) Ti₃C₂ MXene、CoMoS₂ 及 CoMoS₂/Ti₃C₂ 合成原理图; CoMoS₂/Ti₃C₂ 的加氢脱硫催化性能; Ti₃C₂ MXene、CoMoS₂ 及 CoMoS₂/Ti₃C₂-200 的 (c) 氮气吸附-解吸等温线和 (d) 孔径分布图^[16]

Fig. 8 (a) Schematic of the structure of CoMoS₂/Ti₃C₂; (b) Schematic of the synthesis of Ti₃C₂ MXene, CoMoS₂, and CoMoS₂/Ti₃C₂; Catalytic performance of as-prepared samples; (c) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (d) pore size distribution plots of Ti₃C₂ MXene, CoMoS₂ and CoMoS₂/Ti₃C₂-200^[16]

很好的应用前景。Li 等^[91]成功将 CuPc 分散并锚定在 u-MXene 上, 构建了分子催化剂, 显著提高了 CuPc 分子在 NO₃RR 中的活性和选择性。电化学活性面积测量结果表明, CuPc@MXene 中的 MXene 增加了电导率, 并为 NO₃RR 暴露了丰富的活性位点。10% CuPc@MXene 表现出优异的氨选择性 (94.0%) 和较高的硝酸盐转化率 (90.5%), 并在 7 次循环实验中保持稳定。

4 总结与展望

本文以 Ti₃C₂ MXene 为例, 归纳了基于 MXene 原位转化的杂化材料 (原位衍生、金属离子杂化和 MOF 杂化) 的制备以及转化机理, 总结了 MXene 杂化材料在能源存储 (锂硫电池、超级电容器和氢能存储)、气敏传感和催化等领域的应用。尽管基于 MXene 原位转化的杂化材料展现出广阔的应用潜力, 但是目前依然面临着许多科学问题和技术难点, 迫切地需要加以解决, 仍需从以下 4 个方面展开该研究领域的深入探索。

(1) 目前的工作中, MXene 原位转化生成杂化材料的机理研究主要是基于实验材料的表征与测试来进行机理推测的, 故仍需进一步探索结构与组成调控, 深入理解 MXene 原位转化过程中的结构演变和组成调控机制。这包括了解原位转化过程中 MXene 材料的相变行为、晶格结构调控以及杂化材料组成的优化等方面的研究, 确切的功能性能调控需要经过理论计算和模型进行推导。(2) 需要深入了解 MXene 基杂化材料中尺寸效应和界面调控的影响。这包括了解纳米材料与其他功能性组分之间的相互作用, 以及深入探究界面结构、界面能级调控以及界面电荷转移等现象对杂化材料性能的影响。通过优化界面工程, 可以实现杂化材料性能的可控优化。(3) 截至目前, 纳米材料已经在纳米技术、药物传递与生物医学、能源存储、环境保护、物联网和传感、5G 通讯等诸多领域展现出了不俗的实力, 然而 MXene 原位转化的杂化材料主要聚焦于能源存储、传感、催化 3 个领域。未来的研究可以尝试依托 MXene 优异的平台特性原位转化成其他领域的功能性材料, 进行性能测试对比与系统表征, 阐明构效关系。(4) 现有 MXene 原位转化研究主要集中于使用 Ti₃C₂ 作为前驱体, 而自 2011 年 MXene (Ti₃C₂) 被发现以来, 现已经合成了 30 多种不同类型 MXene。在未来的研究中, 可扩展至诸如

Nb₂C、Nb₄C₃、V₂C、V₄C₃、Mo₂TiC₂ 等多种 MXene 材料的原位转化与应用。

MXene 原位转化在形成杂化材料工艺与应用上具有简单高效、可调性好、适应多种第二相材料、节约资源等诸多优势。随着该方向研究的不断深入, 有望实现各类杂化材料的可控合成, 促进多重领域的多元应用。

参考文献

- [1] Meena J S, Choi S B, Kim J W. *Electron. Mater. Lett.*, **2022**, 18(3): 256.
- [2] Shahzad U, Marwani H M, Saeed M, Asiri A M, Rahman M M. *ChemistrySelect*, **2023**, 8(25): e202300737.
- [3] Zhou A G, Liu Y, Li S B, Wang X H, Ying G B, Xia Q X, Zhang P G. *J. Adv. Ceram.*, **2021**, 10(6): 1194.
- [4] Zhou C, Zhao X H, Xiong Y S, Tang Y H, Ma X T, Tao Q, Sun C M, Xu W L. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 167: 111063.
- [5] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, Lu J, Niu J J, Heon M, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum M W. *Adv. Mater.*, **2011**, 23(37): 4248.
- [6] Zhang Y, Ma C, He W, Zhang C, Zhou L, Wang G, Wei W. *Prog. Nat. Sci.*, **2021**, 31(4): 501.
- [7] Jiang Q, Lei Y, Liang H, Xi K, Xia C, Alshareef H N. *Energy Stor. Mater.*, **2020**, 27: 78.
- [8] Otgonbayar Z, Oh W C. *FlatChem*, **2023**, 40: 100524.
- [9] Hong L F, Guo R T, Yuan Y, Ji X Y, Li Z S, Lin Z D, Pan W G. *Mater. Today Energy*, **2020**, 18: 100521.
- [10] Chen X C, Li L B, Shan Y H, Zhou D, Cui W J, Zhao Y. *J. Energy Chem.*, **2022**, 70: 502.
- [11] Kandula S, Kim E, Ahn C W, Lee J, Yeom B, Lee S W, Cho J, Lim H-K, Lee Y, Son J G. *Energy Stor. Mater.*, **2023**, 63: 103024.
- [12] Chaudhari N K, Jin H, Kim B, San Baek D, Joo S H, Lee K. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(47): 24564.
- [13] Nirmal K A, Ren W Q, Khot A C, Kang D Y, Dongale T D, Kim T G. *Adv. Sci.*, **2023**, 10(19): 2300433.
- [14] Sarycheva A, Shanmugasundaram M, Krayev A, Gogotsi Y. *ACS Nano*, **2022**, 16(4): 6858.
- [15] Tan D C, Jiang C M, Sun N, Huang J J, Zhang Z, Zhang Q X, Bu J Y, Bi S, Guo Q L, Song J H. *Nano Energy*, **2021**, 90: 106528.
- [16] Wang L Y, Bai Z, Zhang X W, Li G Z. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2022**, 5(7): 9666.
- [17] Wang Z H, Duan C Y, Zhou Y Q, Wen F P, Lu Q H, Liu D, Wang F, Meng X X. *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, 615: 156406.
- [18] Nersisyan H H, Lee J H, Ding J R, Kim K S, Manukyan K V, Mukasyan A S. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2017**, 63: 79.
- [19] Bai X, Guan J Q. *Chin. J. Catal.*, **2022**, 43(8): 2057.
- [20] Li G, Lian S, Wang J, Xie G, Zhang N, Xie X. *J. Materiomics*, **2023**, 9(6): 1160.
- [21] Zhu Q, Li J, Simon P, Xu B. *Energy Stor. Mater.*, **2021**, 35: 630.
- [22] Zhuang Y, Liu Y F, Meng X F. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 496: 143647.

- [23] Low J, Zhang L Y, Tong T, Shen B J, Yu J G. *J. Catal.*, **2018**, 361: 255.
- [24] Xu Y J, Wang S, Yang J, Han B, Nie R, Wang J X, Wang J G, Jing H W. *Nano Energy*, **2018**, 51: 442.
- [25] Wang H H, Cui H Z, Song X J, Xu R Q, Wei N, Tian J, Niu H S. *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, 561: 46.
- [26] Li N, Jiang Y, Zhou C H, Xiao Y, Meng B, Wang Z Y, Huang D Z, Xing C Y, Peng Z C. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(41): 38116.
- [27] Sun Y, Li P P, Zhu Y, Zhu X H, Zhang Y Y, Liu M L, Liu Y. *Biosens. Bioelectron.*, **2021**, 194: 113600.
- [28] Liu N, Yu L, Liu B, Yu F, Li L, Xiao Y, Yang J, Ma J. *Adv. Sci.*, **2022**, 10: 2204041.
- [29] Wang H, Peng R, Hood Z D, Naguib M, Adhikari S P, Wu Z L. *ChemSusChem*, **2016**, 9(12): 1490.
- [30] Li Y, Yin Z, Ji G, Liang Z, Xue Y, Guo Y, Tian J, Wang X, Cui H. *Appl. Catal. B*, **2019**, 246: 12.
- [31] Shahzad A, Rasool K, Nawaz M, Miran W, Jang J, Moztahida M, Mahmoud K A, Lee D S. *Chem. Eng. J.*, **2018**, 349: 748.
- [32] Tang J, Huang X, Lin T, Qiu T, Huang H, Zhu X, Gu Q, Luo B, Wang L. *Energy Stor. Mater.*, **2020**, 26: 550.
- [33] Talib M, Tripathi N, Sharma P, Hasan P M Z, Melaibari A A, Darwesh R, Arsenin A V, Volkov V S, Yakubovsky D I, Kumar S, Pavelyev V, Mishra P. *J. Mater. Res. Technol.*, **2021**, 14: 1243.
- [34] Zhao B T, Wang S L, Yu Q T, Wang Q, Wang M, Ni T, Ruan L M, Zeng W. *J. Power Sources*, **2021**, 504: 230076.
- [35] Huang X, Tang J Y, Luo B, Knibbe R, Lin T E, Hu H, Rana M, Hu Y X, Zhu X B, Gu Q F, Wang D, Wang L Z. *Adv. Energy Mater.*, **2019**, 9(32): 1901872.
- [36] Sanchez-Perez C, Knapp C E, Colman R H, Sotelo-Vazquez C, Oilunkaniemi R, Laitinen R S, Carmalt C J. *RSC Adv.*, **2018**, 8(40): 22552.
- [37] Zheng R T, Yu H X, Zhang X K, Ding Y, Xia M T, Cao K Z, Shu J, Vlad A, Su B L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(34): 18430.
- [38] Juran T R, Smeu M. *J. Power Sources*, **2019**, 436: 226813.
- [39] Qi F Y, Shao L Y, Lu X Y, Liu G P, Shi X Y, Sun Z P. *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, 605: 154653.
- [40] Azadmanjiri J, Děkanovský L, Wei S Y, Li M, Sofer Z. *J. Energy Storage*, **2022**, 56: 105918.
- [41] Huang H J, Xiao D, Zhu Z H, Zhang C, Yang L, He H Y, You J, Jiang Q G, Xu X T, Yamauchi Y. *Chem. Sci.*, **2023**, 14(36): 9854.
- [42] Qin J L, Huang H J, Zhang J, Zhu F Y, Luo L, Zhang C, Yang L, Jiang Q G, He H Y. *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(6): 2848.
- [43] Feng W L, Luo H, Zeng S F, Chen C, Deng L W, Tan Y Q, Zhou X S, Peng S M, Zhang H B. *Mater. Chem. Front.*, **2018**, 2(12): 2320.
- [44] Wen C, Li X, Zhang R, Xu C, You W, Liu Z, Zhao B, Che R. *ACS Nano*, **2021**, 16: 1150.
- [45] Liang L Y, Han G J, Li Y, Zhao B, Zhou B, Feng Y Z, Ma J M, Wang Y M, Zhang R, Liu C T. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(28): 25399.
- [46] Bat-Erdene M, Batmunkh M, Sainbileg B, Hayashi M, Bati A S R, Qin J D, Zhao H J, Zhong Y L, Shapter J G. *Small*, **2021**, 17(38): 2102218.
- [47] Kong A Q, Peng M, Gu H Z, Zhao S C, Lv Y, Liu M H, Sun Y W, Dai S D, Fu Y, Zhang J L, Li W. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 426: 131234.
- [48] Liu A M, Liang X Y, Gao M F, Ren X F, Gao L G, Yang Y N, Zhu H D, Li G X, Ma T L. *ChemCatChem*, **2022**, 14(7): e202101775.
- [49] Sharma K, Hasija V, Patial S, Singh P, Nguyen V-H, Nadda A K, Thakur S, Nguyen-Tri P, Nguyen C C, Kim S Y, Le Q V, Raizada P. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2023**, 48(17): 6560.
- [50] Venkateswarlu S, Vallem S, Umer M, Jyothi N V V, Giridhar Babu A, Govindaraju S, Son Y, Kim M J, Yoon M. *J. Energy Chem.*, **2023**, 86: 409.
- [51] Zhang F, Qian Y, Jin Z, Fei Z, Zhang J, Mao H, Kang D J, Pang H. *J. Energy Storage*, **2023**, 72: 108213.
- [52] Xiao P, Zhu G, Shang X, Hu B, Zhang B, Tang Z, Yang J, Liu J. *J. Electroanal. Chem.*, **2022**, 916: 116382.
- [53] Zhang H, Li Z, Hou Z, Mei H, Feng Y, Xu B, Sun D. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 425: 130602.
- [54] Gallo A B, Simões-Moreira J R, Costa H K M, Santos M M, Moutinho dos Santos E. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **2016**, 65: 800.
- [55] Hannan M A, Hoque M M, Mohamed A, Ayob A. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **2017**, 69: 771.
- [56] Zhao C Z, Duan H, Huang J Q, Zhang J, Zhang Q, Guo Y G, Wan L J. *Sci. China Chem.*, **2019**, 62(10): 1286.
- [57] Yang C Z, Huang H J, He H Y, Yang L, Jiang Q G, Li W H. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 435: 213806.
- [58] Wang T, He J, Cheng X-B, Zhu J, Lu B, Wu Y. *ACS Energy Lett.*, **2022**, 8: 116.
- [59] Zhao H, Deng N, Yan J, Kang W, Ju J, Ruan Y, Wang X, Zhuang X, Li Q, Cheng B. *Chem. Eng. J.*, **2018**, 347: 343.
- [60] Ryou M H, Lee Y M, Lee Y J, Winter M, Bieker P. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25(6): 834.
- [61] Balach J, Linnemann J, Jaumann T, Giebler L. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(46): 23903.
- [62] Fang R, Zhao S, Sun Z, Wang D W, Cheng H M, Li F. *Adv. Mater.*, **2017**, 29: 1606823.
- [63] Jiao L, Zhang C, Geng C N, Wu S C, Li H, Lv W, Tao Y, Chen Z J, Zhou G M, Li J, Ling G W, Wan Y, Yang Q H. *Adv. Energy Mater.*, **2019**, 9(19): 1900219.
- [64] Li K L, Li J P, Zhu Q Z, Xu B. *Small Meth.*, **2022**, 6(4): 2101537.
- [65] Murali G, Rawal J, Modigunta J K R, Park Y H, Lee J H, Lee S Y, Park S J, In I. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **2021**, 5(22): 5672.
- [66] Jiang Q, Kurra N, Alhabeb M, Gogotsi Y, Alshareef H N. *Adv. Energy Mater.*, **2018**, 8(13): 1703043.
- [67] Chavan R A, Kamble G P, Dhavale S B, Rasal A S, Kolekar S S, Chang J Y, Ghule A V. *Energy Fuels*, **2023**, 37(6): 4658.
- [68] Mustafa H, Rasheed A, Ajmal S, Sarwar N, Falak U, Lee S G, Sattar A. *Energy Fuels*, **2023**, 37(3): 2410.
- [69] Meng W, Zhou J J, Wang G J, Qin J L, Yang L, Huang H J, Zhao Y X, He H Y. *J. Energy Storage*, **2022**, 56: 106105.

- [70] Li H, Liu Y Q, Lin S, Li H, Wu Z Q, Zhu L L, Li C D, Wang X, Zhu X B, Sun Y P. *J. Power Sources*, **2021**, 497: 229882.
- [71] Shi T Z, Feng Y L, Peng T, Yuan B G. *Electrochim. Acta*, **2021**, 381: 138245.
- [72] Kumar S, Samolia M, Dhillip Kumar T J. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, 1(3): 1328.
- [73] Masjedi-Arani M, Salavati-Niasari M. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2017**, 42(17): 12420.
- [74] Wang S, Gao M X, Xian K C, Li Z L, Shen Y, Yao Z H, Liu Y F, Pan H G. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2020**, 3(4): 3928.
- [75] Fan X L, Xiao X Z, Shao J, Zhang L T, Li S Q, Ge H W, Wang Q D, Chen L X. *Nano Energy*, **2013**, 2(5): 995.
- [76] Xiong R J, Sang G, Yan X Y, Zhang G H, Ye X Q, Jiang C L, Luo L Z. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2012**, 37(13): 10222.
- [77] Yuan Z L, Fan Y P, Chen Y M, Liu X Y, Liu B Z, Han S M. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2020**, 45(41): 21666.
- [78] Yuan Z L, Zhang D F, Fan G X, Chen Y M, Fan Y P, Liu B Z. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2021**, 4(3): 2820.
- [79] Yuan Z L, Zhang D F, Fan G X, Chen Y M, Fan Y P, Liu B Z. *Renew. Energy*, **2022**, 188: 778.
- [80] Bhargava Reddy M S, Kailasa S, Marupalli B C G, Sadasivuni K K, Aich S. *ACS Sens.*, **2022**, 7(8): 2132.
- [81] Peng B, Huang X L. *Front. Chem.*, **2022**, 10: 1037732.
- [82] Wang Y T, Wang Y H, Kuai Y B, Jian M. *Small*, **2024**, 20(2): 2305250.
- [83] Li Z H, Cui X S, Jia L F, Zeng W, Zhou Q. *Diam. Relat. Mater.*, **2023**, 139: 110375.
- [84] Shuvo S N, Ulloa Gomez A M, Mishra A, Chen W Y, Dongare A M, Stanciu L A. *ACS Sens.*, **2020**, 5(9): 2915.
- [85] Wu M, An Y P, Yang R, Tao Z H, Xia Q X, Hu Q K, Li M, Chen K, Zhang Z Y, Huang Q, Ma S H, Zhou A G. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2021**, 4(6): 6257.
- [86] Chang Y W, Chen M Y, Fu Z J, Lu R F, Gao Y X, Chen F J, Li H, Frans de Rooij N, Lee Y K, Wang Y, Zhou G F. *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(13): 6966.
- [87] Ahmed B, Ghazaly A E, Rosen J. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(47): 2000894.
- [88] Zhang N Q, Ye C L, Yan H, Li L C, He H, Wang D S, Li Y D. *Nano Res.*, **2020**, 13(12): 3165.
- [89] Zybert M. *Catalysts*, **2023**, 13(3): 607.
- [90] Gouveia J D, Morales-García Á, Viñes F, Gomes J R B, Illas F. *ACS Catal.*, **2020**, 10(9): 5049.
- [91] Li L X, Sun W J, Zhang H Y, Wei J L, Wang S X, He J H, Li N J, Xu Q F, Chen D Y, Li H, Lu J M. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9: 21771.