

二维纳米材料 MXenes 及其 复合物在电催化领域中的 应用研究进展

Research progress in application of two-dimensional nanomaterials MXenes and its composites in electrocatalysis field

王佳佳¹, 喻兰兰¹, 胡霞^{1,2}, 刘宝军^{1,2*}

(1 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 2 贵州喀斯特
环境生态系统教育部野外科学观测研究站, 贵阳 550025)

WANG Jiajia¹, YU Lanlan¹, HU Xia^{1,2}, LIU Baojun^{1,2*}

(1 College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou
University, Guiyang 550025, China; 2 Guizhou Karst Environmental
Ecosystems Observation and Research Station (Ministry
of Education), Guiyang 550025, China)

摘要: MXenes 作为一种新兴的二维层状过渡金属碳化物、氮化物和碳氮化合物, 近年来被广泛应用于物理、化学、材料科学和纳米技术领域当中。MXenes 制备过程中会不可避免地出现缺陷和—O, —OH, —F 官能团, 同时具备高的电导率和大的比表面积, 使得 MXenes 具有良好的电子转移速率, 可作为一种优良的电化学催化剂。本文综述了 MXenes 在电催化领域的研究进展, 介绍了 MXenes 多种合成方法、不同掺杂类型的发展现状, 重点讨论了其在电催化产氢、产氧、氧气还原、CO₂ 还原以及氮气还原过程中的应用及机理研究, 并指出目前 MXenes 制备方法应朝着环境友好、形貌可控、难以氧化和高的可调节性方向发展, 以便应用于不同的电催化反应中。

关键词: MXenes; 二维材料; 机理; 电催化应用

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.001060

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2022)01-0043-13

Abstract: MXenes, as a new 2D transition metal carbides/nitrides/carbonitrides, have wide potential application in physics, chemistry, material science and nanotechnology fields. Since MXenes inevitably possess defects and —O, —OH, —F terminal groups during the preparation, behaving high conductivity and large surface area, MXenes have a good electron transfer rate and can be used as an excellent electrochemical catalyst. In this review, the various synthesis methods and development of different doping types of MXenes were introduced. The application and mechanism of MXenes in electrocatalytic hydrogen production, oxygen production, oxygen reduction, CO₂ reduction and nitrogen reduction processes were mainly discussed. It was pointed out that the preparation methods of MXenes should possess the characteristics of environmental friendliness, morphology controllability, the inoxidizability and high adjustability, meanwhile, different types of MXenes should be applied to different electrocatalytic reactions.

Key words: MXenes; 2D material; mechanism; electrocatalytic application

能源消耗量大、环境污染严重以及生态系统破坏等问题逐渐成为社会、经济和自然发展的巨大障碍, 严重阻碍可持续性经济的发展^[1]。因此, 人们迫切地需要寻找一些方法缓解快速的经济发展所带来的负面效

应。电化学方法是一种既可以产生新能源又能降解污染物的手段, 具有反应条件温和、环境友好以及所需电压较低的特点, 是一种非常有前景的持久性有机污染物处理技术^[2]。电化学技术通过高效的电子

作为反应剂,将电能转化为化学能,使目标反应物在电化学反应器中发生氧化还原反应。目前电化学技术主要应用在电解工业、环境保护、化学电源、金属防腐等方面,甚至在医学上也有一定应用。大量的研究为电化学在各个领域的应用提供了实践基础,但是目前影响电化学反应的关键因素仍然是电化学催化剂的类型。

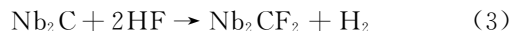
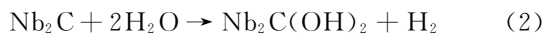
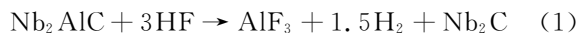
二维(2D)超薄纳米材料因其独特的微观结构、良好的层状结构和机械灵活性,可将电子限制在片层结构间,拥有比其他材料更引人注目的电学性能^[3]。2D过渡金属碳化物、氮化物和碳氮化合物(MXenes)是一种新兴的二维层状纳米材料^[4]。2011年Yury小组制备出 $Ti_3C_2T_x$ 层状纳米片以来,二维层状MXenes材料引起了科研界的广泛关注^[5]。MXenes结构式可以表示为 $M_{n+1}X_nT_x$,其中 M 代表过渡金属元素(如Sc, Nb, V, Mo, Tc, Ru等), X 代表碳或氮, T 代表材料表面的官能团(如:—OH, —O, —F), n 为原子数, x 为材料表面官能团个数,通常为整数^[6]。MXenes前驱体为块状的MAX,结构式可以表示为 $M_{n+1}AX_n$,大多数情况下“ A ”代表铝层,由于中间层与 M 层和 X 层的键强比较弱,因此可以使用HF选择性地刻蚀 A 层获得层状MXenes,增大材料的比表面积^[5]。

MXenes因电导率高、活性位点多、比表面积大以及亲水性高等特点成为了一种理想的电化学催化剂。在电化学领域中的应用包括储能^[7-9]、电磁干扰屏蔽^[10]、透明导体^[11]、等离子体^[12]以及光电效应^[13-14]等。调节MXenes材料中的过渡金属种类、不同终端基以及掺杂类型等可以使它在电化学反应中发挥出最优的性能。目前电催化还原氮气(nitrogen reduction reaction, NRR)合成氨的法拉第效率大多维持在10%~20%,但Guo等^[15]通过在MXenes纳米片上负载氧化物颗粒,使氮气还原的法拉第效率高达25.44%,为NRR过程提供大量可供选择的材料。此外,MXenes还具有较好的储能效果,Gao等^[16]制备的钒掺杂 $Ti_3C_2T_x$ MXenes用于超级电容器时容量达到 $365.9\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,并维持极高的稳定性,有望成为酸性溶液中最有前途的超级电容器材料。此外,Li等^[17]将在 $Ti_3C_2T_x$ 上形成Fe-N-C活性位点的复合催化剂用于锌-空气电池,展现了比商用催化剂更好的储能效果。本文主要概述了MXenes的合成方法、MXenes及其复合物的类型以及在电催化领域中的应用,希望可以帮助相关研究人员深入了解MXenes材料。

1 MXenes的合成方法

目前MXenes常用的合成方法主要有两种,一种

是自上而下的刻蚀法,另一种是自下而上的化学气相沉积法(CVD)^[18]。刻蚀法包括HF刻蚀、LiF+HCl刻蚀、电化学刻蚀、路易斯酸熔融盐刻蚀等。以HF刻蚀为例,MAX在刻蚀过程中,Al层与HF反应形成 AlF_3 和气态氢,导致Al层剥落,表面过渡金属与水或氟离子自发反应,形成—O,—OH或—F表面终端基^[19]。以 Nb_2C 为例,HF刻蚀的主要反应方程式如式(1)~(3)所示。



HF刻蚀形成的小孔缺陷使Ti原子暴露在空气中,加速MXenes氧化形成金属氧化物,降低材料的导电性。LiF+HCl刻蚀会增加具有亲水性的一OH,减少Ti原子在空气中的暴露,提高材料稳定性,同时由于Li离子的嵌入,导致MXenes层间距增大,薄片面积增加,产生更多的活性位点。HF和LiF+HCl刻蚀时间过短会导致刻蚀不完全,块状前驱体依然存在,刻蚀时间过长会使已经形成的MXenes腐蚀成孔遭到损坏。目前许多研究都在致力于减少强腐蚀性含氟试剂的使用。Yang等^[20]在特定电压范围内,用电化学腐蚀 Ti_3AlC_2 阳极的方法制备了 $Ti_3C_2T_x$ 纳米片,以 NH_4Cl 为电解质, Cl^- 快速腐蚀Al层,打开Ti—Al键形成Cl—Al键,在较短时间内完成了 $Ti_3C_2T_x$ 的制备。该过程不需要危险的含氟试剂与苛刻的刻蚀条件,所制备材料的形貌和性能也比HF和LiF+HCl刻蚀的效果好。另外,也有研究人员使用路易斯酸熔融盐作为刻蚀剂,这种方法既不需要含氟试剂,也不需要外加电压,并能通过不同的刻蚀试剂控制材料终端基的类型以满足不同的电化学性能需求。如图1所示,Li等^[21]用路易斯酸刻蚀A层较难剥离的MAX,将MXenes终端基调节为 Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 等官能团,这种刻蚀方法扩大了前驱体的类型,并且官能团种类的增多丰富了MXenes材料,为探索MXenes更多的应用提供了可能。随后Kamysbayev等^[22]使用同样方法用 $CdCl_2$ 熔融盐刻蚀获得了 $Ti_3C_2Cl_2$, Ti_2CCl_2 和 Nb_2CCl_2 , Cl^- 官能团调节了材料的表面化学结构和性能,并且证实了 Nb_2C 的超导性与其表面基团的种类密切相关。

自上而下的化学刻蚀操作简单,对设备要求较低,常压条件下就可以进行。但是获得的MXenes横向尺寸相对较小,存在严重的结构缺陷,难以精准预测和调控MXenes性能,并且容易造成纳米片自堆积,分层较差,后期要用二甲亚砜(DMSO)等有机试剂获得单层或少层的MXenes,才能展现出较好的超导电性,因此

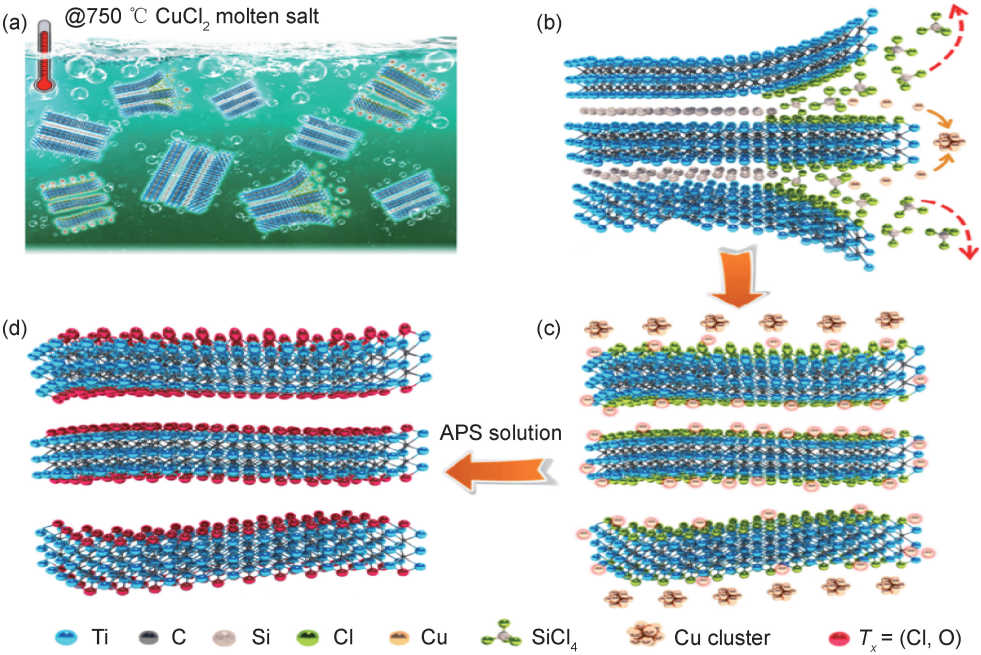


图 1 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 制备过程示意图^[21]

(a) 将 Ti_3SiC_2 MAX 相浸入 750 °C 的氯化铜路易斯熔盐中; (b), (c) Ti_3SiC_2 和 CuCl_2 之间发生反应形成 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene;
(d) MS- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 在过硫酸铵溶液中进行进一步洗涤

Fig. 1 Schematic diagrams of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene preparation^[21]

(a) Ti_3SiC_2 MAX phase is immersed in CuCl_2 Lewis molten salt at 750 °C; (b), (c) reaction between Ti_3SiC_2 and CuCl_2 results in the formation of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene; (d) MS- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene is obtained after further washing in ammonium persulfate (APS) solution

许多研究人员选用自下而上的 CVD 方法制备单层 MXenes。CVD 法是将两种或两种以上的气态原料导入一个反应室内发生化学反应,形成一种新材料沉积到晶片表面。Xu 等^[23]用化学气相沉积法制备了横向尺寸为 10 μm ,晶体厚度约为 3 nm 的超薄 Mo_2C 纳米片。采用此方法制备的 MXenes 结晶度高、不存在缺陷和无序现象。但是 CVD 设备成本高、使用过程控制因素较多,很难实现二维材料的大批量生产。目前不管是自上而下还是自下而上的制备方法,都存在一些难题,并会对环境产生一定程度的危害,因此探索一种环境友好、操作简单、可用于大规模生产 MXenes 的方法是研究人员努力的方向。

2 MXenes 及其复合物材料

2.1 MXenes

MXenes 的类型包含单过渡金属碳氮化合物和双过渡金属碳氮化合物。目前使用广泛的是单过渡金属碳化物,例如, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Nb_2CT_x , V_2CT_x 等,其形貌和性能已经被科研人员熟知,在许多方面的应用亦非常成熟。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与石墨烯一样有望成为使用广泛的电催化剂,而 Nb_2CT_x 和 V_2CT_x 在锂离子电池、金属空

气电池以及超级电容器等储能领域中展现出较好的应用前景。目前为了进一步提高其电催化活性,大部分过渡金属碳化物使用时会以掺杂、制备缺陷以及形成异质结的形式存在。其次是单过渡金属氮化物,已经合成的氮化物主要是以 Ti 基 MXenes 为主的 Ti_2NT_x ^[24] 和 $\text{Ti}_4\text{N}_3\text{T}_x$ ^[25]。制备方法与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 相同,通过刻蚀前驱体中的 Al 层得到层状 MXenes 纳米催化材料。研究表明,氮化物具备比碳化物更高的电导率和水媒介稳定性^[24],显示出更好的电解水析氢 (hydrogen evolution reaction, HER) 特性,并且在超级电容器中也具备更好的储能效果^[26]。但是,目前关于氮化物 MXenes 的研究仍然非常少,其电化学特性尚待探索。除此之外,过渡金属碳氮化合物也具备许多优良的电化学性能,但是人们对过渡金属碳氮化合物的关注并不多,主要停留在理论计算方面。以 Ti_3CNT_x ^[27-28] 为例,科研人员通过计算研究了 Na^+ 在 Ti_3CNT_x 单层上的吸附扩散行为,重点关注 MXenes 官能团对吸附、扩散和储存特性的影响,证实了它可以作为一种非常有前景的钠离子电池和锂离子电池阳极材料。双过渡金属碳氮化合物的制备方法与单过渡金属一样,大部分是从前驱体中刻蚀剥离获得,前驱体的类型有 $\text{Mo}_2\text{ScAlC}_2$, $\text{Cr}_2\text{TiAlC}_2$, $(\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_3\text{AlC}_2$, $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$, $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{AlC}_3$ 等,刻蚀掉键能较弱的中间

层,获得双过渡金属碳氮化合物。不同类型的过渡金属倾向于朝着形成能较低的平面有序排列,最后形成的 MXenes 中两种金属具有一定的协同效应,可以提高电导率和电化学性能。Hantanasirisakul 等^[29]对 Ti_3CNT_x 的光电性能进行了研究测试,由于刻蚀过程中嵌入剂的引入降低了 MXenes 的电导率,除去嵌入剂之后, MXenes 材料显示出固有的金属行为, Ti_3CNT_x 电导率对嵌入剂的依赖性为创建具有可调节电子性能的过渡金属碳氮化合物提供了方法。尽管自 MXenes 材料制备成功以来引起了科研界的广泛关注,但是现阶段 MXenes 的研究大部分偏向于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$,有关其他过渡金属碳化物、氮化物以及碳氮化合物的研究相对较少,人们对其电化学性能的认识还不够全面。此外,大量其他类别的 MXenes 也尚待研究人员开发,因而,该方向具有相当大的提升空间。

2.2 MXenes 掺杂贵金属单原子

贵金属作为电极材料用于电催化的效果显著,但是价格昂贵,难以做到批量生产,目前许多科研人员通过制备单原子催化剂来减少贵金属的使用。Kan 等^[30]以 Nb_2CT_2 MXenes 为基底,掺入 Pt/Pd 原子,贵金属利用率可以达到 100%,提高了 MXenes 在氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)和产氧反应(oxygen evolution reaction, OER)中的催化性能。由于金属原子占据了 MXenes 刻蚀过程中形成的缺陷位,与缺陷位点周围的 C 形成强的 Pt—C 键,具有较强的电催化效果。增加催化剂的单原子负载量,有助于提高材料的电催化性能,因此在 MXenes 材料上形成单原子催化剂时,应尽可能多地在 MXenes 材料表面形成缺陷位点,提高负载量的同时提升催化性能,但是目前以 MXenes 为基底的单原子负载量是非常低的,因此提高负载量是研究人员持续关注的一个问题。MXenes 作为单原子基底时主要用作增强电化学性能的辅助材料,转移路径是电荷从过渡金属转移到终端基,再由终端基转移到贵金属上,由贵金属作为催化活性位点促进电子与反应物发生氧化还原反应,因此 MXenes 掺杂贵金属形成的单原子催化剂被认为是酸性介质中理想的电催化还原剂。Zhao 等^[31]将在 MXenes 纳米片上负载的 Pt 单原子催化剂用于二氧化碳还原,该催化剂表现出高的催化效率和产物选择性,图 2 显示了单个 Pt 原子是如何成功锚定在纳米片上,作为一种通用的单原子制备方法,适用于多种负载单原子催化剂的制备。同时,以 MXenes 为基底形成的非贵金属单原子催化剂也同样具备良好的电催化性能。Cheng 等^[32]制备了 Mo 单原子掺杂终端基为 O 的 Ti_2NO_2 MXenes,研究表明 Mo 与 Ti_2NO_2 的结合

强度较高,Mo/ Ti_2NO_2 表面催化 NRR 的过电位低至 0.16 V,显示出较好的 NRR 催化活性。由于单个金属位点的电子状态对催化活性起着至关重要的作用,因此设计特定反应途径的单原子催化剂时,应密切关注金属原子周围的环境^[33]。

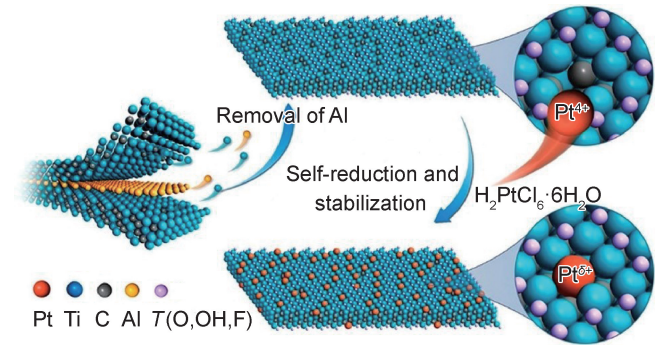


图 2 Pt/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 自还原稳定过程图^[31]

Fig. 2 Illustration of the self-reduction-stabilization process of Pt/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ^[31]

2.3 MXenes 引入非金属杂原子

引入非金属元素(B, C, N, P, S 等)可以提高 MXenes 的比表面积,有效避免 MXenes 纳米片的自堆积,同时提高复合材料的导电性、电子转移效率以及循环稳定性。目前大量的研究证实,杂原子(如 B, N, S, O)掺杂或修饰的碳材料是提高催化活性和选择性的有效方法,但是杂原子掺杂的 MXenes 只有少部分用作催化氧化还原反应。Le 等^[34]通过氨热处理方法制备了一种 N 掺杂的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片,用于提高电催化析氢反应。由于氮掺杂的协同效应提高了催化剂的活性和导电性,显示出比纯的 MXenes 更好的 HER 性能和稳定性,其中在 600 °C 下煅烧所制备的 N- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x@600$ 具有最低的过电势和最长的耐久性,显示出最优的 HER 催化效果。而且通过优化制备条件,适当调节氮掺杂的量可以更进一步提高材料的催化性能。除此之外,磷(P)也是掺杂时常用的非金属元素之一,其可以提高材料的电导率,并增加活性位点的暴露,展现出显著的 HER 活性,为探索 MXenes 纳米杂化物新的分支提供了思路。Tang 等^[35]通过简单的磷化过程制备了磷掺杂的 Mo_2CT_x 纳米片,与纯的 Mo_2CT_x 相比,磷化后 Mo_2CT_x 电催化 HER 活性得到了显著提高,电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时所需的过电势降低了 114 mV。研究显示,电催化 HER 活性的增强是由于 P 的掺入扩大了层间距,并引入了更多的催化活性位点,为 2D MXenes 材料性能的调节提供了一条途径。同时,由于 MXenes 材料具有较好的力学性能、柔韧性以及热稳定性,而且其层状结构有利于能

量转换和存储活性的提高,因此也被广泛应用于储能领域中。Zhang 等^[36]使用红磷辅助球磨法制备了多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米点复合材料,由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 O 端基与 P 发生强烈的化学作用,而驱动纳米点以及 Ti—O—P 键的形成。所制备的 $\text{P}@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合材料在电流密度为 $260 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时有较好的钠容量 ($600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),同时在 150 次循环下具有良好的循环稳定性。目前最常用的杂原子仍然是 N 元素,其制备方法成熟且应用广泛。Liu 等^[37]通过水热法制备了氮含量为 4.5% (原子分数) 的 N 掺杂 Nb_2CT_x 复合材料用于能量储存, N 的掺入提高了 MXenes 薄片的电化学性能,电量为 0.2 C 时的可逆容量达到 $360 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,比纯的 Nb_2CT_x ($190 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 高得多,同时循环使用 1500 周次后仍然具有较好的循环稳定性。研究表明,杂原子掺杂 MXenes 可以明显提高存储容量,具有良好的储能应用前景。

2.4 MXenes 形成异质结

近年来, MXenes 与碳材料耦合形成的异质结引起了人们的关注。其不仅可以防止 MXenes 纳米片的自堆积,同时也为离子传输建立开放通道,具有比纯的 MXenes 更高的电催化活性。Zhou 等^[38]通过理论计算设计出单层 MXenes 支撑的 N 掺杂石墨烯二维异质结构,单层 V_2C 和 Mo_2C 杂化石墨片具有显著的 ORR 和 HER 催化活性, ORR 过电位低至 0.36 V, 动能势垒仅为 0.2 eV。这是由于强电子耦合使 MXenes 与石墨片之间产生了明显的电子转移,石墨烯的能带分布发生变化,进而提高了电催化性能。除了石墨烯之外,研究人员还通过实验将 MXenes 与 CNTs 进行组合获得多孔结构。Xie 等^[39]使用简单的自组装方法制备了多孔 $\text{MXenes}@\text{CNTs}$ 复合材料,通过静电吸引在带负电荷的二维 MXenes 纳米片和带正电荷的 CNTs 之间形成异质结,产生了清晰的多孔结构,便于离子迁移到电极。这种功能性的 MXenes 电极具备高容量、高倍率性能和循环稳定性,将制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x@\text{CNTs}$ 多孔膜用作钠离子存储独立电极时,电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量可达 $421 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

MXenes 的二维特性允许它们与多种二维材料以精确选择的顺序组合,形成范德华异质结,与 2D TMD (MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , NbS_2 等) 形成的非均相催化剂通过范德华力连接起来,它们之间具有紧密的晶格匹配关系。MXenes 的导电性不仅能够提供一个具有大量内部电子传输通道的导电框架,而且能够增加催化活性位点,有效促进催化反应的进行。其中 MoS_2 具备良好的氢吸附吉布斯自由能,因此被广泛用作 HER 反应的电催化剂。但是 MoS_2 导电性很差,所以与导

电性好的材料耦合才能提升导电性能。Huang 等^[40]通过水热法在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片上垂直生长 MoS_2 , 用于电催化析氢反应。由于开放的层状结构和强大的界面耦合作用, $\text{MoS}_2@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 异质结在 HER 活性方面实现了较大的提高, $\text{MoS}_2@\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在 400 mV 过电势下的催化电流密度是 MoS_2 纳米片的 6.2 倍。由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 MoS_2 独特的二维结构特性,可以用在多种催化反应中。Xu 等^[41]将组装在导电 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene ($1\text{T-MoS}_2@\text{Ti}_3\text{C}_2$) 上的 1T- MoS_2 纳米点作为高选择性的电化学固氮催化剂,析氢电位为 -0.3 V 时, NH_3 产率为 $30.33 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$, 法拉第效率为 10.94%, 并且在回收实验中显示出稳定性和耐久性,其出色的 NRR 活性主要归因于 1T- MoS_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 之间的协同作用, 1T- $\text{MoS}_2@\text{Ti}_3\text{C}_2$ 产氨的高效能扩大了 MXenes 基纳米催化材料的使用范围,也为 N_2 还原产氨提供了更多可供选择的催化剂。

此外, MXenes 还形成许多其他类型的异质结构, 比如 $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ^[42], $\text{Ti}_3\text{C}_2@\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[43], $\beta\text{-FeOOH}@\text{Ti}_3\text{C}_2$ ^[44], $\text{FeNi-LDH}@\text{Ti}_3\text{C}_2$ ^[45], $\text{MOF}@\text{Ti}_3\text{C}_2$ ^[46], $\text{Ag}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}@\text{Ti}_3\text{C}_2$ ^[47], $\text{PVA}@\text{MXenes}$ ^[48], $\text{Nanofibers}@\text{MXenes}$ ^[49] 以及 $\text{Ti}_3\text{C}_2@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[50], $\text{CeO}_2@\text{Ti}_3\text{C}_2$ ^[51], $\text{TiO}_2@\text{Ti}_3\text{C}_2$ ^[52] 等与过渡金属氧化物形成的异质结, 二者之间的协同作用使异质结发挥出比纯 MXenes 更好的电化学性能。由于 Mn_3O_4 低的电导率和溶解度, 以及高的内聚力限制了其作为电极材料的使用, 而 MXenes 具有良好的金属导电性和亲水性, 二者可以协同发挥出更好的电催化效果。Xue 等^[53]报道了负载有 Mn_3O_4 纳米颗粒的层状 Ti_3C_2 MXenes 纳米片 ($\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{MXenes}$), 其显示出优异的四电子氧还原性能, MXenes 通过抑制颗粒聚集和增加电子转移速率, 极大地改善了 Mn_3O_4 纳米颗粒的导电性和亲水性, 显著提高复合材料的稳定性, 而且暴露的末端金属位点 (Ti) 比碳材料中的末端位点有更强的氧化还原反应能力。 $\text{Mn}_3\text{O}_4@\text{MXenes}$ 在碱性溶液中的起始电势 (0.89 V) 与 Pt/C 催化剂相同, 复合材料在 40 h 内显示出高的稳定性, 电流下降不超过 40%。Wang 等^[54]通过超声制备了一种新的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ti}_3\text{C}_2$ MXenes 纳米杂化体, Fe_3O_4 纳米粒子可以均匀覆盖 Ti_3C_2 纳米片, Fe_3O_4 与 Ti_3C_2 的质量比为 5:2, 复合材料具有较长的循环使用寿命和稳定性。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ti}_3\text{C}_2$ 用作锂离子电池阳极时, 电量为 1 C、循环 1000 次的可逆容量为 $747.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 5 C 时循环 800 次的可逆容量为 $278.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。MXenes 材料形成的异质结在电化学领域应用较广, 但是也面临 MXenes 易氧化的不足, 通过选择性地掺杂形成异质结保护 MXenes 不

被氧化,同时发挥出更好的催化性能是当前不断探索的目标。自 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 制备成功之后,基于 MXenes 的复合物在电化学领域发挥着重要的作用,并且有望成为普遍使用的电催化材料。

3 MXenes 及其复合物在电催化领域的应用

MXenes 材料具有独特的导电性、亲水性、稳定性以及磁性等。图 3 为 MXenes 的特性及应用图,可知其已应用在拓扑、催化、能量储存等方面,在电催化应用中作为电化学催化剂加快反应进行,比如产氢反应^[55]、产氧反应^[56]、氧气还原^[57]、 CO_2 还原(carbon reduction reaction, CRR)^[58]、氮气还原^[59]等。

3.1 MXenes 及其复合物的 HER 性能

氢气(H_2)是一种零排放、高能量密度的化石能源替代品,作为主要的工业原料在石油化工、电子工业、冶金工业和食品加工等方面有着广泛的应用,同时也是许多清洁能源技术的基础。目前工业上的产氢方式主要是通过化石燃料和工业副产物制氢,会产生大量对环境有害的污染物,且对化石燃料的依赖较强,与可持续发展理念相背离。

电催化是一种清洁的产氢方式,催化剂是影响其反

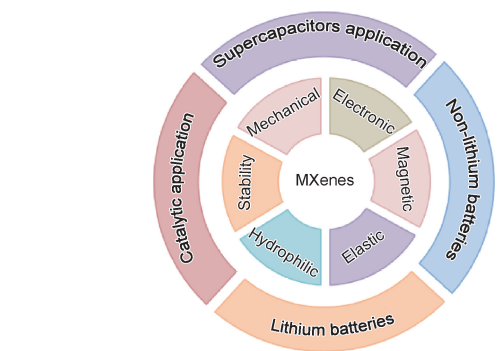


图 3 MXenes 的特性及各种应用

Fig. 3 Properties and variety of application for MXenes

应的重要因素。MXenes 作为一种高导电、高活性的非贵金属催化剂,被广泛用于 HER 反应中。为探索更有利的 HER 反应催化剂,Gao 等^[55]通过密度泛函理论(DFT)计算出不同 MXenes 用于 HER 的吉布斯自由能,反应活性位点主要是氧端基,可以促进氢的释放,使交换电流显著增加。图 4(a)中展示了不同 MXenes 的吉布斯自由能,当 Ti_2CO_2 的 H 覆盖率 θ 达到 4/8 时,吉布斯自由能近乎 0。因此可以通过将无贵金属催化剂表面终端基调节为氧,进一步促进 HER 反应的发生。

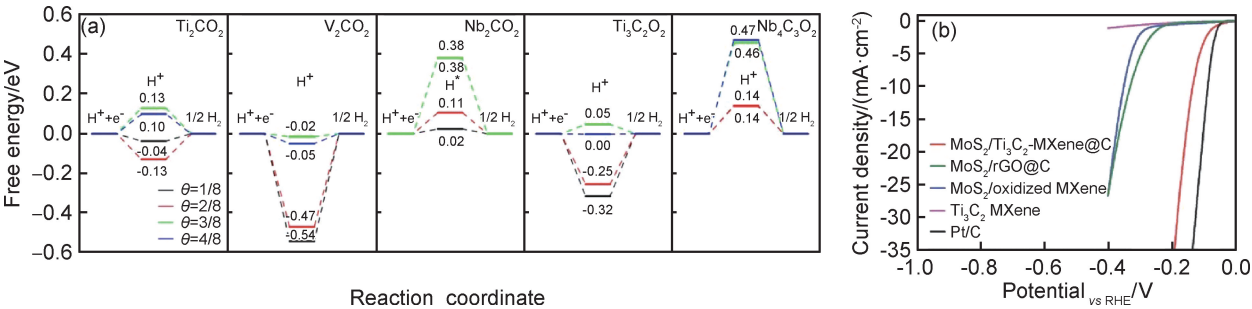


图 4 MXenes 材料的催化性能

(a) Ti_2CO_2 、 V_2CO_2 、 Nb_2CO_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{O}_2$ 在标准析氢条件下的吉布斯自由能^[55];

(b) 扫描速率为 10 mV/s 时催化剂在 0.5 mol/L H_2SO_4 电解液中的极化曲线^[60]

Fig. 4 Catalytic performance of MXenes materials

(a) Gibbs free energy of Ti_2CO_2 、 V_2CO_2 、 Nb_2CO_2 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ and $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{O}_2$ under standard hydrogen evolution conditions^[55];

(b) polarization curves of different catalysts in 0.5 mol/L H_2SO_4 electrolyte when the scanning rate is 10 mV/s^[60]

尽管理论计算可以推测反应路径和机理,但仍然需要实验结果与其吻合来提高可信度。Wu 等^[60]制备了电化学性能优良、界面耦合强度较高的 $\text{MoS}_2 @ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene@C}$ 材料。极化曲线表明(图 4(b)),所制备材料的开路电压仅为 -20 mV。当电压升高时阴极电流迅速上升,性能优于 Pt 电极。而且经过 2000 次循环后,极化曲线的变化可以忽略不计,长时间使用后仍能保持稳定性。 $\text{MoS}_2 @ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene@C}$ 电阻约为 1.28 Ω ,由于 MoS_2 和 Ti_3C_2 以及碳材料之间的

相互作用增强了材料导电性,有利于 HER 的进行。不仅如此, $\text{MoS}_2 @ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene@C}$ 还在酸性溶液中表现出了优良的活性和稳定性,是一种非常具有前途的非贵金属 HER 催化剂。由于具备导电性和亲水性,不仅纯的 MXenes 可以作为催化活性位点,而且与金属纳米点结合形成合金也可以作为催化活性位点用于 HER 中。Li 等^[61]在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上原位形成 Pt_3Ti 纳米颗粒,用作析氢反应的催化活性位点。同等电流密度下, $\text{Pt@Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的电压比相同 Pt 用量

的商业催化剂低 23 mV。当 Pt@Ti₃C₂T_x 过电位为 50 mV 和 70 mV 时,质量活性分别为商业 Pt 合金催化剂的 3.3 倍和 4.4 倍,比活性分别是商用催化剂的 10 倍和 13 倍。此外塔菲尔斜率也低于 Pt 合金,并在多次循环测试后该复合材料仍然保持一定的稳定性。这种方法合成的 Pt₃Ti@MXenes 催化剂可以避免因 MXenes 氧化腐蚀而失去的导电性,为探寻高催化活性以及稳定性的 MXenes 基电催化剂开辟新的道路。

3.2 MXenes 及其复合物的 ORR 和 OER 性能

目前工业上 H₂O₂ 的生产仍然严重依赖于蒽醌工艺。此工艺是由 Riedl 和 Pfeleiderer^[62]开发的,这种方法不仅需要昂贵的 Pd 基催化剂,而且面临着复杂的提取分离。因此,为满足工业需求,人们迫切需要寻找一种安全且能大量生产 H₂O₂ 的方法。电化学是一种清洁无毒、可调节的使用方法,其中 2e⁻ 途径 ORR 的发生能够有效生产 H₂O₂,有望成为蒽醌替代工艺,其中制备具有高选择性、高活性和高稳定性的催化剂是避免 4e⁻ 途径 ORR 发生的重要手段^[63]。

目前贵金属用于 ORR 的选择性最高,MXenes 可

以通过掺杂贵金属调节 ORR 性能。Zhang 等^[64]用密度泛函理论模拟了负载在 Ti₂CO₂ 单层氧空位上的 Pt 和 Pt₃Au 合金亚纳米团簇的 ORR 性能。结果表明,负载型 Pt₃Au 合金亚纳米团簇具有最佳的 ORR 活性,O2p 与 Au 和 Pt 的 5d 轨道之间适度的杂化是 ORR 活性提高的内在原因。此外,Zhang 等^[65]制备了 Pt@MXenes 材料,性能测试结果表明,贵金属负载在 MXenes 上会显示出良好的电化学氧还原活性(图 5)。这种低成本、高催化活性的 MXenes 基电催化剂将有望成为 ORR 的商用催化剂。由于自然界贵金属含量稀少,廉价的纯 MXenes 材料吸引了研究人员的眼光。Lin 等^[57]用 HF 刻蚀和四丙基氢氧化铵(TPAOH)分层的方法制备了厚度约为 0.5~2.0 nm 的超薄二维 MXense 纳米片。该材料具备较大的比表面积,有利于氧气的吸附。同时,通过 CV 曲线展示了超薄 SL 型 Ti₃C₂ 更正的氧还原电位和更强的氧还原能力,并且分层后的超薄纳米片具有更低的电阻和更快的电子转移速率,有助于 ORR 的进行。由于超薄 Ti₃C₂ MXenes 具备高电导率以及循环稳定性,因此可以通过调节纳米片的结构更好地服务于 ORR 的发生。

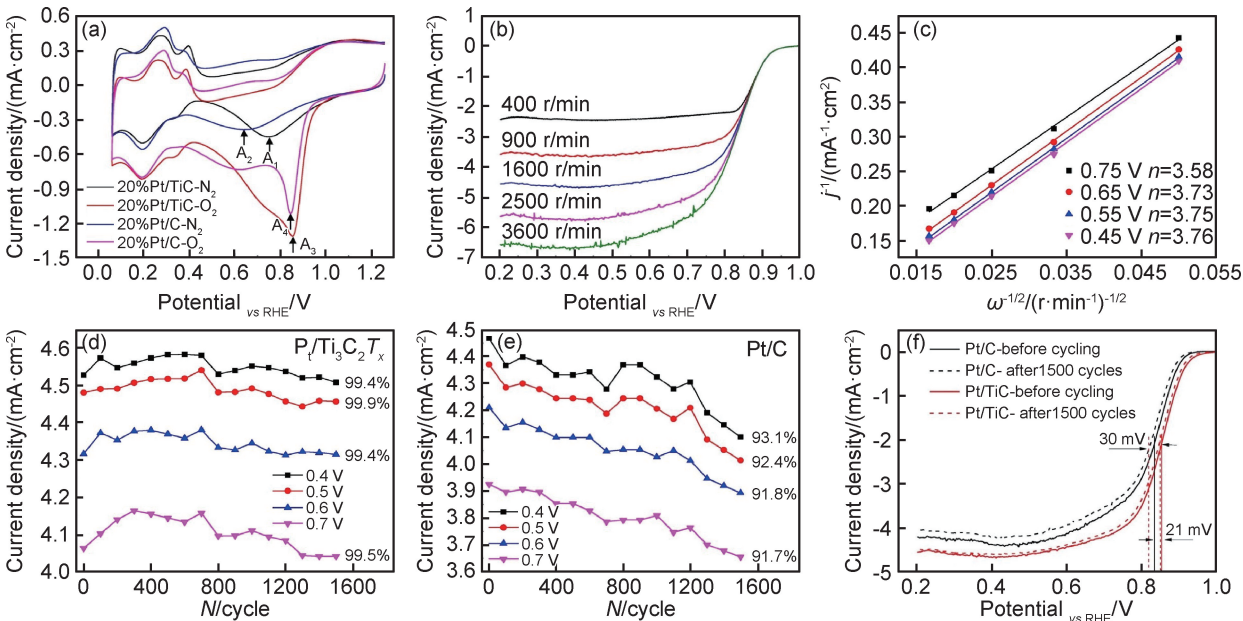


图 5 Pt@MXenes 的电化学 ORR 性能测试^[65]

(a)Pt/TiC 和 Pt/C 在 O₂ 和 N₂ 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中的 CV 曲线;(b)不同转速下的 LSV 曲线;(c)不同电位下的 K-L 曲线;
(d),(e)Pt/Ti₃C₂T_x 和 Pt/C 100 次循环后不同电位下的电流密度;(f)Pt/C 和 Pt/TiC 循环 1500 次后的 LSV 曲线对比

Fig. 5 Pt@MXenes ORR electrochemical test performance^[65]

(a)CV curves of Pt/TiC and Pt/C in the N₂ and O₂-saturated KOH(0.1 mol/L);(b)LSV-curves at various rotating speeds;
(c)K-L plots at different potentials;(d),(e)current density of Pt/Ti₃C₂T_x and Pt/C at different potentials after 100 cycles;
(f)comparison of LSV curves of Pt/C and Pt/TiC after 1500 cycles

氧气在冶炼工业、化学工业和医疗保健等方面都有广泛应用。工业上利用空气分离的方法大量制备氧气,这种方法原料来源广泛、成本低廉,但是制氧工艺复杂且设备要求高。由于产氧技术是许多可再生能源

技术的基础反应,所以人们不断探索效率高且操作简单的制氧工艺。近年来,清洁环保、操作简单的电化学生阳极产氧工艺引起了人们的广泛关注。Yu 等^[56]将层状双氢氧化物(layered double hydroxide, LDH)与 Ti_3C_2 纳米片通过离子异质组装的方法制备了一种新型产氧活性催化剂 $\text{FeNi-LDH}/\text{Ti}_3\text{C}_2$, 由于强的界面相互作用、电子耦合以及快的电荷转移速度提高了复合材料与 OER 之间的相互作用, $\text{FeNi-LDH}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 的过电位低至 298 mV,塔菲尔斜率低至 $43 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$,同时具有良好的循环稳定性。复合材料中的 FeNi-LDH 作为催化活性位点,MXenes 提供一个导电基底,二者之间的耦合作用使 $\text{FeNi-LDH}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 成为一种理想的 OER 活性催化剂,其不仅能够提高阴离子中间物进入催化剂晶格时的静电吸引力,而且加速了氧化还原反应的进行,这项作为开发高级电催化剂的新分支铺平了道路。

由于能源消耗和环境污染问题的不断加剧,燃料电池和金属空气电池等绿色能源技术引起了大量关注。放电过程的 ORR 和充电过程的 OER 是能源装置的关键步骤,但在一定程度上受到反应动力学的限制。Kan 等^[30]设计了基于 Nb_2CT_2 的双功能 OER/ORR 催化剂,在 Nb_2C 基底上负载单原子来调节催化剂和反应物之间的相互作用,显示出更优的 ORR 催化活性。 $\text{Nb}_2\text{CF}_2\text{-VF-Pt}$ 的 ORR 过电位低至 0.40 V,优于商业的 Pt/C 催化剂,同时 OER 过电位几乎接近于商用的 IrO_2 (1.63 V) 催化剂,是一种非常具有前景的 OER/ORR 双功能催化剂。 $\text{Nb}_2\text{CF}_2\text{-VF-Pt}$ 的高催化性能取决于表面优化的电子结构,即 Pt 原子的高做功与 F 端基较强的电负性结合产生协同效应。这项研究为优化晶体表面电子结构、提高 MXenes 双功能催化活性提供了思路,为 MXenes 的应用打开了新机遇。

3.3 MXenes 及其复合物的 CRR 性能

目前全球化石燃料燃烧每年产生近 360 亿吨二氧化碳,而人类日常使用的能源基本上都是从化石燃料燃烧中获取^[66]。随着人类活动的不断加剧,由温室效应引起的全球变暖成为一个值得关注的问题,造成温室效应的气体以 CO_2 为主,约占 60% 左右,还含有少量的 CH_4 , CFC_s , N_2O 等。电催化转化将二氧化碳还原为清洁燃料或其他有机物是完成碳循环的一种方式,被认为是解决温室效应最有效的方法^[67]。电催化还原 CO_2 在阴极获得电子,与 $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ 发生还原反应,根据反应中转移的电子和质子数可以被还原为 CO , HCHO , CH_3OH , CH_4 , HCOOH 等不同产物,目前已经报道的还原产物中以 C1 化合物居多,其次是 C2, C3 化合物。影响 CO_2 电催化还原的主要因素有

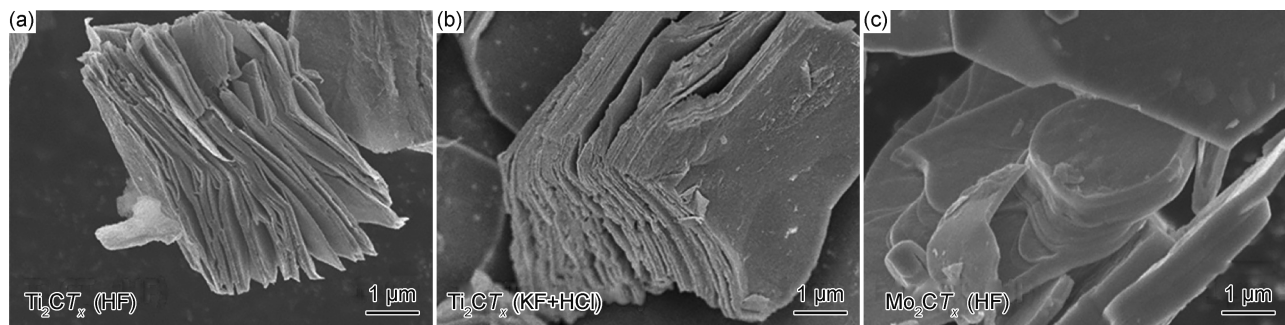
催化剂本身的性质、施加的电压、电解液的种类和浓度等,其中催化剂的种类是最主要的影响因素^[2]。

确定 CRR 的活性位点以及反应路径有助于选择性地使用 MXenes 获得预期结果,通过理论计算能够预测材料的结构和性能。Zhang 等^[66]通过计算确定了氧空位可以作为 Ti_2CO_2 , V_2CO_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 电催化还原 CO_2 的活性位点,生成 HCHO , CH_3OH , CH_4 和 HCOOH 四种产物,并且 CO 和 H_2 可以在 MXenes 表面引入更多的氧空位。其中 Ti_2CO_2 显示出最好的 CRR 活性,且倾向于形成 C1 化合物,具有较高的选择性。除此之外,Li 等^[58]也计算了一系列不同过渡金属基 MXenes 电化学还原 CO_2 的能力,虽然在液体电解质中捕获 CO_2 需要较高的温度和压力增强表面接触,但是第四族到第六族过渡金属基 MXenes 可以自发捕获 CO_2 ,并且第四族的过渡金属具有比第五族和第六族更高的 CO_2 捕获能力,更有利于催化 CO_2 还原反应的发生,同时可以抑制 CO_2 转化过程中的析氢反应,有利于 CRR 的进行。目前, Cr_3C 和 Mo_3C_2 是电催化还原 CO_2 时性能最好的 MXenes 基材料,有广阔的发展空间。

除了理论计算,大量的实验结果也证实了 MXenes 材料具备较好的 CO_2 还原能力。Handoko 等^[68]报道了 Ti_2CT_x 和 Mo_2CT_x 电催化还原 CO_2 的实验过程,结果显示,这两类 MXenes 催化剂的主要产物是甲酸,仅含有少量的 CO 和 CH_4 等其他含碳产物,选择性较高。同时,比较了 HF 和 $\text{KF} + \text{HCl}$ 作为刻蚀剂时所得材料的 CRR 性能影响, HF 比 $\text{KF} + \text{HCl}$ 刻蚀形成的 Ti_2CT_x 氟端基少,甲酸转化率分别为 20.7% 和 56.1%,即用氟酸盐刻蚀的 Ti_2CT_x 作为电还原 CO_2 时的催化剂,转化率更高。通过对比不同刻蚀条件下 Ti_2CT_x 和 Mo_2CT_x 氟端基的含量,得知 Mo_2CT_x 虽然不易形成氟端基,但仍然更有利于 CRR 的发生,是一种合适的电催化还原剂。图 6 的 SEM 图显示,通常的刻蚀方法导致 Mo_2CT_x 分层效果没有 Ti_2CT_x 明显,使 Mo_2CT_x 的使用受到限制,所以探索 Mo_2CT_x 纳米片更有效的制备方法成为 CRR 值得研究的内容。

3.4 MXenes 及其复合物的 NRR 性能

氨是一种重要的储能中间体和无碳能源载体,是生产尿素、硝酸等化学品的重要原料。目前氨的工业合成方法主要是哈伯工艺^[69],这种工艺需要以铁或钨基材料作为催化剂,以高纯度的氮气和氢气作为原料,在高温、高压的环境下进行。但能耗高,而且高碳排放量造成的污染严重,对生态系统有一定的负面影响。近年来科研人员试图通过电化学方法为固氮反应提供

图 6 Ti_2CT_x 和 Mo_2CT_x 的 SEM 图^[68](a) HF 刻蚀 Ti_2AlC 的 Ti_2CT_x ; (b) $\text{KF}+\text{HCl}$ 刻蚀 Ti_2AlC 的 Ti_2CT_x ; (c) HF 刻蚀 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 的 Mo_2CT_x Fig. 6 SEM images of Ti_2CT_x and Mo_2CT_x ^[68](a) Ti_2CT_x after etching Ti_2AlC by HF; (b) Ti_2CT_x after etching Ti_2AlC by $\text{KF}+\text{HCl}$; (c) Mo_2CT_x after etching $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ by HF

电子,选择合适的电解质提供质子源。由于电化学固氮原料丰富、设备和运行成本低、反应条件温和、能耗低并且可以从自然界中获取,因此电化学还原 N_2 合成氨引起了科研界的广泛关注。选择具有高活性和高选择性的催化剂是电催化固氮的核心问题, MXenes 作为一种导电性好、成本低、催化性能好的新型二维纳米材料,在电催化固氮中的应用前景非常光明。MXenes 良好的氮吸附和催化还原性能得益于过渡金属的类型,只有部分 MXenes 具有氮还原催化活性,其中氧空位是合成氨的主要催化活性位点,可以通过选择过渡金属类型、增加材料中氧空位数量来提高 NRR 性能^[70]。

研究 NRR 反应的活性位点有助于合理设计催化剂类型。Luo 等^[59] 计算了 MXenes 不同原子位点的 N_2 吸附能,吸附能越大表明吸附 N_2 的能力越强,越有利于 NRR 反应的进行。结果表明,中间位点的 Ti 原子、C 原子、O 原子和边缘位点的 Ti 原子吸附能分别是 -1.34 , -0.16 , -1.21 , -0.95 eV,因此中间 Ti 原子暴露的 MXenes 具有最高的 NRR 活性。同时中间位点的 Ti 原子对 N_2 吸附具有一定的选择性,可以在一定程度上抑制 HER 的发生。MXenes 材料最常用的刻蚀方法是 HF 刻蚀,但是 HF 刻蚀形成的 F 端基会降低材料的电导率,影响材料性能,限制反应进行。Li 等^[71] 报道了一种横向尺寸为 $50\sim 500$ nm 的无氟 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片作为 NRR 反应催化剂,该材料在 -0.3 V 时具有最高的氨产率和法拉第效率,比含氟 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的处理约高出 2 倍。无氟 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的使用不仅减少环境污染,降低危险系数,同时提高了 NRR 的效率。

纯的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片还原 N_2 时活性位点不足,为了提高 NRR 反应的法拉第效率, Fang 等^[72] 在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片上原位生长了富含氧空位的 TiO_2 纳

米点, NH_3 产率为 $32.17 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$, 法拉第效率高达 16.07% , 并经 DFT 计算证实了 $\text{TiO}_2 @ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 比单独使用 TiO_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 做催化剂时的能垒低。复合材料中的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为导电基底,可以加快 NRR 反应过程中的电子传输速率,避免 TiO_2 纳米点自堆积。其中边缘 Ti 原子和活性氧空位在还原过程中起着重要的作用, N_2 分子首先吸附在催化剂的表面,随后电荷交换和转移在 Ti 原子和 N_2 分子之间发生,由于 N_2 分子在加氢过程中被赋予高活性, $\text{N}\equiv\text{N}$ 在 $\text{TiO}_2 @ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面延长,使 $\text{TiO}_2 @ \text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 展现出良好的 NRR 性能,为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 改性提供了指导意义。除了 Ti 基以外, Cr 基 MXenes 的氮气还原能力也非常好。Yu 等^[73] 制备了 Cr_3C_2 和碳纳米纤维 (carbon nanofiber, CNF) 复合材料用于电还原 N_2 合成 NH_3 , 氨产率与法拉第效率分别为 $23.9 \mu\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$ 和 8.6% , 高于单独使用两种材料时的氨产率和法拉第效率。复合材料的直径比 CNF 小, Cr_3C_2 分布在碳纤维中会有更大的比表面积,有利于 NRR 反应的发生。同时 NRR 过程产生的副产物 N_2H_4 含量低于检出限,证实 $\text{Cr}_3\text{C}_2 @ \text{CNF}$ 具有较高的选择性。 $\text{Cr}_3\text{C}_2 @ \text{CNF}$ 复合纳米材料成功制备以及在 NRR 反应中表现出的催化性能,让研究人员的目光转向多种过渡金属 MXenes 材料及其复合物,为探索经济、高效的催化剂做出了一定贡献。

MXenes 除了所提及的 HER, ORR, OER, CRR 和 NRR 性能外,在其他电催化方面也有许多应用。目前环境中存在很多难降解有机污染物,比如卤素有机污染物、抗生素、农药、染料和微塑料等。光催化降解有机污染物已经有了大量的研究报道^[74-76],但是光催化降解可能会产生有毒副产物以及难以工业化的不足,因此需要寻找其他更有效且环境友好的方法去除难降解有机污染物。电化学由于清洁、高效以及反应

条件温和等优点,有利于难降解有机污染物的处理。并通过调控 MXenes 的电子结构,将其作为电化学生降解有机物的电极材料,为解决环境污染问题提供新思路。

4 结束语

MXenes 作为最近几年新兴的一种超薄二维纳米催化材料,吸引了研究人员的关注。大量的过渡金属和表面终端基为调节纳米片的结构和性能提供了可能,通过调控制备方法获得了许多不同类型的前驱体和 MXenes 纳米片,同时通过调节 MXenes 的复合形式扩大了材料在不同电化学生领域的应范围。本文总结了近几年来有关 MXenes 材料的制备方法、复合形式以及应用研究。目前 MXenes 材料的制备方法有自上而下的刻蚀法和自下而上的 CVD,其中最普遍使用的制备方法是 HF 刻蚀,但其存在许多不足,有待进一步解决。MXenes 复合形式包括负载单原子催化剂、引入非金属杂原子以及在 MXenes 材料上形成异质结,通过这种方式暴露更多的活性位点或者与 MXenes 产生协同效应,有利于不同催化反应的进行。

MXenes 具备以下优点:①良好的金属性;②高的电导率;③大的比表面积;④良好的亲水性和稳定性;⑤容易调节的结构特征;⑥较高的柔性。在实际应用中,MXenes 基材料凭借其独特的结构特征,在电催化析氢反应、析氧反应、氧气还原、二氧化碳还原以及氮气还原等领域表现出优异的性能,但是相对于其他广泛使用的二维材料来说,还是非常滞后的。目前,MXenes 及其复合物可以从以下 5 个方面进行深入研究:

(1)材料制备方法中,CVD 方法操作复杂、设备要求高,大多数实验室达不到操作条件,因此 MXenes 材料的制备方法仍然集中于含氟试剂的刻蚀。此方法不仅会造成环境污染,危害身体健康,而且制备的材料受多种因素影响,不容易刻蚀出均匀的层状结构。因此,探索操作简单、环境友好以及形貌可控的 MXenes 材料制备方法是一个极具价值的研究内容。

(2)目前,已经制备出的 MXenes 材料有 60 多种,但其中大部分都是 Ti 基过渡金属碳化物,其他金属基的 MXenes 研究有待进一步探索。虽然已经有理论研究证实了 Nb,V 等过渡金属 MXenes 也具有较高的电化学生性能,但是需要实验和理论相结合的方式验证材料性能的好坏。

(3)基于 MXenes 材料的结构和性能优势,混合体系以及新的结构类型有待进一步研究,例如 MXenes

的层间距可以通过其他功能分子和低维纳米材料调控,进一步提高材料的电化学生性能;当 MXenes 与其他二维材料耦合时,可以通过调节制备方法形成由二维片层组成的三维结构。

(4)MXenes 材料具有丰富的表面官能团,目前人们可以通过选择路易斯酸的种类控制终端基的类型,但是并不能确定所有类型终端基的性质,因此可以调节官能团的种类在 MXenes 表面形成具有协同作用的终端基,进一步提高材料的催化效果。

(5)MXenes 在环境条件下容易被氧化,从而失去固有的导电性,并且在水环境中,暴露的过渡金属原子也会被 H_2O 中的氧原子氧化,因此如何选择合适的抗氧化剂避免 MXenes 氧化,且不影响其催化活性是一个亟待解决的问题。

参考文献

- [1] DAI J, CHEN B, SCIUBBA E. Ecological accounting based on extended exergy: a sustainability perspective[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(16): 9826-9833.
- [2] 刘艳明. 硼氮掺杂纳米金刚石和多孔碳的制备及其电催化还原性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
LIU Y M. Preparation of B, N doped nanodiamond and porous carbon and their electrocatalytic reduction performance[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [3] ZHANG H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials[J]. ACS Nano, 2015, 9(10): 9451-9469.
- [4] 赵文军, 秦疆洲, 尹志凡, 等. 新型 2D MXenes 纳米材料在光催化领域的应用[J]. 化学进展, 2019, 31(12): 1729-1736.
ZHAO W J, QIN J Z, YIN Z F, et al. 2D MXenes for photocatalysis[J]. Progress in Chemistry, 2019, 31(12): 1729-1736.
- [5] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. Advanced Materials, 2011, 23(37): 4248-4253.
- [6] PENG J H, CHEN X H, ONG W J, et al. Surface and heterointerface engineering of 2D MXenes and their nanocomposites: insights into electro- and photocatalysis[J]. Chem, 2019, 5(1): 18-50.
- [7] PANG J B, MENDES R G, BACHMATIUK A, et al. Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(1): 72-133.
- [8] 齐新, 陈翔, 彭思侃, 等. MXenes 二维纳米材料及其在锂离子电池中的应用研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(12): 10-20.
QI X, CHEN X, PENG S K, et al. Research progress on two-dimensional nanomaterials MXenes and their application for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(12): 10-20.
- [9] 党阿磊, 方成林, 赵翌, 等. 新型二维纳米材料 MXenes 的制备及在储能领域的应用进展[J]. 材料工程, 2020, 48(4): 1-14.
DANG A L, FANG C L, ZHAO Z, et al. Preparation of a new two-dimensional nanomaterials MXenes and its application progress in energy storage[J]. Journal of Materials Engineering,

- 2020,48(4):1-14.
- [10] LIU Z S,ZHANG Y,ZHANG H B,et al. Electrically conductive aluminum ion-reinforced MXene films for efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Journal of Materials Chemistry C*,2020,8(5):1673-1678.
 - [11] MARIANO M,MASHTALIR O,ANTONIO F Q,et al. Solution-processed titanium carbide MXene films examined as highly transparent conductors[J]. *Nanoscale*,2016,8(36):16371-16378.
 - [12] CHAUDHURI K,ALHABEB M,WANG Z X,et al. Highly broadband absorber using plasmonic titanium carbide (MXene) [J]. *ACS Photonics*,2018,5(3):1115-1122.
 - [13] SEH Z W,FREDRICKSON K D,ANASORI B,et al. Two-dimensional molybdenum carbide (MXene) as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. *ACS Energy Letters*,2016,1(3):589-594.
 - [14] PENG C,YANG X F,LI Y H,et al. Hybrids of two-dimensional Ti_3C_2 and TiO_2 exposing {001} facets toward enhanced photocatalytic activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2016,8(9):6051-6060.
 - [15] GUO Y,WANG T R,YANG Q,et al. Highly efficient electrochemical reduction of nitrogen to ammonia on surface termination modified $Ti_3C_2T_x$ MXene nanosheets[J]. *ACS Nano*,2020,14(7):9089-9097.
 - [16] GAO Z W,ZHENG W R,LEE L Y S. Highly enhanced pseudocapacitive performance of vanadium-doped MXenes in neutral electrolytes[J]. *Small*,2019,15(40):1902649.
 - [17] LI Z L,ZHUANG Z C,LV F,et al. The marriage of the FeN_4 moiety and MXene boosts oxygen reduction catalysis: Fe3d electron delocalization matters [J]. *Advanced Materials*,2018,30(43):1803220.
 - [18] ZHANG S L,YING H J,GUO R N,et al. Vapor deposition red phosphorus to prepare nitrogen-doped $Ti_3C_2T_x$ MXenes composites for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*,2019,10(21):6446-6454.
 - [19] HANTANASIRISAKUL K,GOGOTSI Y. Electronic and optical properties of 2D transition metal carbides and nitrides (MXenes) [J]. *Advanced Materials*,2018,30(52):1804779.
 - [20] YANG S,ZHANG P P,WANG F X,et al. Fluoride-free synthesis of two-dimensional titanium carbide (MXene) using a binary aqueous system[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*,2018,57(47):15491-15495.
 - [21] 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.
 - [22] KAMYSBAYEV V,FILATOV A S,HU H C,et al. Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide MXenes[J]. *Science*,2020,369(6506):979-983.
 - [23] XU C,WANG L B,LIU Z B,et al. Large-area high-quality 2D ultrathin Mo_2C superconducting crystals[J]. *Nature Materials*,2015,14(11):1135-1141.
 - [24] SOUNDIRARAJU B,GEORGE B K. Two-dimensional titanium nitride(Ti_2N) MXene: synthesis, characterization, and potential application as surface-enhanced raman scattering substrate[J]. *ACS Nano*,2017,11(9):8892-8900.
 - [25] DJIRE A,ZHANG H Y,LIU J,et al. Electrocatalytic and optoelectronic characteristics of the two-dimensional titanium nitride $Ti_4N_3T_x$ MXene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2019,11(12):11812-11823.
 - [26] DJIRE A,BOS A,LIU J,et al. Pseudocapacitive storage in nano-layered Ti_2NT_x MXene using Mg-ion electrolyte[J]. *ACS Applied Nano Materials*,2019,2(5):2785-2795.
 - [27] CHEN X Z,KONG Z Z,LI N,et al. Proposing the prospects of Ti_3CN transition metal carbides (MXenes) as anodes of Li-ion batteries: a DFT study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*,2016,18(48):32937-32943.
 - [28] GUO W B,SHE Z U,XUE H T,et al. Density functional theory study on the Ti_3CN and Ti_3CNT_2 ($T=O, S$ and F) as high capacity anode material for Na ion batteries [J]. *Applied Surface Science*,2020,529:147180.
 - [29] HANTANASIRISAKUL K,ALHABEB M,LIPATOV A,et al. Effects of synthesis and processing on optoelectronic properties of titanium carbonitride MXene [J]. *Chemistry of Materials*,2019,31(8):2941-2951.
 - [30] KAN D X,WANG D S,ZHANG X L,et al. Rational design of bifunctional ORR/OER catalysts based on Pt/Pd-doped Nb_2CT_2 MXene by first-principles calculations [J]. *Journal of Materials Chemistry A*,2020,8(6):3097-3108.
 - [31] ZHAO D,CHEN Z,YANG W J,et al. MXene (Ti_3C_2) vacancy-confined single-atom catalyst for efficient functionalization of CO_2 [J]. *Journal of the American Chemical Society*,2019,141(9):4086-4093.
 - [32] CHENG Y W,DAI J H,SONG Y,et al. Single molybdenum atom anchored on 2D Ti_2NO_2 MXene as a promising electrocatalyst for N_2 fixation [J]. *Nanoscale*,2019,11(39):18132-18141.
 - [33] JUNG E,SHIN H,ANTINK W H,et al. Recent advances in electrochemical oxygen reduction to H_2O_2 : catalyst and cell design [J]. *ACS Energy Letters*,2020,5(6):1881-1892.
 - [34] LE T A,BUI Q V,TRAN N Q,et al. Synergistic effects of nitrogen doping on MXene for enhancement of hydrogen evolution reaction [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*,2019,7(19):16879-16888.
 - [35] TANG Y,YANG C H,SHENG M H,et al. Synergistically coupling phosphorus-doped molybdenum carbide with MXene as a highly efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*,2020,8(34):12990-12998.
 - [36] ZHANG T R,JIANG X,LI G C,et al. A red-phosphorous-assisted ball-milling synthesis of few-layered $Ti_3C_2T_x$ (MXene) nanodot composite [J]. *ChemNanoMat*,2018,4(1):56-60.
 - [37] LIU R,CAO W K,HAN D M,et al. Nitrogen-doped Nb_2CT_x MXene as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*,2019,793:505-511.
 - [38] ZHOU S,YANG X W,PEI W,et al. Heterostructures of MXenes and N-doped graphene as highly active bifunctional electrocatalysts [J]. *Nanoscale*,2018,10(23):10876-10883.

- [39] XIE X Q, ZHAO M Q, ANASORI B, et al. Porous heterostructured MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacity for sodium-based energy storage devices [J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 513-523.
- [40] HUANG L, AI L H, WANG M, et al. Hierarchical MoS₂ nanosheets integrated Ti₃C₂ MXenes for electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(2): 965-976.
- [41] XU X S, SUN B T, LIANG Z Q, et al. High-performance electrocatalytic conversion of N₂ to NH₃ using 1T-MoS₂ anchored on Ti₃C₂ MXene under ambient conditions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(23): 26060-26067.
- [42] CAO S W, SHEN B J, TONG T, et al. 2D/2D heterojunction of ultrathin MXene/Bi₂WO₆ nanosheets for improved photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(21): 1800136.
- [43] SU T M, HOOD Z D, NAGUIB M, et al. 2D/2D heterojunction of Ti₃C₂/g-C₃N₄ nanosheets for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(17): 8138-8149.
- [44] XUE C T, HE Y, LIU Y J, et al. Controlled synthesis of alkalized Ti₃C₂ MXene-supported β -FeOOH nanoparticles as anodes for lithium-ion batteries [J]. *Ionics*, 2019, 25(7): 3069-3077.
- [45] YU M Z, ZHOU S, WANG Z Y, et al. Boosting electrocatalytic oxygen evolution by synergistically coupling layered double hydroxide with MXene [J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 181-190.
- [46] JIANG G Y, ZHENG N, CHEN X, et al. *In-situ* decoration of MOF-derived carbon on nitrogen-doped ultrathin MXene nanosheets to multifunctionalize separators for stable Li-S batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 1309-1318.
- [47] ZHANG Z W, LI H N, ZOU G D, et al. Self-reduction synthesis of new MXene/Ag composites with unexpected electrocatalytic activity [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(12): 6763-6771.
- [48] LIU R, LI W H. High-thermal-stability and high-thermal-conductivity Ti₃C₂T_x MXene/poly (vinyl alcohol) (PVA) composites [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(3): 2609-2617.
- [49] CUI C, XIANG C, GENG L, et al. Flexible and ultrathin electrospun regenerate cellulose nanofibers and d-Ti₃C₂T_x (MXene) composite film for electromagnetic interference shielding [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 788: 1246-1255.
- [50] ZHANG H L, LI M, CAO J L, et al. 2D α -Fe₂O₃ doped Ti₃C₂ MXene composite with enhanced visible light photocatalytic activity for degradation of Rhodamine B [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16): 19958-19962.
- [51] ZHOU W J, ZHU J F, WANG F, et al. One-step synthesis of ceria/Ti₃C₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity [J]. *Materials Letters*, 2017, 206: 237-240.
- [52] LOW J X, ZHANG L Y, TONG T, et al. TiO₂/MXene Ti₃C₂ composite with excellent photocatalytic CO₂ reduction activity [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 361: 255-266.
- [53] XUE Q, PEI Z X, HUANG Y, et al. Mn₃O₄ nanoparticles on layer-structured Ti₃C₂ MXene towards the oxygen reduction reaction and zinc-air batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(39): 20818-20823.
- [54] WANG Y S, LI Y Y, QIU Z P, et al. Fe₃O₄@Ti₃C₂ MXene hybrids with ultrahigh volumetric capacity as an anode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(24): 11189-11197.
- [55] GAO G P, O'MULLANE A P, DU A J. 2D MXenes: a new family of promising catalysts for the hydrogen evolution reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1): 494-500.
- [56] YU M Z, ZHOU S, WANG Z Y, et al. Boosting electrocatalytic oxygen evolution by synergistically coupling layered double hydroxide with MXene [J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 181-190.
- [57] LIN H, CHEN L S, LU X Y, et al. Two-dimensional titanium carbide MXenes as efficient non-noble metal electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Science China-Materials*, 2019, 62(5): 662-670.
- [58] LI N, CHEN X Z, ONG W J, et al. Understanding of electrochemical mechanisms for CO₂ capture and conversion into hydrocarbon fuels in transition-metal carbides (MXenes) [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 10825-10833.
- [59] LUO Y, CHEN G F, DING L, et al. Efficient electrocatalytic N₂ fixation with MXene under ambient conditions [J]. *Joule*, 2019, 3(1): 279-289.
- [60] WU X H, WANG Z Y, YU M Z, et al. Stabilizing the MXenes by carbon nanoplating for developing hierarchical nanohybrids with efficient lithium storage and hydrogen evolution capability [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(24): 1607017.
- [61] LI Z, QI Z Y, WANG S W, et al. *In situ* formed Pt₃Ti nanoparticles on a two-dimensional transition metal carbide (MXene) used as efficient catalysts for hydrogen evolution reactions [J]. *Nano Letters*, 2019, 19(8): 5102-5108.
- [62] RIEDL H J, PELEIDERER G. Structural basis of biological nitrogen fixation; US 2158525A[P]. 1939-06-16.
- [63] XIA C, BACK S, RINGE S, et al. Confined local oxygen gas promotes electrochemical water oxidation to hydrogen peroxide [J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(2): 125-134.
- [64] ZHANG X L, ZHANG Y Y, CHENG C, et al. Tuning the ORR activity of Pt-based Ti₂CO₂ MXenes by varying the atomic cluster size and doping with metals [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(23): 12497-12507.
- [65] ZHANG C, MA B, ZHOU Y K, et al. Highly active and durable Pt/MXene nanocatalysts for ORR in both alkaline and acidic conditions [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 865: 114142.
- [66] ZHANG X, ZHANG Z H, LI J L, et al. Ti₂CO₂ MXene: a highly active and selective photocatalyst for CO₂ reduction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(25): 12899-12903.
- [67] WHIPPLE D T, KENIS P J A. Prospects of CO₂ utilization *via* direct heterogeneous electrochemical reduction [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(24): 3451-3458.
- [68] HANDOKO A D, CHEN H T, LUM Y W, et al. Two-dimensional titanium and molybdenum carbide MXenes as electrocatalysts for CO₂ reduction [J]. *Iscience*, 2020, 23(6): 101181.
- [69] KOZUCH S, SHAIK S. Kinetic-quantum chemical model for ca-

- talytic cycles; the Haber-Bosch process and the effect of reagent concentration[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(26):6032-6041.
- [70] YU L L, QIN J Z, ZHAO W J, et al. Advances in two-dimensional MXenes for nitrogen electrocatalytic reduction to ammonia[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2020, 2020:1-11.
- [71] LI T F, YAN X D, HUANG L J, et al. Fluorine-free $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($T=\text{O}, \text{OH}$) nanosheets ($\sim 50\text{-}100\text{ nm}$) for nitrogen fixation under ambient conditions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(24):14462-14465.
- [72] FANG Y F, LIU Z C, HAN J R, et al. High-performance electrocatalytic conversion of N_2 to NH_3 using oxygen-vacancy-rich TiO_2 *in situ* grown on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(16):1803406.
- [73] YU G S, GUO H R, LIU S H, et al. Cr_3C_2 nanoparticle-embedded carbon nanofiber for artificial synthesis of NH_3 through N_2 fixation under ambient conditions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(39):35764-35769.
- [74] MASHTALIR O, COOK K M, MOCHALIN V N, et al. Dye adsorption and decomposition on two-dimensional titanium carbide in aqueous media[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(35):14334-14338.
- [75] YI Y Y, YUA J L, TANG H F, et al. Embedding few-layer $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ into alkalized g- C_3N_4 nanosheets for efficient photocatalytic degradation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 571:297-306.
- [76] SHAHZAD A, RASOOL K, NAWAZ M, et al. Heterostructural $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) for photocatalytic degradation of anti-epileptic drug carbamazepine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349:748-755.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金(22066006);贵州省研究生科研基金立项课题(黔教合 YJSCXJH[2020]182)
- 收稿日期:**2020-11-14; **修订日期:**2021-05-24
- 通讯作者:**刘宝军(1983—),男,副教授,博士,主要从事 MXenes 基、MOFs 基电催化以及光催化的应用研究,联系地址:贵州省贵阳市花溪区贵州大学西校区资源与环境工程学院(550025),E-mail:jblu@gzu.edu.cn
- (本文责编:王 晶)