

2023 年  
第 09 期

# 先进制造 与新材料

ADVANCED MANUFACTURING  
& NEW MATERIALS BRIEFING



上海科学技术情报研究所  
上海市前沿技术发展研究中心  
技术与创新支持中心(TISC)

## 以 $Ti_3C_2T_x$ 为代表的迈科烯 (MXene) 材料引发热切关注

### 编者按

2011年, Barsumn 和 Gogotsi 等人发现了一种新型二维层状材料  $Ti_3C_2T_x$ , 为了表明此类材料是由 MAX 相剥离而来, 并且突出此类材料与石墨烯 (Graphene) 具有相似的结果, 因此将此类材料统一命名为 MXene (迈科烯)。与石墨烯类似, MXenes (二维过渡金属碳化物和氮化物) 由于其优异的亲水性和导电性、大比电容, 以及优异的电化学性能等优势, 引发了科学家的广泛关注。此类材料的通式为  $M_{n+1}X_nT_x$ , 其中的 M 代表过渡族金属元素, X 是碳、氮或碳氮, T 代表制备过程中所得到的表面官能团。这类材料被应用于各种领域, 比如, 储能与转换、传感器、电磁屏蔽和生物医学等领域。随着相关先进制造和新材料研发的不断进展, 二维层状材料  $Ti_3C_2T_x$  在传感器, 特别是在柔性材料的研究应用中展现了十分广阔的前景。

本期《先进制造与新材料》简报对 MXene 的发展史、研究力量布局、技术和产业动态进行介绍。



## 目 录

发展史 .....	1
近年来 MXene 材料的研究亮点和发展趋势 .....	1
研究力量布局 .....	3
MXene 在中国的研究分布情况介绍 .....	3
技术 .....	8
MXenes 的全新合成路线登上《科学》 .....	8
半纤维素/MXene 复合凝胶材料有望解决 MXene 水溶液的长期 储存问题 .....	8
MXene 之父最新研究：MXenes 用于自适应电磁屏蔽登上《自 然·纳米技术》 .....	9
产业 .....	11
Mxene 市场前景良好 但目前产业化程度低 .....	11

## 发展史

### 近年来 MXene 材料的研究亮点和发展趋势

近日，中科院宁波材料所黄庆研究员应《ACS Nano》副主编、美国德雷赛尔大学 Yury Gogotsi 教授的邀请，联合撰写了社论（Editorial）文章“MXenes: Two-Dimensional Building Blocks for Future Materials and Devices”，对近年来 MXene 材料的研究亮点和发展趋势进行了评论。

社论文章系统总结了 MXenes 的发展历程，指出了 MXenes 能够从众多二维材料中脱颖而出的原因：如优异的金属导电性质（可达 20000 S/cm），较高的强度和刚度，规模化的合成技术，较好的环境稳定性和生物相容性等等。同时，MXenes 与其它二维材料相比具有丰富的元素组成和表面化学行为，在储能、电催化、透明导体与加热器、光子与光电设备、光热治疗、光催化、表面增强拉曼光谱等领域具有应用前景。

社论文章重点指出了 MXene 材料的表面化学多样性，并介绍了中科院宁波材料所团队提出的路易斯酸熔盐刻蚀技术及其对 MXenes 表面基团的设计与调控的作用。理论和实验研究均发现，MXenes 的物理和化学性能与其化学组成和表面基团的构型有很大的关系。然而，受制于溶液法合成的局限性，合成具有相同表面基团的 MXenes 一直是一大挑战。路易斯酸熔盐刻蚀技术能够获得表面为卤素基团的 MXenes 材料（*J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141, 4730–4737; *Nat. Mater.*, 2020, 19, 894–899），并且通过熔盐的选择和阴离子取代技术可以获得硫属和胺根等常规酸刻蚀无法实现的基团。该方法一经报道受到本领域诸多科研团队的关注和广泛采用，如这些具有卤素基团的 MXenes 作为锌离子电池负极材料展现出出色的电化学性能（*Energy Environ. Sci.*, 2021, 14, 407–413），带有硫属基团的 Nb<sub>2</sub>C 首次发现具有超导性质（*Science*, 2020, 369, 979–983）。

社论文章展望和分析了未来 10 年（2021-2030 年）MXenes 研究面临的挑战和机遇。该部分内容是 2020 年 9 月 11-14 日在中国浙江宁波召开第三届国际 MXene 会议期间，由黄庆研究员和 Yury Gogotsi 教授向全世界本领域知名科学家和 600 余名参会者征集和凝练而成，基本反映了本领域研究所关注的重点方向。其中包括：

- (1) 发展环境友好的、安全、高效、规模化合成方法；
- (2) 利用二维 MXenes 作为纳米构成要素发展具有取向的、复合的三维纳米结构；
- (3) 提高 MXenes 材料的化学和温度稳定性；
- (4) 电、光、磁、热、热电性能和量子局域效应；
- (5) 表面化学控制；
- (6) 开发大尺寸、大面积单晶的 MXenes 薄膜；
- (7) 开发自组装技术合成取向、层间距可控的 MXenes 薄膜；
- (8) 探索  $Ti_3C_2Tx$  外的其他 MXenes；
- (9) 开发具有除了 O、OH 或卤素等表面基团外的其他 MXenes 材料和方法，并实现相互转换；
- (10) 探知 MXenes 纳米片间局域离子和分子的迁移和键合对 MXenes 性能和应用的影响；
- (11) 探知 MXenes 在水系和非水系电解质储能器件中的储能机制；
- (12) 利用 MXenes 提高陶瓷、金属、高分子基复合材料的力学性能；
- (13) 缺陷对性能的控制；
- (14) 开发表面基团控制的物理性能（比如超导）；
- (15) 探知不同过渡金属和表面基团的 MXenes 对健康和环境的安全性或毒性；
- (16) 利用 MXenes 作为前驱体合成其他材料；
- (17) 为非  $Ti_3C_2Tx$  的 MXenes 开发无有机插层剂的剥离方法，以提高电导率和其他性能；
- (18) 利用非 Al 的 MAX 相合成 MXenes；
- (19) 利用化学气相沉积或者物理气相沉积在真空环境合成无表面基团的 MXenes；
- (20) 探知 MXenes 薄膜层间的电荷转移机制和控制方法等共计 32 个挑战。

资料来源 Gogotsi Y, Huang Q. MXenes: Two-Dimensional Building Blocks for Future Materials and Devices. ACS Nano. 2021 Apr 27;15(4):5775-5780. doi: 10.1021/acsnano.1c03161. PMID: 33906288.

## 研究力量布局

### MXene 在中国的研究分布情况介绍

MXene 独特的理化性质使其近年来在能源存储与转换，传感器，多功能聚合物复合材料等多个领域受到学界广泛关注。MXene 近年来的大热，离不开中国学者以及研究人员们的大力支持。可以说 MXene 起源于美国，发展于中国，相关研究人员对 MXene 在中国的研究分布情况进行了总结，本刊摘编如下。

#### 一、华北地区

MXene 作为一种新颖的二维材料自然受到广泛关注，包括高校与研究所在内的很多研究机构均有研究人员参与 MXene 的研究。MXene 的研究分布很大程度上取决于高校和研究所的分布。华北地区由于北京和天津的高校与研究所众多，涉及到 MXene 研究的课题组也非常多。

MXene 最初应用在超级电容器电极材料中，因此后续的很多研究也都集中在储能领域。因此，将 MXene 作为电化学活性材料是常见的研究，也有不少研究人员另辟蹊径，将其应用在锂金属枝晶的应对策略以及固态电解质中，并取得了良好的进展。其中，北京航空航天大学的杨树斌教授课题组，近年来在 MXene 预防锂枝晶以及 MXene 在固态电解质中的应用方面取得了一系列成果。早在 2017 年，该课题组就通过压辊的方法将锂金属与 MXene 材料反复挤压形成 layer-by-layer 复合结构，该材料应用于锂金属负极时取得了良好的效果，有效预防了锂枝晶的形成。而后在此基础上，该课题组又开创性的实现了锂金属在平行对齐的 MXene 层上的横向生长使锂金属负极无锂枝晶。在此工作中，平行对齐的 MXene 层不仅能有效引导锂金属在长径比大的 MXene 纳米片的表面上均匀成核，而且促进锂金属在 MXene 层上横向生长，以此预防锂枝晶的形成。此外，天津大学罗家严教授课题组也曾利用导电的、化学性能稳定的、比表面积大的 3D MXene 载体来大大降低电极的局部电流密度和调节电场，从而实现了锂枝晶的调节。

MXene 虽然具有较为广泛的应用前景，但其在加工过程中的自堆叠特性依然是制约其发展的重要因素。天津大学杨全红教授课题组基于多年的二维材料三维组装的研究经验，通过聚合物和离子交联的方法实现了 2D MXene 的三维组装，

获得了具有三维网络结构的 MXene 凝胶。由于高导电网络以及高孔隙率的存在，凝胶在作为超级电容器电极材料中展现了良好的电化学性能。此外，华北地区也有其他很多课题组如北京大学郭少军课题组，北京化工大学徐斌教授课题组，南开大学梁嘉杰教授课题组，燕山大学彭秋明教授课题组等等都在 MXene 储能领域取得了令人瞩目的进展。

近年来，MXene 在电磁屏蔽，传感器等诸多新兴领域也展现了非常好的应用前景。2016 年，Yury 课题组初次制备 MXene/SA 复合薄膜应用于电磁屏蔽便一举登上顶刊 Science，从此 MXene 在电磁屏蔽领域的应用引起大家强烈兴趣。随后北京化工大学于中振教授和张好斌教授团队利用水合肼发泡策略，对 MXene 进行了深度改性，制备得到了高导电 MXene 疏水泡沫，并展现了优异的电磁屏蔽性能。这一工作也对后续诸多 MXene 改性以及 MXene 抗氧化方面的应用起到了很好的指导作用。同时，基于前期电磁屏蔽研究基础，该课题组也利用 MXene 通过制备隔离结构，预先构筑三维气凝胶等策略在聚合物基体中构建了高效的导电网络，进而实现了高性能聚合物基电磁屏蔽材料的制备。近期，该课题组还在电磁屏蔽材料基础上，利用 MXene 独特的本征物理性质，如热电转化，高电导率等，制备了一系列多功能性的 MXene 基电磁屏蔽材料。其中北京交通大学李世波教授课题组通过控制关键工艺参数，缩短了制备 MXene 的时间（通常需要 10 多个小时），半小时内便快速制备了 MXene。进一步对 MXene 表面修饰，获得良好的电磁屏蔽和吸波性能。北京林业大学马明国教授课题组也在同期进行了一系列 MXene 电磁屏蔽性能的研究，其在 2018 年通过 1D/2D 复合策略制备的高韧 MXene/纳米纤维素复合电磁屏蔽纸为此领域提供了良好的借鉴作用。基于既有工作，该课题组继续利用纳米纤维素水分散液在乙醇中的溶剂交换和连续化自组装性，可以实现长程有序、稳定的宏观尺度复合纳米纤维素/MXene 胶体纤维的制备，实现了智能响应纤维和织物的制备。

在环境领域，中国科学院高能物理研究所石伟群教授和华北电力学院王祥科教授在 MXene 环境化学应用，如核素吸附等开展了大量研究。而在传感器领域，河南理工大学周爱国教授团队也基于化学传感器等研究取得了诸多成果。值得一提的是，周爱国教授于美国 Drexel 大学材料系获得博士学位，于 2011 年开始，在剥离 MAX 相制备新型二维材料 MXene 方面做了大量研究工作。

## 二、华东地区

与华北地区类似，华东地区高校研究所云集，进行 MXene 研究的课题组众多，同时不同研究组也有很大差别。总体上看进行储能研究的课题组仍居多数，如中国科学技术大学宋礼教授与陈双明研究员团队，从材料的结构优化设计出发，基于新型 MXene 制备了一系列的高性能电池电极材料，并利用同步辐射等先进的表征技术，对这些材料的储能机理进行深入研究，为材料的合理设计提供了很好的指导。从结构调控的角度出发，浙江工业大学陶新永教授课题组开创性的通过有机物分子插层等方法发展了一种柱撑结构体系，从而可以对于多层 MXene 的层间结构进行精细控制，从而调控电化学存储过程中的动力学。实验证实这一体系无论是针对离子存储还是金属负极枝晶调控，都具有良好的效果。山东大学尹龙卫教授则在分子尺度上构建 MXene 基异质结构从而优化分级结构得到高性能电极材料。

想要获得高性能的 MXene 基电化学储能材料，高质量 MXene 的高效制备是重中之重。基于此点出发，中科院宁波材料研究所的黄庆教授团队近年来发展了一种独特的路易斯酸/碱熔盐法刻蚀 MXene，制备了一系列的 MXene 材料，并展现了优异的电化学性能。为进一步发展更具普适性的熔盐刻蚀方法，该团队通过构建高温熔盐环境下阳离子与 A 元素的氧化还原电位/置换反应吉布斯自由能映射图谱，提出了一种路易斯酸熔盐刻蚀 MAX 相合成 2D MXene 的通用策略。此系列工作为 MXene 的制备，以及应用提供了非常重要的指导作用。

除传统电化学领域外，在新兴应用领域，如光热治疗，中科院上海硅酸盐研究所陈雨研究员和施剑林院士也取得了一系列重要进展。该团队开展了二维 MXene 的多种类可控合成以及针对肿瘤诊疗的生物学应用的系统研究工作，这些工作涉及 MXene 本身的酶催化降解、MXene 的体内外细胞吞噬行为、对多区近红外光的响应、高效的光热肿瘤治疗、诊断性成像以及系统的生物安全性评价。此外，诸如苏州大学的耿凤霞教授团队在 MXene 及 MXene 量子点的制备与应用方面也取得了丰硕成果，复旦大学车仁超教授团队在吸波领域也取得了重要进展，东南大学孙正明教授团队在 MXene 二维电极材料的化学改性机理、多维度构筑 MXene 水凝胶，MXene 静电自组装领域都做了很好的研究工作。

### 三、华南地区

由于独特的地理位置，华南地区对于 MXene 的研究更多的体现在环境领域。华南理工大学王海辉教授近年来致力于研究并推广 MXene 在环境领域的应用，如通过简单的抽滤以及氢氧化铁纳米颗粒的造孔，成功制备出同时兼具高水通量

和高选择性的 MXene 分离膜，以及具有高盐截留率和高水通量的三价铝插层的二维 MXene 膜用于海水淡化。此外，在能源转化领域，该团队还实现了一种基于带相反电荷的、具有纳流控离子传输通道的 MXene 膜的渗透能发电机，这大大拓宽了 MXene 的应用领域。此外，深圳大学张晗教授团队则在 MXene 基光电子器件方面独树一帜，取得了重要进展。该课题组报道的可用于打印的 MXene 稳定墨水，可以实现在各种不同类型基底上的打印，从而用于光纤激光器和固体激光器的可饱和吸收器件。该课题组对于 2D MXene 非线性光学性能的研究在国内处于领先地位。

港澳地区也有不少团队致力于 MXene 的研究，其中香港城市大学支春义教授课题组将 MXene 应用于水系锌离子电池中，开发了独特的相变致高能量密度水系锌离子电极材料。香港理工大学郝建华教授团队另辟蹊径，通过电化学刻蚀的方法实现了无 F 制备 MXene，并将制备产物 MXene 应用于锌空电池和柔性锌离子电池，均取得了良好效果。

#### 四、中部地区

中西部地区云集了四川大学，华中科技大学等诸多高效，科研实力可见一斑。四川大学，华中科技大学，电子科技大学等高校不乏 Yury Gogotsi 教授课题组访学或攻读博士的青年教师招聘，因此 MXene 的研究也处于百花齐放的状态。

储能领域，四川大学林紫锋研究员与天津大学杨全红教授，宁波材料所黄庆研究员团队均有合作，该团队有几项重要工作都发表在 *Nat. Mater.*, *Adv Funct. Mater.* 等顶级期刊上。西南交通大学杨维清教授课题组则基于界面化学调控，微观结构调控等策略开发了 MXene 超级电容器，为 MXene 基超级电容器在芯片式电子器件和便携式电子设备中的集成与应用提供了新的思路和策略。此外，华中科技大学高义华教授团队也曾成功制备了 MXene 基水凝胶用于自愈合超级电容器材料。不仅在能源电化学领域有所建树，高义华教授团队也同样致力于 MXene 基高性能传感器的开发，该团队基于压阻传感器进行了一系列的研究工作，2017 年，该团队应用原位透射电镜，解释了在微力作用下，MXene 大的层间距能产生变化这一基本原理，为探测某些微弱生命活动的高灵敏和高柔性的力传感器提供了工作机制和物质基础。随后，该团队又在 *ACS Nano*, *Nano Energy* 等顶级期刊上发表了其基于压阻传感的 MXene 基气凝胶力学传感器的研究工作。

除电化学储能以及传感器外，西北工业大学的殷小玮教授团队早期开创了 MXene 原位氧化辅助制备 MXene/TiO<sub>2</sub> 以及 MXene/CNT 复合材料，通过异质结



调控材料整体介电常数匹配从而实现了高效能吸波。随后，该课题组进一步通过包括硬模板法及冰模板法实现了微观结构调控并制备得到了一系列具有优秀吸波性能的三维纳米材料。吸波和电磁屏蔽在新兴的 5G 和 6G 通讯技术中扮演至关重要的角色，未来也是一重要发展分支，目前，电子科技大学的肖旭教授和文岐业教授正在开展 MXene 在 5G 和 6G 上的应用研究。

资料来源 起源于美国,发展于中国,国内 MXene 研究现状来围观一下. (2020-7-8) [2023-7-20]

[https://www.sohu.com/a/406378205\\_777213](https://www.sohu.com/a/406378205_777213)

## 技术

### MXenes 的全新合成路线登上《科学》

目前热门的二维材料 MXenes 的制备方法通常是用刻蚀的方法去除 MAX 相中的 A 原子。蚀刻通常包括将 MAX 材料浸泡在氢氟酸或其他高活性溶液中长达 24 小时。这种化学去除 A 原子的过程非常耗时，并会产生大量危险废物，从而增加成本和环境污染。2023 年 3 月，美国芝加哥大学报道了一种用于可扩展和原子经济制备 MXenes（包括尚未从 Max 相合成的化合物）的直接合成路线，该路线主要基于金属和金属卤化物与石墨、甲烷或氮气的化学合成反应。文章登于国际顶级学术期刊《科学》上。

该项研究利用化学气相沉积法合成了最广泛使用的 MXenes 材料之一，即  $Ti_2CCl_2$ ，无需从 Max 相获得 MXenes。在钛金属表面上，甲烷和四氯化钛合成反应，会使得  $Ti_2CCl_2$  片垂直于金属表面生长。在某些生长条件下，MXenes 片层可以从表面断裂形成囊泡 vesicles 形貌。

直接合成使地毯状 MXene 能够通过化学气相沉积方法生长，并通过屈曲和释放形成复杂的球晶状形态，以暴露新的表面进行进一步反应。直接合成的 MXenes 表现出优异的锂离子嵌入储能能力。

此外，来自于 UCLA 的 Daniel D. Robertson and Sarah H. Tolbert 也在同期《科学》上发文对该工作进行了报道，他们认为该工作在合成新的 MXenes 方面开辟了新的策略，特别是在相应的 MAX 相不稳定的情况下。通过直接合成提高现有 MXenes 的可扩展性可能有助于它们在许多应用中的使用。

资料来源：Di Wang et al., Direct synthesis and chemical vapor deposition of 2D carbide and nitride MXenes. Science 379, 1242-1247 (2023). DOI: 10.1126/science.add9204

### 半纤维素/MXene 复合凝胶材料有望解决 MXene 水溶液的长期储存问题

2023 年 5 月，北京林业大学材料学院科学家在半纤维素/MXene 复合凝胶材料领域取得新进展，研究成果以“Long-term stable and catalytic 2D MXene

nanosheets wrapped with dialdehyde xylan for ultrafast gelation” 为题发表于国际权威期刊《Green Chemistry》上。

MXenes 是一种新兴的二维层状过渡金属碳化物/氮化物材料，由于具有优异的电子、光学和机械性能，使得其可作为性能优异的导电水凝胶无机填料。然而在通常氧气或水溶液环境下，MXene 纳米片十分容易降解，传统的小分子还原剂或封端剂的引入虽会提高其耐氧化性，但往往会破坏其导电或反应活性，因此开发兼具水稳定性和反应活性的 MXene 材料颇具挑战性。

该团队长期致力于半纤维素高值化利用的研究，其在前期的工作中，分别利用醛基木聚糖和羧甲基葡萄糖甘露聚糖，获得了兼具生物相容性和优异化学/胶体稳定性的半纤维素/液态金属复合材料。近期，该团队进一步将双醛木聚糖（DAX）与 MXene、纳米片偶联，解决了 MXene 在水溶液中的长期储存问题，可长达 3 个月不发生氧化降解，并实现了 DAX/MXene 室温超快催化凝胶化的特性，为未来绿色高性能 MXene 基可穿戴凝胶材料的开发提供了新的解决方案。

资料来源：Green Chem., 2023,25, 4309-4318.

## MXene 之父最新研究：MXenes 用于自适应电磁屏蔽登上《自然·纳米技术》

美国德雷赛尔大学 Yury Gogotsi 教授作为 MXene 的首创研究科学家，在 2023 年 1 月，通过微米薄的 MXene 薄膜对 X 波段（8.2-12.4 GHz）中厘米级电磁波的反射和吸收的控制，为自适应电磁保护提供了一种新方法。相关研究成果等在国际一流学术期刊《自然·纳米技术》上。

对电磁波干扰的动态控制是保护在千兆赫兹频率下工作的电子设备的一个显著的技术挑战。研究人员发现：泡沫材料可以调节微波的反射和吸收，从而实现可调控的电磁干扰屏蔽能力，但其几毫米的厚度阻碍了其在集成电子产品中的应用。

Yury Gogotsi 教授通过研究发现，水性电解质中 MXene 电极薄膜中从电双层到氧化还原电荷存储的连续过渡，实现了电磁干扰屏蔽效果的可逆可调。特别是 MXene 电极中的表面氧化还原过程，伴随着过渡金属的氧化状态的变化、离子插层和层间间距扩展/收缩，改变了吸收和反射的比例以及总的电磁干扰屏蔽



效果。与静态电磁干扰屏蔽相比，这种方法提供了实现主动调制的机会，可以适应苛刻的环境。该项研究结为开发具有动态调节的自适应 EMI 屏蔽搭建了平台。

资料来源： Han, M., Zhang, D., Shuck, C.E. et al. Electrochemically modulated interaction of MXenes with microwaves. *Nat. Nanotechnol.* 18, 373–379 (2023).

<https://doi.org/10.1038/s41565-022-01308-9>

## 产业

### Mxene 市场前景良好 但目前产业化程度低

MXene 是一种新型过渡金属碳 / 氮化物二维纳米层状材料，它独特的理化性质使其近年来在能源存储与转换、传感器、多功能聚合物复合材料等多个领域具有良好的应用前景。

全球 MXene 材料发展时间短，2011 年美国德雷赛尔大学的 Gogotsi 和 Barsoum 教授课题组通过化学腐蚀法首次获得 MXene 材料，国内第一个 MXene 相关项目由河南理工大学于 2012 年获得基金委资助，距今发展也仅有 10 年左右时间，行业仍处于发展初期阶段，成熟度很低。

从产业化程度来看，由于国内 MXene 行业发展时间较短，多数企业及研究机构仍处于技术研发及优化阶段，加之 MXene 行业进入壁垒较高，目前虽然布局研发的企业较多，但实际生产企业很少，部分企业产品仍处于试验阶段，行业内产业化水平相对较低，暂无工业化生产装置。根据新思界产业研究中心发布的《2023—2027 年中国 MXene 行业市场深度调研及发展前景预测报告》，2021 年，中国 MXene 产量仅有 8.01kg。

从技术角度来看，目前，中国 MXene 材料的研究已经取得较大的进展，但仍有许多基础理论和技术瓶颈问题尚未解决，如 MXene 中阳离子空位在提高其储能方面的作用尚不清楚等，仍需要相关企业及科研院所加大研发投入，解决行业中存在的技术问题。

从行业发展前景来看，MXene 材料作为一种结构类似于石墨烯的二维纳米材料，与石墨烯相比，MXene 材料除了继承了传统二维纳米材料的优异性能外，表现出了类石墨烯和金属的高导电性表面（ $\sim 8000\text{S} / \text{cm}$ ），同时具有很高的能量密度（表面过渡态金属和电解液离子的氧化还原反应可以产生高的比电容）和良好的电磁屏蔽等性能，具有良好的发展前景。。

资料来源：新思界网. Mxene 市场前景良好 但目前产业化程度低. (203-3-6) [2023-7-20]

<https://xincailiao.ofweek.com/news/2023-03/ART-180423-8110-30589591.html>

