

MXene 的制备及应用进展

丁姗姗¹, 娄耀元¹, 汪 滨^{1,2*}, 王传春², 王 杰¹, 马佳瑜¹, 金 旭¹, 李秀艳¹

- (1. 北京服装学院材料设计与工程学院 服装材料研究开发与评价北京市重点实验室
北京市纺织纳米纤维工程技术研究中心, 北京 100029;
2. 北京服装学院服装工效与功能创新设计北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要:近年来,随着可穿戴电子产品的飞速发展,柔性传感器也受到越来越多的关注。二维过渡金属碳/氮化物(MXene)因其具有良好的机械性能、优异的导电性和亲水性等优点,在电磁屏蔽、生物医药、能量转化与储存、传感器等领域都有广泛的应用。本综述首先对 MXene 的结构特点、制备方法以及其在多个领域的应用进行简介。进一步,重点围绕 MXene 在柔性压力/应变传感器、柔性温度传感器、柔性湿度传感器、柔性气体传感器等方面的研究,重点总结了 MXene 在柔性传感器领域的应用进展,最后,预测 MXene 基柔性传感器在未来会有更大的发展潜力。

关键词:MXene; 二维材料; 柔性传感器

二维过渡金属碳/氮化物(一般称为 MXene),是近年来兴起的一种类石墨烯的二维层状材料。由于 MXene 具有特殊的化学结构、独特的电子性质、优异的机械性能以及丰富的表面官能团,在电磁屏蔽、生物医药、能量转换与存储、传感器等方面有很大的应用潜能。本文对 MXene 的结构特点、制备方法以及在多个领域的应用进行了简单的介绍,并重点总结了近年来该材料在柔性传感器领域的研究进展。

1 MXene 简介

二维过渡金属碳/氮化物(MXene),如 $Ti_3C_2T_x$,是一种新型的二维材料,它是在 2011 年由 Drexel 大学的研究者们首次发现的,一经发现就在学术界引起了广泛的关注^[1]。MXene 材料的化学通式为 $M_{n+1}X_nT_x$ ($n=1,2$ 或 3),其中 M 表示过渡金属元素,X 表示碳、氮或者碳氮, T_x 代表表面基团,例如:—O,—OH,—Cl 或—F 等^[2]。

MXene 一般是通过选择性刻蚀碳/氮化物的前驱体(MAX)相来制备的^[3]。MAX 的结构表达形式一般使用 $M_{n+1}AX_n$ 来表示,如 Ti_3AlC_2 ,A 通常是元素周期表中 IIIA 或者 IVA 中的化学元素(如 Al,Si 等)^[2]。据报道,目前为止已通过实验获得了 30 多种 Mxene 材料,并且根据理论预测,还有更多未被发现^[4]。

MXene 与 $MAX(M_{n+1}AX_n)$ 相的结构相似,属于六方晶系,具有层状的对称性六边形结构,如图 1 所示^[5]。由 M—X 层和 A 原子层交替排列组成,其中 MAX 相中的 M—A 键是一种具有纯金属键性质的、相对较弱的键^[6],易在高温下被破坏;而 M—X 键是一种具有共价/金属/离子特性的强键,难以通过简单的物理方法(如机械剥离、超声分散)进行分离^[7],因此 MAX 相选择性刻蚀掉 A 层原子,得到的 MXene

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2022. 09. 003

收稿:2021-06-18;修回:2022-01-14;

基金项目:国家自然科学基金(52103069),北京学者团队项目(RCQJ20303),国家级大学生创新创业训练项目(202110012001、202110012008),北京市教育委员会科技计划项目(KM201910012010),浙江省非金属矿工程技术研究中心开放课题(ZD2020K06),北京市高等学校高水平人才交叉培养“实培计划”资助项目(NHFZ20210022/008),北京服装学院研究生科研创新项目(120301990131/003);

作者简介:丁姗姗(1997-),女,在读硕士,主要研究方向为 MXene 的制备与器件功能化;

* 通讯联系人:汪滨(1987-),男,副教授,博士,主要研究方向为功能纳米纤维与智能可穿戴传感器。E-mail: 20150010@bift. edu. cn.

材料具有很高的稳定性。选择不同的刻蚀体系会影响到 MXene 的表面官能团,不同的制备条件也会影响到 MXene 的性能等。例如,在氟化锂(LiF)-盐酸(HCl)体系中且制备条件温和的条件下,得到的 MXene 表面具有一F 基团,且具有大片层的结构,并且所得的 MXene 缺陷很少^[8]。

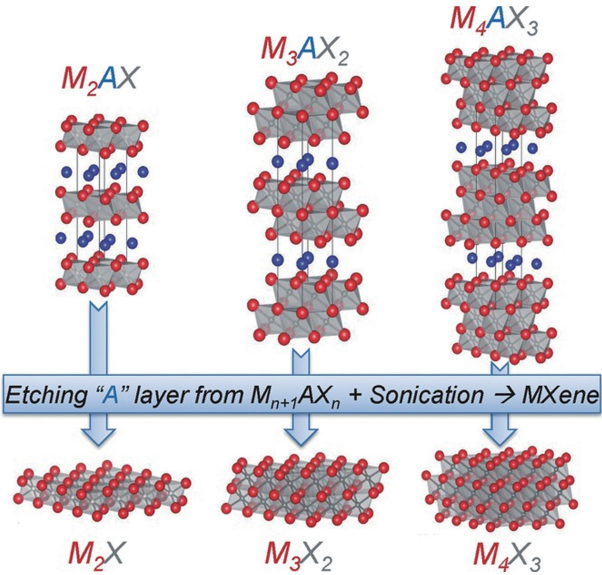


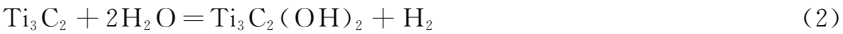
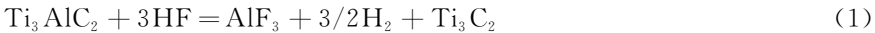
图 1 MAX 相的结构和相应的 MXene 结构^[5] (2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 版权许可)
Figure 1 Structure of MAX phase and corresponding MXene structure.
(Reprinted with permission from Ref. [5]; Copyright (2013) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim)

2 MXene 制备

MXene 材料是一种结构类似于石墨烯的二维纳米材料,但制备方法却不同于石墨烯。石墨烯是通过天然产物石墨剥离得到的,而 MXene 在自然界中没有直接的前驱体。目前 MXene 二维纳米材料的制备方法主要有两种:一种是自上而下的刻蚀辅助剥离法,一般是利用氢氟酸^[1]或是其它强酸(如 HCl)与氟化盐(NaF、LiF 和 NH_4F)的混合物,通过选择性地刻蚀某些原子层(如 Al、Si 和 Ge),从 MAX 相中分离出来得到 MXene。另一种是自下而上的制备方式,例如化学气相沉积(CVD)和原子层沉积(ALD)等^[9]。但这些方法在制备过程中产生的废液、废气对人体以及环境生态均有一定的危害。因此,未来仍需寻找温和的、环境友好的制备方法。

2.1 氢氟酸(HF)刻蚀法

MAX 相各层之间的结合能力非常强,因此无法简单地通过机械手段对其进行破坏^[10]。2011 年, Naguib 等^[1]首次在室温的条件下将 Ti_3AlC_2 粉末浸入到浓 HF 溶液里合成了第一个碳基 MXene— $Ti_3C_2T_x$ 。HF 可以在不破坏 M—X 键的情况下,选择性地刻蚀掉 MAX 相中的 A 层,在去除 A 层后, MXene 层间各个键的相互作用力就会大大减弱,此时再通过一些机械手段(如超声分散)将其分离,从而得到少层的 MXene^[11,12]。以 Ti_3AlC_2 为例, HF 刻蚀过程中的反应式如下:

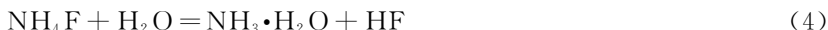


尽管 HF 已被广泛用作 MXene 的刻蚀剂,但由于它具有很高的腐蚀性和危害性,并且在最终的产物中会产生大量缺陷,因此仍然需要探究更温和的制备方法。

2.2 原位 HF 刻蚀

考虑到 HF 溶液对人体和环境有害,而且若要得到单片层的 MXene,还需要在刻蚀过程中插入有机

分子^[14],制备过程复杂且十分危险,因此研究者们开发了其他无害的刻蚀剂。Ghidiu 等^[15]使用 LiF 和 HCl 的混合溶液作为刻蚀剂,在 40℃ 的条件下将 Ti_3AlC_2 粉末在混合溶液中反应 24h,成功制备出性能优良的单片层 MXene— $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。与浓 HF 刻蚀处理获得的 MXene 相比,经过 LiF-HCl 刻蚀后的 MXene 缺陷更少,更有利于确保纳米片的完整性^[16]。目前 LiF-HCl 体系已成为合成高质量 MXene 的原位 HF 刻蚀剂之一^[17]。此外,Wang 等^[18]在室温下使用更温和的氟化铵(NH_4F)刻蚀 Ti_3AlC_2 ,反应方程式如下:



这种原位刻蚀的方法相较于浓 HF 溶液刻蚀,大幅度提高了制备过程中的安全性,并且在刻蚀过程中会有离子插入到 MXene 的片层中,使得 MXene 片层间隙增大,因此更有利于后续的分层剥离。

2.3 熔融盐法

最近研究发现,在合适的温度条件下,某些熔融盐亦可以作为刻蚀剂选择性刻蚀 MAX 相来生产 MXene。2016 年,Urbankowski 等^[19]首先使用熔融的氟化物盐(如 KF、LiF 和 NaF)从 Ti_4AlN_3 中刻蚀 Al 层,成功制备出了多层 $\text{Ti}_4\text{N}_3\text{T}_x$,通过插入四丁基氢氧化铵(TBAOH)完成分层,如图 2 所示。2019 年,Huang 等^[20]发现 Ti_3AlC_2 在 ZnCl_2 熔融盐中会发生反应,提出了一种新型的 Lewis 酸熔融盐法。其中, Zn^{2+} 作为 Lewis 酸发挥了 HF 酸中 H^+ 的作用, Cl^- 则等价 F^- ,与 M 原子配位,最终得到了表面为—Cl 基团的 MXene $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{Cl}_2$ 。可见,使用熔融盐或含卤素的有机蚀刻剂能够合成具有一—Cl 或—Br 端基的 MXene,并且熔融盐法制备 MXene 不会产生溶剂污染等问题,是一种新的环境友好的制备方法,因此是一种非常适合工业化生产的技术。

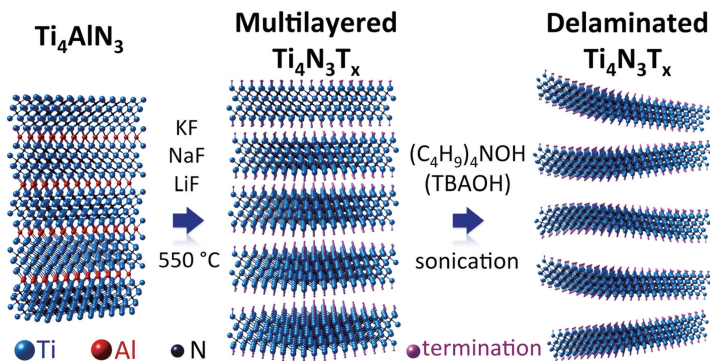


图 2 熔融盐刻蚀法^[19] (2016 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 2 Molten salt etching method (Reprinted with permission from Ref. [19];

Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry (Great Britain))

2.4 自下而上制备

除了上述自上而下的合成方法外,自下而上的方法也可用于合成 MXene,例如 ALD 和 CVD 等^[21,22]。Halim 等^[21]使用直流磁控溅射将 Ti、Al 和 C 元素沉积到绝缘蓝宝石衬底上来制造 MAX- Ti_3AlC_2 薄膜,在选择性刻蚀 Al 层后,得到的 Ti_3C_2 薄膜(19nm)在可见光范围内的透光率为 90%。此外,CVD 是一种制造 MXene 材料的新方法,可用于直接制备超薄 MXene。Xu 等^[23]利用甲烷为碳源,使用 CVD 技术在 Cu/Mo 合金表面上制备了大面积、高质量的超薄 $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$,并且通过改变实验条件很好地控制了 Mo_2C 晶体的尺寸和厚度。不同于自上而下的合成方法,自下而上的方法制备的 MXene 缺陷更少,且不会有表面官能团,更有利于后续研究其内在属性。因此,进一步探索自下而上的合成方法,得到具有各种功能的其他种类的单层 MXene,有利于对 MXene 的特性进行深入研究。

根据目前研究来看,尽管已经合成了大约 30 种类型的 MXene,但大多数应用都集中在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 上,因为其他 MXene 容易氧化^[24]。因此,解决氧化问题或保护 MXene 免受氧化是拓展 MXene 材料应用的

关键。而且,除 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 以外的 MXene,特别是一些氮化物的 MXene 仍然需要开发出高效、低成本的蚀刻技术和分层路线,这是未来 MXene 制备领域的一个重要的研究方向。此外,根据预测,一些氮化物 MXene 具有比碳氧化物 MXene 更高的导电性或半导体特性,并且具有其独特的磁性和铁磁性^[25]。有研究者在氨中通过高温处理将碳氧化物 MXene 转变为氮化物 MXene^[26]。然而,到目前只有少数氮化物 MXene 被制备出来^[27],未来还需继续探究氮化物 MXene 的制备方法。

3 MXene 的应用

自 2011 年 MXene 首次发现以来,由于其具有突出的特性,包括机械稳定性、高比表面积、生物相容性、易于功能化、抗菌特性、高导电性、亲水性及特殊的光学性质等,所以可以通过使用不同的制备方法,并通和其他材料复合,来调节其功能^[13]。目前,MXene 在光电催化^[28,29]、电磁屏蔽^[30,31]、能源转换与存储^[32,33]、传感器^[34,35]、生物医药^[36]、环境保护^[37]等领域都展现了巨大潜力,并且可以预见 MXene 将会在更广阔的领域发挥重要作用。

3.1 能量转换和存储

可充电电池和超级电容器是目前最有前景的电化学能量存储设备^[38]。MXene 自诞生起最初主要用于超级电容器领域,之后扩展到其他领域,如碱金属离子可充电电池等。

3.1.1 超级电容器 MXene 因其具有特殊的化学结构、良好的机械稳定性和高电导率等,目前已经成为新型的超级电容器电极材料。作为电容器的电极材料,不同的 MXene 的特点不尽相同,例如: Ti_3C_2 具有高导电性和稳定性; V_2C 和 Nb_2C 具有高电化学储存容量,但导电性相比 Ti_3C_2 较差。将 MXene 用作电极材料的超级电容器,有着快速的充/放电速率和稳定的循环寿命^[39,40]。然而,MXene 纳米片之间也会出现团聚现象,而影响 MXene 的电化学性能^[41]。Lukatskaya 等^[42]研究表明,MXene 薄膜的工作速率超过了传统的双电层电容器,且表现出更高的体电容和面电容。此外,MXene/聚合物膜可直接用作超级电容器中的电极,不仅可以抑制 MXene 薄片的再堆积,还可以显著提高电极的柔性^[43,44],在工业应用中有巨大的潜力^[13]。

3.1.2 可充电电池 目前,可充电离子(Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Al^{3+} 和 Ca^{2+})电池引起了社会极大的关注^[45~47]。2012 年,Naguib 等^[48]发现了 MXene Ti_2C 的电化学特性,并且通过自组装技术将 Ti_2C 柔性薄膜作为锂离子电池的电极^[49]。目前已有研究人员研究了 MXene 对于 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 的存储能力^[50],证明了将 Na^+ 、 K^+ 等离子嵌入 MXene 中的可行性,这表明了 MXene 在可充电电池领域中的巨大潜力。

3.2 光电催化

当前,光催化^[51]、电催化^[52]等技术的研究已经越来越广泛。由于 MXene 具有高电导率、特殊的光学性质以及丰富的表面官能团,已被广泛用作电催化剂和光催化剂,并且在未来十分有可能代替一些贵金属材料。在光催化领域,MXene 材料在通常情况下的主要作用是作为光催化材料的光生电子受体,因为在光催化反应过程中,MXene 的费米能级比目前绝大多数的半导体更低^[53]。另外,MXene 在光催化中还可促进光生电子-空穴对的分离^[54],或是作为光催化材料的载体限制光催化剂的尺寸、提高反应物的吸附能力等^[55~57]。Peng 等^[58]通过水热法制备了 $\text{TiO}_{2-x}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合光催化剂,在紫外光的照射下,光催化降解亚甲基蓝的效果明显优于纯 TiO_2 材料。另外,MXene 在水介质或环境大气中极易被氧化为 TiO_2 纳米晶体,利用这一特性,丁小惠等^[59]使用煅烧的方法,在 TiO_2 与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面形成肖特基势垒,这种异质结构能够有效促进光生电子和空穴的分离,从而提高光催化效率。Ran 等^[60]将 MXene 引入光解水产氢的体系中,使用水热法将 MXene Ti_3C_2 纳米颗粒集成到硫化镉纳米片表面,实现了高活性的光催化产氢。

而在电催化领域,通过利用 MXene 的亲水性及还原性,Wang 等^[61]构建了一种多级 Pt-MXene-碳纳

米管(CNTs)异质结用于碱性析氢(HER)催化,所制备的 HER 催化剂相对于可逆氢电极(RHE),表现出更高的稳定性(800h)和体积电流密度(-50mV 时高达 $230\text{mA}/\text{cm}^3$),以及更低的超电势($-10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时低至 -62mV),表明 MXene 在电催化方面有巨大的潜力。

3.3 电磁屏蔽

由于独特的结构和性能,许多 MXene 材料及 MXene 复合材料都具有优良的电磁波衰减性能,被广泛应用于电磁屏蔽领域。Yury 等^[62]使用快速界面自组装的方法获得了超薄 MXene Ti_3C_2 薄膜,将其用于电磁屏蔽,其单层薄膜可屏蔽大约 20% 的电磁波,而 24 层薄膜(厚度约 55nm)可屏蔽 99% 的电磁波,表现出非常高的电磁屏蔽效率。Gustav 团队^[63]利用纤维素纳米纤维(CNF)协同 MXene Ti_3C_2 构建了 CNF/MXene 气凝胶。该气凝胶在密度仅为 8.0 和 $1.5\text{mg}/\text{cm}^3$ 时,其电磁屏蔽效果可分别达到 74.6 和 35.5dB,大大超过了迄今为止报道的其他电磁屏蔽材料。此外,对 MXene 进行离子掺杂也可以进一步提升其电磁屏蔽性能。例如:将海藻酸钠插入 MXene- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 中会导致其层间距的增加,从而降低电导率,进而增加电磁波屏蔽性能^[64];另外将磁性离子掺杂到 MXene 中形成的复合材料也可以用于电磁波的屏蔽和吸收^[65]。

3.4 生物医药

MXene 由于具有特殊的二维平面纳米结构以及生物学效应,引起了纳米医学界的研究兴趣^[66]。例如 Huang 等^[67]使用静电纺丝技术制备了 MXene- Ti_3C_2 /左旋聚乳酸(PLLA)/聚羟基脂肪酸酯(PHA)复合纳米纤维用于细胞培养,通过引入大量的功能性亲水基团使纤维表现出优异的亲水性,为细胞生长提供了良好的微环境,显示了 MXene 在生物医药领域的独特潜力。

3.5 MXene 在柔性传感器方面的应用

柔性传感器主要包括柔性压力/应变传感器、柔性湿度传感器、柔性温度传感器及柔性多功能集成传感器等。根据工作机理的不同又可以分为:压阻式、电容式、压电式、摩擦电式及其他类型等。MXene 材料因其良好的导电性、机械强度、亲水性以及易于进行形貌调控等优点,逐渐在柔性传感器领域中发展起来。特别是在柔性压力/应变传感器方面取得了很好的进展。通常,制备柔性传感器有两种思路,一是在传感器中引入特殊的结构设计,如网格结构、仿生结构以及螺旋结构等^[68],以提高传感器的综合性能;二是选择一些功能敏感材料,与传感器结合,在不损害传感器自身特性的条件下使传感器具备了功能敏感材料的特点^[69]。目前应用在柔性传感器的材料主要有金属纳米颗粒和纳米线/片、碳纳米管、石墨烯以及一些功能敏感的高分子材料等。MXene 作为一种新型的二维纳米材料,首先充分考虑 MXene 自身的优点以及所需器件的目标需求,然后通过旋涂、喷涂、浸渍、压印、真空辅助过滤等技术将 MXene 与一些具有功能敏感性的材料复合起来形成新的传感体系,以获得最大的协同效应,继而得到高灵敏度、宽响应范围、快响应时间、低检测极限、高稳定性等性能优异的柔性传感器。

3.5.1 柔性压力/应变传感器 柔性压力/应变传感器因具有高灵敏度以及良好的机械稳定性等优良性能而在电子皮肤、医疗诊断、健康检测以及人机交互等方面都有广泛的应用。其主要的性能参数包括灵敏度、响应时间、检测范围、以及循环稳定性等。

MXene 因其良好的导电性以及丰富的表面官能团,可以与聚合物复合形成新的传感体系,明显提高传感器的电导率和灵敏度,在柔性压力/应变传感器领域有着广泛的应用。由于 MXene 具有片层状结构,因此在其施加外部压力时,会降低 MXene 的层间距,进而减小内部电阻^[70]。另外,诸如弯曲和伸展的外部应变会改变 MXene 薄片的堆叠特性,从而改变传感器件的电阻,得到灵敏度很高的压力/应变传感器。

Ye 等^[71]通过定向冷冻法来制备银纳米线(AgNWs)/MXene- Ti_3C_2 可压缩气凝胶,将复合气凝胶组装成三明治结构来制备柔性可穿戴的压力传感器。所制备的传感器具有超高的灵敏度(645.69kPa^{-1})、快速的响应时间(60ms)、以及较宽的检测范围($1\sim 9\text{kPa}$),同时具有出色的弯曲性能(从 $30^\circ\sim 90^\circ$),经过 1000 多次压缩释放循环后仍然保持良好的响应稳定性,此传感器可以用来监控人体生理信号(如呼吸、

脉搏等)。利用 MXene 良好的导电性,将 MXene 与某些柔性的聚合物膜结合,可以有效提高传感器的灵敏度。Wan 等^[72]通过将 MXene-Ti₃C₂ 浸渍到薄纸中,然后将其夹在带有叉指电极的聚乳酸(PLA)膜之间,组装柔性压力传感器,如图 3(a)所示。组装好的柔性压力传感器具有高灵敏度、宽检测范围(最高 30kPa)、低检测极限(10.2Pa)、快速响应(11ms)以及低功耗(10⁻⁸ W)等优点,并且经 10000 次循环表现出优异的稳定性。Wan 等还通过在弹性橡胶基底上铺展 MXene-Ti₃C₂ 和聚苯胺纤维(PANIF)层,构建具有类似瓷砖的堆叠式分层微结构,如图 3(b)所示^[73]。组装后的应变传感器具有宽检测范围、高灵敏度以及低检测极限,并且具有很好的机械稳定性,可以用于检测人体运动。Wang 等^[74]通过将 Ti₃C₂ 分散液与石墨烯的分散液直接混合,通过真空抽滤制备 Ti₃C₂/石墨烯薄膜,将其转移到聚二甲基硅氧烷(PDMS)基底上,如图 3(c)所示。所制备的应变传感器在自然状态下形成 Ti₃C₂/石墨烯/PDMS 分层结

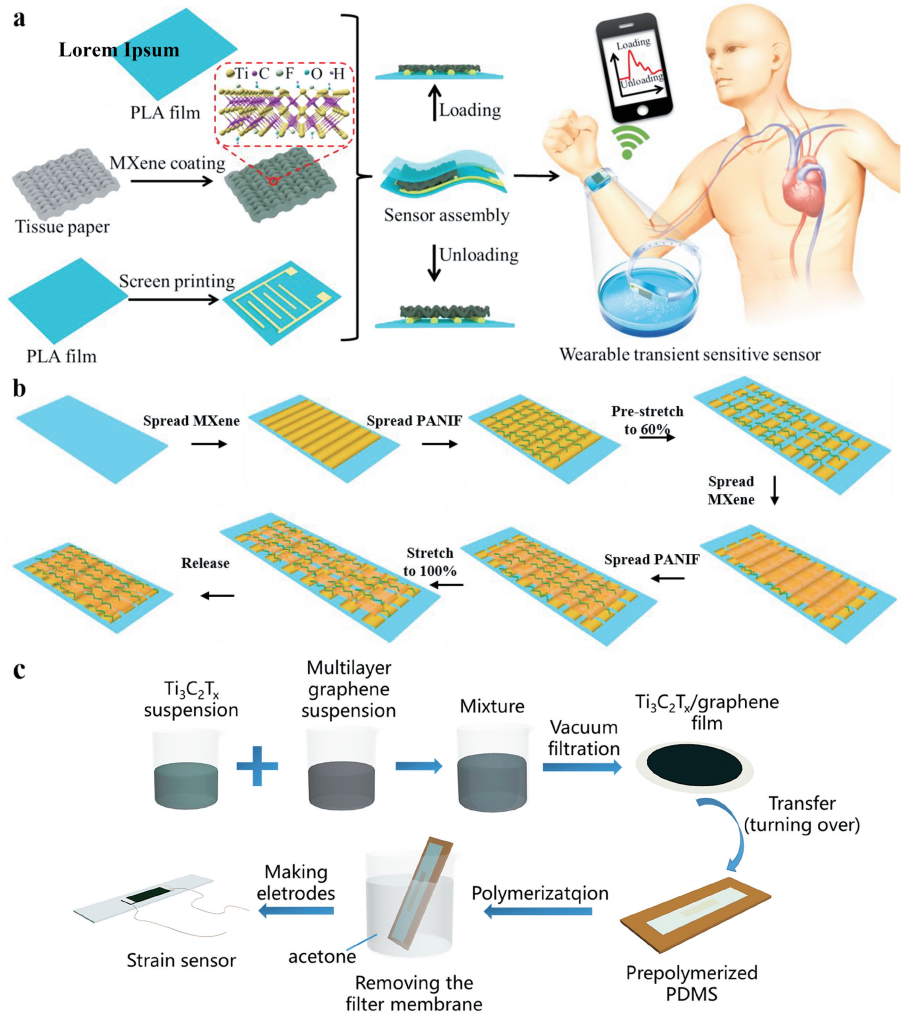


图 3 (a)MXene@PLA 柔性压力传感器的制备过程示意图^[72](2019 American Chemical Society 版权许可);
(b)柔性可穿戴 MXene/PANIF 应变传感器的制造示意图^[73](2020 Elsevier Ltd. 版权许可);
(c) Ti₃C₂T_x/石墨烯应变传感器的制造示意图^[74](2019 Elsevier Ltd. 版权许可)

Figure 3 (a) Preparation process diagram of MXene@PLA flexible pressure sensor. (Reprinted with permission from Ref.[72]; Copyright (2019) American Chemical Society) (b) Manufacturing diagram of MXene/PANIF flexible wearable strain sensor. (Reprinted with permission from Ref.[73]; Copyright (2020) Elsevier Ltd.) (c) Manufacturing diagram of Ti₃C₂T_x/graphene strain sensor. (Reprinted with permission from Ref.[74]; Copyright (2019) Elsevier Ltd.)

构,该传感器具有低检测极限($\sim 0.025\%$)、高线性度($R^2 > 0.98$)以及高循环稳定性(超过 5000 个循环),并且可以全方位对人体运动进行监控。因此,利用 MXene 优异的导电性,在未来可以继续将其与其他的柔性聚合物相结合,探究其在压力/应变传感器领域的巨大潜力。

3.5.2 柔性湿度传感器 当前,研究者们已研究了多种纳米材料用于湿度传感器,例如氧化石墨烯、 MoS_2 、金属氧化物等。MXene 作为新型的纳米材料,具有优异的导电性和亲水性,以及 $-\text{OH}$ 等亲水性的表面活性基团,在湿度传感器领域也有着巨大的潜力。将 MXene 湿度传感器的基本工作原理是:当 MXene 与聚合物膜结合^[76],在低湿度的条件下,复合膜层与层之间有着相对紧密的层间距,当它与水接触后,会通过氢键吸附外界的水分子,分子进入复合膜的层间,使纤维之间的空间变大,离子传输变慢,从而增加 MXene 片层之间的电阻,表现出器件输出电阻随着湿度的变化而变化。根据 MXene 本身湿度响应的特性,太惠玲等^[75]制备了一种基于 MXene NbC 的湿度传感器,具有高比表面积和优异的吸水性,表现出响应范围大(电阻变化超过 3 个数量级)和响应速度快(95%RH 下响应时间为 0.9s)等优点。此外,将 MXene 与其他材料复合,可以表现出对湿度敏感的协同效应,用于可穿戴电子设备,可以监测人体呼吸和情绪变化等。Xing 等^[77]在二维 MXene Ti_3C_2 上原位生长 TiO_2 纳米线,制备出一种类似海胆的 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料,如图 4 所示。所得复合材料与纯 Ti_3C_2 或 TiO_2 材料相比,比表面积高出一个数量级,在低相对湿度环境中展现出高灵敏度。该传感器能够以非接触方式检测湿度,并且可以监控指尖的接近,在人机交互方面具有巨大潜力。刘慧安^[78]使用旋涂的方法制备了 MXene Ti_3C_2 湿敏薄膜和 MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Ag}$ 湿敏薄膜,同时利用材料表面处理技术,对薄膜进行亲水处理,将其用于湿度传感器,制备的湿度传感器的响应/恢复时间分别为 127ms 和 384ms,表现出了快速响应特性,可应用于非接触手势识别。

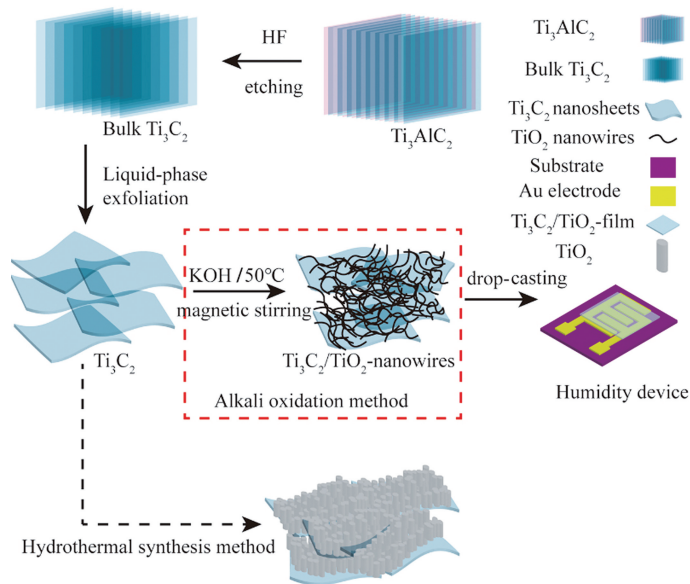


图 4 $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ 传感器的制备过程^[77](2019 American Chemical Society 版权许可)

Figure 4 Preparation process of $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ sensor. (Reprinted with permission from Ref. [77];

Copyright (2019) American Chemical Society)

3.5.3 柔性温度传感器 MXene 具有很高的电导率,并且又有很好的导热性,在柔性温度传感器领域有着巨大的潜力。利用 MXene 的导电性和导热性,将其与一些温敏材料相结合,可以得到灵敏度更高的温度传感器。Kuang 等^[79]在甘油/水二元溶剂中,将 MXene 纳米片引入单宁酸修饰的纤维素纳米纤维/聚丙烯酰胺(HAPAM)凝胶网络中制备复合水凝胶,将其用作温度传感器,在宽温度范围($-36\sim 60^\circ\text{C}$)下显示出出色的柔韧性和导电性,并且在大于 7 天的开放环境中表现出长期的稳定性。Ran 等^[80]通过

将 MXene 引入具有自修复能力的 HAPAM 和具有温度敏感性的聚异丙基丙烯酸酯(PNIPAM)复合水凝胶网络中,得到了具有自修复性能和良好导热性的高强度水凝胶。复合水凝胶表现出良好的温度敏感性,因此具有用作温度传感器的潜力。

3. 5. 4 柔性气体传感器 根据目前研究表明,MXene-Ti₃C₂ 具有较大的比表面积以及气体吸附表面,其表面官能团的含量和种类对气体的选择性和响应灵敏度有一定的影响,因此通过调节表面官能团的比例可以增强 MXene 的气体选择性,可以使 MXene 成为优良的气体传感材料。而且,相对于无表面官能团的 MXene,表面富含氧官能团的 MXene 具有更好的选择性。Lee 等^[81]报道了基于 Ti₃C₂ 的气体传感器。通过使用溶液浇铸法将 Ti₃C₂ 纳米片复合在柔性聚酰亚胺(PI)薄膜上,制作出能在室温下检测乙醇、甲醇、丙酮、氨气等 VOC 气体的柔性气体传感器。气体的吸附/解吸过程会使 Ti₃C₂ 表面的电信号发生变化。图 5 中显示了 Ti₃C₂T_x 对氨气的气敏机理,可能是氨气作用在了 Ti₃C₂ 表面的活性缺陷部位,也可能是氨气与 MXene 表面官能团发生了类似于氢键的相互作用。

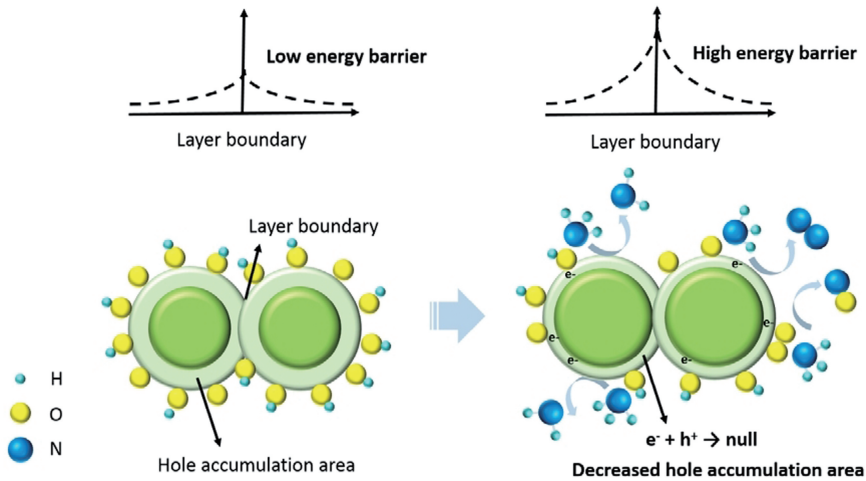


图 5 Ti₃C₂T_x 对氨气可能的吸附原理图^[81] (2017 American Chemical Society 版权许可)

Figure 5 A schematic illustration of the possible gas sensing mechanism of the Ti₃C₂T_x MXene for NH₃ gas. (Reprinted with permission from Ref. [81]; Copyright (2017) American Chemical Society)

此外,MXene 已被证明可以在室温,甚至低温下,都具有良好的响应性能,表现出了稳定的气体响应性,这将有效地解决金属氧化物气体传感材料的工作温度较高的问题,因此 MXene 对于构建室温下对气体有高灵敏度以及高选择性的传感器有很大的潜力。Han 等^[82]通过合成高活性聚苯胺(PANI)/MXene 纳米复合材料,制备出室温下就可以对乙醇气体具有高选择性的柔性气体传感器。在 MXene 与纳米复合材料的协同作用下,传感器在室温条件下显示出高检测灵敏度、快速响应以及良好的机械稳定性。目前已有大量研究将 MXene 作为气体传感材料,虽然其本身具有稳定的气体响应以及气体选择性,但灵敏度较低仍然是其作为气敏材料的不足之处,因此未来仍然需要对 MXene 进行进一步的处理,如对其进行表面官能团修饰或将其作为气体敏感材料的载体,以期获得具有更优良特性的气体敏感材料和器件。

4 结语

本文对 MXene 的结构特点、制备方法及在多个领域的应用等进行了总结,其中重点介绍其在柔性传感器领域的研究进展。一方面,尽管 MXene 的刻蚀分层方法已经趋于成熟,但在未来探究 MXene 的绿色合成方法仍然很有必要。目前研究中制备的 MXene 材料多是以 Ti₃C₂T_x 为主,因此亟需开发其他 MXene 材料的高效、低成本蚀刻技术和分层路线。特别是,由于 MXene 容易氧化,如何保护 MXene 免受氧化也是未来制备技术中的关键。另一方面,归功于 MXene 材料具有的二维层状结构以及良好的物

理特性,其在柔性传感器领域已逐渐成为新的研究热点。如何使柔性传感器同时具有高灵敏度及宽响应范围,以及良好的循环稳定性一直是传感器领域中的一个重要问题。研究者们通过利用 MXene 的特性将 MXene 材料与其他材料复合形成新的传感体系,可以得到具有高灵敏度、宽响应范围的多功能柔性传感器。可以预测,未来 MXene 材料将会在柔性传感器领域中发挥更大的作用,如何充分发挥 MXene 的潜力,是未来柔性传感器领域乃至其他领域的一个重要挑战。

参考文献:

- [1] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, Lu J, Niu J, Min H, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum M W. *Adv Mater*, 2011,23(37): 4248~4253.
- [2] Mashtalir O, Naguib M, Mochalin V N, Dall'Agnese Y, Min H, Barsoum M W, Gogotsi Y. *Nat Commun*, 2013, 4:1716.
- [3] W Barsoum M, El Raghy T. *J Am Ceram Soc*,1996,79(7):1371~1378.
- [4] Hantanasirisakul K, Gogotsi Y. *Adv Mater*,2018,30(52):1804779.
- [5] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, Gogotsi Y. *Adv Mater*,2013,26:992~1005.
- [6] Szuplewska A, Kulpińska D, Dybko A, Chudy M, Jastrzębska A M, Olszyna A, Brzózka Z. *Trends Biotechnol*,2020,38(3): 264~279.
- [7] Tang Q, Zhou Z. *Prog Mater Sci*,2013,58(8): 1244~1315.
- [8] Anasori B R, Luhatskaya M, Gogotsi Y. *Nat Rev Mater*,2017,2(10): 16098.
- [9] Cao M S, Cai Y Z, He P, Shu J C, Cao W Q, Yuan J. *Chem Eng J*, 2019,359:1265~1302.
- [10] Tang Q,Zhou Z,Shen P. *J Am Chem Soc*,2012,134(40): 16909~16916.
- [11] Varma, Rajender S. *Green Chem*,2008,10(11): 1129.
- [12] Baig R B, Varma R. *Chem Inform*,2012,43(4): 1559~1584.
- [13] Gao L, Li C, Huang W, Mei S, Lin H, Ou Q, Zhang Y, Guo J, Zhang F, Xu S, Zhang H. *Chem Mater*, 2020,32 (5): 1703~1747.
- [14] Seh Z, Fredrickson K, Anasori B, Kibsgaard J, Strickler A, Lukatskaya M, Gogotsi Y, Jaramillo T, Vojvodic A. *ACS Energy Lett*, 2016,1 (3): 589~594.
- [15] Ghidui M, Lukatskaya M R, Zhao M Q, Gogotsi Y, Barsoum M W. *Nature*,2014,516: 78~81.
- [16] Halim J, Kota S, Lukatskaya M R, Naguib M, Barsoum M W. *Adv Funct Mater*, 2016,26(18): 3118~3127.
- [17] Mashtalir O, Naguib M, Dyatkin B, Gogotsi Y, Barsoum M W. *Mater Chem Phys*,2013,139(1): 147~152.
- [18] Wang L, Zhang H, Wang B, Shen C, Zhang C, Hu Q, Zhou A, Liu B. *Electron Mater Lett*, 2016, 12: 702~710.
- [19] Urbankowski P, Anasori B, Makaryan T, Er D, Kota S, Walsh P L, Zhao M, Shenoy V B, Barsoum M W, Gogotsi Y. *Nanoscale*. 2016, 8(22):11385~11391.
- [20] Li Y, Shao H, Lin Z, Lu J, Huang Q. *Nat Mater*,2020,19(8): 894~899.
- [21] Halim J, Lukatskaya M R, Cook K M, Lu J, Smith C R, Näslund L, May S J, Hultman L, Gogotsi Y, Eklund P, Barsoum M W. *Chem Mater*, 2014,26(7):2374~2381.
- [22] Gogotsi Y. *Nat Mater*,2015,14(11):1079~1080.
- [23] Xu C, Wang L, Liu Z, Chen L, Guo J, Ning K, Ma X L, Cheng H M, Ren W. *Nat Mater*, 2015,14(11):1135~1141.
- [24] Vahidmohammadi A, Rosen J, Gogotsi Y. *Science*, 2021, 372(6547):eabf1581.
- [25] Gogotsi Y,Anasori B,Frey C N,Dong L,Kumar H. *ACS Nano*, 2017, (11):7648~7655.
- [26] Urbankowski P, Anasori B, Hantanasirisakul K, Yang L, Zhang L, Haines B,May S, Billinge S, Gogotsi Y. *Nanoscale*, 2017, 9: 17722~17730.
- [27] Venkateshalu S, Cherusseri J, Karnan M, Kumar K S, Grace A N. *ACS Omega*, 2020, 5 (29): 17983~17992.
- [28] Zhang X, Zhang Z, Zhou Z. *J Energy Chem*,2018,27(1):73~85.
- [29] Venkateshalu S, Grace A N. *Appl Mater Today*,2020,18:100509.
- [30] Wang H, Sun Y, Wu Y, Tu W, Wu S, Yuan X, Zeng G, Xu Z, Li S, Chew J W. *Appl Catal B*, 2018, 245:290~301.
- [31] Jo Y K, Lee J M, Son S, Hwang S J. *J Photochem Photobiol C*, 2019,40:150~190.
- [32] Wu D, Wu M, Yang J, Zhang H, Xie K, Lin C T, Yu A, Yu J, Fu L. *Mater Lett*, 2019, 236(feb.1):412~415.
- [33] Yue Y, Liu N, Liu W, Li M, Ma Y, Luo C, Wang S, Rao J, Hu X, Su J. *Nano Energy*,2018,50:79~87.
- [34] Cao M S, Cai Y Z, He P, Shu J C, Cao W Q, Yuan J. *Chem Eng J*, 2019,359:1265~1302.

- [35] Jastrzebska A M, Szuplewska A, Wojciechowski T, Chudy M, Ziemkowska W, Chlubny L, Rozmyslowska A, Olszyna A. *J Hazard Mater*, 2017,339(oct. 5):1~8.
- [36] Manawi Y, Kochkodan V, Hussein M A, Khaleel M A, Hilal N. *Desalination*,2016,391;69~88.
- [37] Liu P, Yao Z, Ng V M H, Zhou J, Kong L B, Yue K. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2018,115;371~382.
- [38] Wang F, Wu X, Yuan X, Liu Z, Zhang Y, Fu L, Zhu Y, Zhou Q, Wu Y, Huang W. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(22);6816~6854.
- [39] Yuan W, Cheng L, Wu H, Zhang Y, Shilin L, Guo X. *Chem Commun*, 2018,54(22); 2755~2758.
- [40] Jiang Q, Lei Y, Liang H, Xi K, Alshareef H N. *Energy Storage Mater*, 2020, 27; 78~95.
- [41] Li Z, Dall'Agnese Y, Guo J, Huang H, Xu S. *J Mater Chem A*, 2020,8(32);16649~16660.
- [42] Lukatskaya M R, Kota S, Lin Z, Zhao M Q, Shpigel N, Levi M D, Halim J, Taberna P L, Barsoum M W, Simon P. *Nat Energy*, 2017,2;17105.
- [43] Yang J, bao W, Jaumaux P, Zhang S, Wang C, Wang G. *Adv Mater Interfaces*, 2019,6 (8);1802004.
- [44] Ng V M H, Huang H, Zhou K, Lee P S, Que W, Xu J Z, Kong L B. *J Mater Chem A*, 2017, 5; 3039~3068.
- [45] Wu Y, Nie P, Wu L, Hui D, Zhang X. *Chem Eng J*, 2017,334(15);932~938.
- [46] Zhao M Q, Xie X, Ren C E, Makaryan T, Anasori B, Wang G, Gogotsi Y. *Adv Mater*, 2017,29(37);1702410. 1~1702410. 7.
- [47] Jiao L, Zhang C, Geng C, Wu S, Yang Q. *Adv Energy Mater*, 2019,9(19);1900219.
- [48] Naguib M, Come J, Dyatkin B, Presser V, Taberna P, Simon P, Barsoum M W, Gogotsi Y. *Electrochem Commun*,2012,16(1): 61~64.
- [49] Zhao Q, Zhu Q, Miao J, Miao J, Zhang P, Xu B. *Nanoscale*, 2019, 11(17);8442~8448.
- [50] Xie Y, Dall'Agnese Y, Naguib M, Gogotsi Y, Barsoum M W, Zhuang H L, Kent P R. *ACS Nano*, 2014,8(9);9606~9615.
- [51] Upadhyay A P, Behara D K, Sharma G P, Upadhyay A P, Behara D K, Sharma G P, Bajpai A, Sivakumar S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013,5(19);9554~9562.
- [52] Centi G, Perathoner S. *Catal Today*,2010,150(1/2);151~162.
- [53] An X, Wang W, Wang J, Duan H, Shi J, Yu X. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20; 11405~11411.
- [54] Kuang P Y, Zheng P X, Liu Z Q, Lei J L, Wu H, Li N, Ma T Y. *Small*, 2016, 12; 6735~6744.
- [55] Peng C, Wang H, Yu H, Peng F. *Mater Res Bull*, 2017, 89; 16~25.
- [56] Li Y H, Zhang F, Chen Y, Li J Y, Xu Y J. *Green Chem*, 2020, 22; 163~169.
- [57] Cao S, Shen B, Tong T, Fu J, Yu J. *Adv Funct Mater*, 2018, 28; 1800136.
- [58] Peng C, Yang X, Li Y, Y Li, Yu H, Wang H, Peng F. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016,8; 6051.
- [59] 丁小惠, 李春虎, 李迎春. *化学工程与技术*, 2018, 8(5); 326~332.
- [60] Ran J, Gao G, Li F T, Ma T Y, Du A, Qiao S Z. *Nat Commun*, 2017,8;13907.
- [61] Cui C, Cheng R, Zhang H, Zhang C, Ma Y, Shi C, Fan B, Wang H, Wang X. *Adv Funct Mater*, 2020,30(47);2000693a.
- [62] Yun T, Kim H, Iqbal A, Cho Y S, Lee G S, Kim M K, Kim S J, Kim D, Gogotsi Y, Kim S O, Koo C M. *Adv Mater*, 2020, 32(9);1906769.
- [63] Zeng Z, Wang C,Siqueira G, Han D, Huch A, Abdolhosseinzadeh S,Heier J, Nüesch F, Zhang C, Nyström G. *Adv Sci*, 2020, 7(15); 2000979.
- [64] Lai S, Jang S K, Cho J H, Lee S. *Nanoscale*, 2018,10; 5191~5197.
- [65] Feng W, Luo H, Zeng S, Chen C, Deng L, Tan Y, Zhou X, Peng S, Zhang H. *Mater Chem Front*, 2018, 2;2320~2326.
- [66] Wang Y, Feng W, Chen Y. *Chin Chem Lett*,2020,31(4);937~946.
- [67] Huang R, Chen X, Dong Y, Zhang X, Jin L. *ACS Appl Bio Mater*, 2020,3(4);2125~2131.
- [68] Yin C, Wang R, Jing S, Lian G. *Adv Mater*, 2015,27(45);7365~7371.
- [69] Yamada T, Hayamizu Y, Yamamoto Y, Yomogida Y, Izadi-Najafabadi A, Futaba D N, Hata K. *Nat Nanotechnol*, 2011,6(5); 296~301.
- [70] Yue Y, Liu N, Liu W, Li M, Ma Y, Luo C, Wang S, Rao J, Hu X, Su J. *Nano Energy*, 2018, 50; 79~87.
- [71] Bi L, Yang Z, Chen L, Wu Z, Ye C. *J Mater Chem A*, 2020,8;20030~20036.
- [72] Guo Y, Zhong M, Fang Z, Wan P, Yu G. *Nano Lett*, 2019, 19(2); 1143~1150.
- [73] Chao M, Wang Y, Ma D, Wu X, Zhang W, Zhang L, Wan P. *Nano Energy*, 2020,31(4); 937~946.
- [74] Yang Y, Cao Z, He P, Shi L, Ding G, Wang R, Sun J. *Nano Energy*, 2019,66;104134.
- [75] 太惠玲, 赵秋妮, 徐建龙, 段再华, 袁震, 蒋亚东, 谢光忠, 杜晓松. *中国*, CN111366615A[P]. 2020-03-26.
- [76] An H, Habib T, Shah S A, Gao H, Anish P, Ian E, Zhao X, Miladin R, Micah J G, Lutkenhaus J L. *ACS Appl Nano Mater*, 2019,2(2);948~955.

- [77] Li N, Jiang Y, Zhou C, Xiao Y, Meng B, Wang Z, Huang D, Xing C, Peng Z. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(41): 38116~38125.
- [78] 刘慧安. 基于 MXene-Ti₃C₂T_x 和 MXene-Ti₃C₂T_x/Ag 的快响应湿度传感器研究. 深圳:深圳大学, 2019.
- [79] Wei Y, Xiang L, Ou H, Li F, Zhang Y, Qian Y, Hao L, Diao J, Zhang M, Zhu P, Y Liu, Kuang Y, Chen G. Adv Funct Mater, 2020, 30:2005135.
- [80] Zhang Y L, Chen K X, Li Y, Lan J, Ran R. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(50):47350~47357.
- [81] Lee E, Vahidmohammadi A, Prorok B C, Yoon Y S, Beidaghi M, Kim D J. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(42):37184~37190.
- [82] Zhao L, Wang K, Wei W, Wang L, Han W. InfoMat, 2019, 1(3): 407~416.

Research Progress of Applications of MXene in Flexible Electronic Sensors

DING Shan-shan¹, LOU Yao-yuan¹, WANG Bin^{1,2*}, WANG Chuan-chun², WANG Jie¹,
MA Jia-yu¹, JIN Xu¹, LI Xiu-yan¹

(1. School of Materials Design & Engineering, Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R & D and Assessment, Beijing Engineering Research Center of Textile Nanofiber, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Key Laboratory of Garment Efficiency and Function Innovation Design, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In recent years, with the rapid development of wearable electronic products, flexible sensors have also received more and more attention. Two-dimensional transition metal carbonitrides (MXene) has been widely applied in electromagnetic shielding, biomedical, energy conversion and storage, sensors and other fields because of its good mechanical properties, excellent conductivity and hydrophilicity and other advantages. The structural characteristics and producing methods of MXene and its applications are introduced firstly. Furthermore, the application progress of MXene in the flexible sensors, such as flexible stress/strain sensors, flexible temperature sensors, flexible humidity sensors, and flexible gas sensors, is highlighted and summarized. And the application progress of MXene in the field of flexible sensors is also summarized. Last, that MXene-based flexible sensors will have greater development potential in the future are predicted.

Key words: MXene; Two-dimensional materials; Flexible sensors