

MXene基复合材料的制备及其在钠、钾离子电池中的应用

刘纳 王雅婷 修石健 李仁哲 权波

Preparation of MXene-based composites and their applications in sodium and potassium-ion batteries

LIU Na, WANG Yating, XIU Shijian, LI Renzhe, QUAN Bo

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231218.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ti基MXene及其复合材料在金属离子电池中的进展

Research progress of Ti-based MXene and its composites in metal-ion batteries

复合材料学报. 2020, 37(12): 2984–3003 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200717.001>

尿素改性对钠离子电池负极材料 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 电化学性能的影响

Effect on the electrochemical performance of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ modified by $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ as anode materials for rechargeable Na-ion batteries

复合材料学报. 2017, 34(6): 1293–1299 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161101.001>

静电纺聚乙烯-乙烯醇磺酸锂/聚酰亚胺锂离子电池隔膜复合材料的电化学性能

Electrochemical properties of lithium ethylene-vinyl alcohol copolymer sulfate/polyimide Li-ion battery separator composite by electrospinning

复合材料学报. 2018, 35(10): 2632–2639 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171218.001>

静电纺PMMA/EVOH- SO_3Li 锂离子电池隔膜复合材料的制备及性能

Preparation and properties of PMMA/EVOH- SO_3Li Li-ion battery separator composite by electrospinning

复合材料学报. 2018, 35(3): 477–484 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170608.004>

三维多级孔石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及电化学性能

Preparation and electrochemical performance of 3D hierarchical porous graphene/polyaniline composites

复合材料学报. 2019, 36(7): 1591–1600 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181017.001>

混合氨-碱沉淀剂制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /还原氧化石墨烯复合材料及其电化学性能

Ammonia-alkali mixed precipitant route for preparation of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /reduced graphene oxide composites and electrochemical performance

复合材料学报. 2017, 34(7): 1589–1595 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161013.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20231218.001

MXene 基复合材料的制备及其在钠、钾离子电池中的应用



分享本文

刘纳, 王雅婷, 修石健, 李仁哲, 权波*

(延边大学 化学系, 化学国家级实验教学示范中心, 延吉 133002)

摘要: MXene 及其复合材料在二次电池领域得到了广泛的应用。MXene 作为一种新型二维过渡金属碳化物层状材料, 它的电导率极高, 比表面积极大, 层状结构独特, 表面活性位点众多, 离子传输路径极短, 力学性能卓越, 因此, MXene 已经被广泛地应用于储能、吸附、催化等各个领域。以 MXene 基构建复合材料不仅可以提高导电性, 缓解体积膨胀, 反过来还可以抑制 MXene 堆叠, 获得更好的电化学性能。本文综述了 MXene 含氟和无氟的合成方法, 分析了 MXene 及其复合材料在钠、钾离子电池中的应用及性能。最后, 阐述了 MXene 及其复合材料的挑战和前景。

关键词: MXene 复合材料; 钠离子电池; 钾离子电池; 电化学性能; 合成方法

中图分类号: TM912; TB30; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)11-5894-14

Preparation of MXene-based composites and their applications in sodium and potassium-ion batteries

LIU Na, WANG Yating, XIU Shijian, LI Renzhe, QUAN Bo*

(National Demonstration Centre for Experimental Chemistry Education, Department of Chemistry, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: MXene and its composite materials have been widely used in the field of secondary batteries. As a new two-dimensional transition metal carbide layered material, MXene has been widely used in energy storage, adsorption, catalysis and other fields. Constructing composites based on MXene not only improves conductivity and alleviates volume expansion, but also in turn inhibits MXene stacking and obtains better electrochemical performance. In this paper, the synthesis methods of MXene containing fluorine and fluorine-free are reviewed, and the application and performance of MXene and its composites in sodium and potassium-ion batteries are analyzed. Finally, the challenges and prospects of MXene and its composites are elaborated.

Keywords: MXene composites; sodium-ion battery; potassium-ion battery; electrochemical performance; synthesis methods

随着人们对能源需求的提高, 全球化石燃料的消耗量在逐年增加, 传统化石能源的不可再生性和环境污染性导致能源危机。因此各国开始逐渐转向开发和利用一些新型的清洁能源, 比如风能、太阳能等, 这些能源系统具有可再生且不产生温室气体的优势, 但不易储存和持续使用^[1-2]。

因此, 需要开发先进、简单且便宜的储能系统。目前而言, 在各种能量存储系统中化学电源兼具好的灵活性、能源转换效率高和方便维护等优势, 其中锂离子电池 (LIBs) 是应用最广泛的二次电池。例如应用于可移动式电子产品、混合动力汽车及可再生能源储备等领域, 降低了对化石燃料的依

收稿日期: 2023-09-27; 修回日期: 2023-11-15; 录用日期: 2023-12-06; 网络首发时间: 2023-12-19 11:39:14

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231218.001>

基金项目: 吉林省教育厅科学技术项目 (JJKH20191122KJ)

Science and Technology Project of Jilin Provincial Department of Education (JJKH20191122KJ)

通信作者: 权波, 博士, 教授, 研究方向为无机材料、功能复合材料 E-mail: quanbo@ybu.edu.cn

引用格式: 刘纳, 王雅婷, 修石健, 等. MXene 基复合材料的制备及其在钠、钾离子电池中的应用 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(11): 5894-5907.

LIU Na, WANG Yating, XIU Shijian, et al. Preparation of MXene-based composites and their applications in sodium and potassium-ion batteries[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(11): 5894-5907(in Chinese).

赖。然而锂资源在地壳中的储量有限且分布不均,这导致了 LIBs 的价格大大提高^[3]。由于锂和钠、钾属于同一主族,具有相似的物理和化学性质,且地壳中金属钠、钾储量非常丰富,因此钠离子电池(SIBs)和钾离子电池(KIBs)被认为是最佳的候选储能体系^[3]。其中构造高性能碱金属离子电池的关键之一是电极材料^[4]。在众多材料中,二维材料具有明显的优势。自从石墨烯被发现以来^[5],已经在储能领域得到了广泛关注及研究^[6]。近些年,二维 MXene 在被 Gogotsi 等^[7]报道后进入人们视野中,这是一种二维层状过渡金属碳化物或氮化物材料,称为 MXene^[8-12]。MXene 由化学式 $M_{n+1}X_nT_x$ 表示,从三维 MAX 结构($M_{n+1}AX_n$)中选择性蚀刻出元素“A”后获得,其中 M 为早期过渡金属元素(M=Ti、Sr、V、Cr、Ta、Nb、Zr、Mo、Hf),A 是第Ⅲ主族和第Ⅳ主族的金属元素,X 为碳或碳氮复合物或氮; $n=1、2$ 或 3 ;T 表示表面终端,如—O、—OH 或—F。MXene 材料兼具金属和陶瓷的特性,具有高刚性、高耐腐蚀性、高电子传导性和优异的导热性。此外,由于其独特的表面官能团、可调化学组成和物理化学性质,MXene 还具有良好的亲水性、柔韧性、可塑性和大比表面积^[13],适用于超级电容器^[14]、可充电池^[15-16]、催化剂^[17]、氧还原和析氧^[18]等。最重要的是,MXene 具有赅电容存储机制,是电化学储能非常有前途的电极材料。

1 MXene 材料的合成方法

MAX 是一种层状六方晶体结构,其中 M 层几乎是封闭的,X 原子占据了八面体位,A 原子填充于 M 和 X 形成的片层中,交替堆叠形成 $M_{n+1}AX_n$ 。M—X 键具有金属键、离子键和共价键特征。并且具有比 M—A 金属键更强的结合能。因此 M—A 键比 M—X 键更容易断裂。这为选择性蚀刻 A 层提供了可能性。本文将合成方法分为两类介绍:含有氟化氢(HF)的蚀刻方法和其他无氟化氢的蚀刻方法。

1.1 含氟化氢蚀刻法

含氟蚀刻通常分为氢氟酸直接蚀刻、氟化锂和盐酸蚀刻、含氟铵盐蚀刻等,含氟蚀刻 MXene 是一种普遍且高效的办法。

2011 年 Naguib 等^[8]首次报道 MXene 的合成方法(图 1(a))。在室温条件下于 50wt% 的 HF 溶液中蚀刻 Ti_3AlC_2 粉末,生成了手风琴状多层结构

的 MXene(图 1(b)),其表面终端为—O、—OH 和—F。由于 HF 具有强腐蚀性,在安全方面存在隐患,因此 2014 年 Gogotsi 团队^[19]巧妙地将 LiF 和 HCl 的溶液混合来合成 MXene,这种混合溶液原位产生浓度通常 $\leq 5\text{wt}\%$ 的 HF^[20],因此需要较长的蚀刻时间($\geq 24\text{h}$)。原位 HF 刻蚀 MXene,由于薄片之间会有水和阳离子的嵌入扩大了 MXene 的层间距^[19]、降低了薄片间相互作用力,因此只需用手摇动或超声处理,产物就可以直接分成单层薄片。该方法提高了制备的安全性,同时 XRD 图谱也证明—F 终端含量降低了^[21-22](图 1(c)~1(e))。此外,与 HCl 混合的 NaF、 FeF_3 、KF 和 CaF_2 也可以代替 LiF, H_2SO_4 可以代替 HCl,该方法也成功制备了 Nb_2CT_x ^[23]、 Ti_2CT_x ^[23]、 $Mo_2TiC_2T_x$ ^[24]、 $Cr_2TiC_2T_x$ ^[24]、 Mo_2CT_x ^[25] 等。含—F 的铵盐(NH_4HF_2 、 NH_4F)也被用于制备各种 MXene,如 $Ti_3C_2T_x$ 、 Ti_2CT_x 、 V_2CT_x ^[26-30]。虽然在刻蚀过程中 MXene 薄片之间有 NH_4^+ 的嵌入,可以扩大层间距,但此方法不能剥离出单层 MXene^[31]。含氟方法虽然制备过程简单高效,但 HF 会对环境造成一定影响,因此亟需寻找无毒无害的制备方法。

1.2 无氟化氢蚀刻法

为了避免 HF 对环境的危害,研究人员探索了无氟蚀刻方法来满足应用的需求。本文介绍了强酸强碱蚀刻法、电化学蚀刻法、熔融盐蚀刻法及一些新颖的蚀刻方法。

由于 MAX 中的“A”元素与 Cl^-/OH^- 具有一定的结合能力,理论上可以通过 HCl 或 NaOH 蚀刻 MAX。Wang 等^[32]基于第一原理计算揭示了各种 MAX 相在 HCl 中蚀刻 A(A=Al 或 Ga)层元素的可行性,并通过水热法合成了无氟末端 MXene。碱蚀刻可能会在 MXene 表面上形成一些 Al 氧化物和氢氧化物层阻碍进一步蚀刻。Li 等^[33]通过高温和高浓度的碱蚀刻,最终在 270°C 的 27.5mol/L NaOH 溶液中获得纯度高达 92% 的 $Ti_3C_2T_x$ (图 2(a))。低温下铝氧化物及氢氧化物阻碍了铝的提取过程;在高温下一些铝氧化物及氢氧化物溶解于低浓度 NaOH 中,但高含水量导致 MXene 氧化并产生钛的氧化(NTOs)。根据拜耳工艺,高温和高浓度 NaOH 将有助于氧化铝及氢氧化物的溶解。使用 KOH 可以获得类似的结果^[34-35]。这类水热方法可以顺利进行是由于高浓度的酸或碱可以提供仅 A 层元素反应所需的热力学条件,同时高压可以确

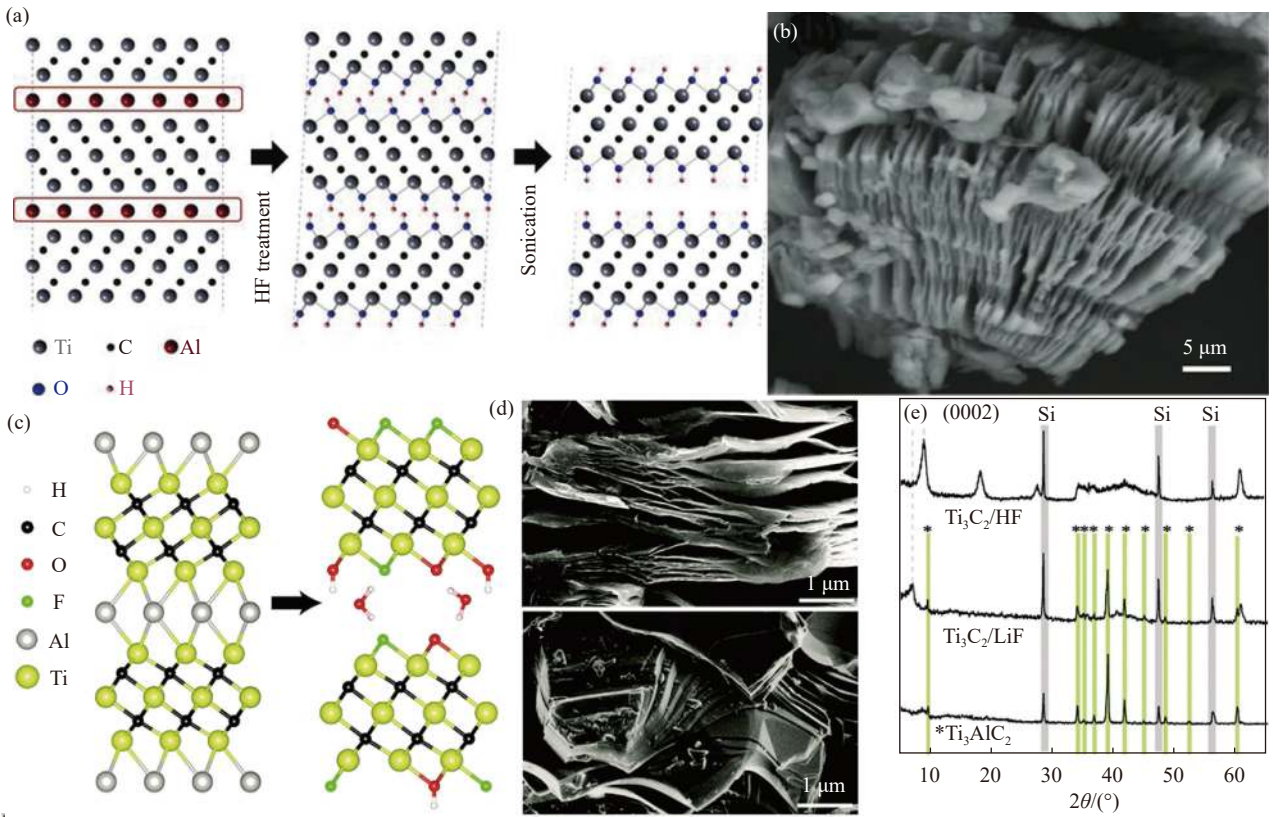


图 1 (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 与 HF 反应后 Al 原子被 OH 取代并在甲醇中超声处理后氢键断裂和纳米片分离示意图; (b) HF 处理后样品的结构表征图像; (c) 从 Ti_3AlC_2 到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的蚀刻示意图^[21]; (d) HF 蚀刻 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的结构表征图^[21]; (e) 用 HF 或 LiF-HCl 刻蚀 Ti_3AlC_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的 XRD 图谱^[21]

Fig. 1 (a) Schematic diagram of hydrogen bond cleavage and nanosheet separation after the reaction of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ with HF after the Al atom is replaced by OH and sonicated in methanol; (b) Structural characterization image of the HF-treated sample; (c) Schematic diagram of etching from Ti_3AlC_2 to $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ^[21]; (d) Structural characterization of HF-etched $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ^[21]; (e) XRD patterns of Ti_3AlC_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ etched with HF or LiF-HCl^[21]

保蚀刻反应能连续地进行到晶粒内部而没有动力学阻碍。

电化学蚀刻是一种安全、可控的蚀刻方法。Sun 等^[36] 在 2 mol/L HCl 电解质中用 Ti_2AlC 作为工作电极进行电化学蚀刻 5 天后获得 Ti_2CT_x ，刻蚀产生的 Ti_2CT_x 以 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ 基团终止。为了加快电化学刻蚀的效率，Yang 等^[37] 优化了电解液的组成，使用 1 mol/L NH_4Cl 和 0.2 mol/L 四甲基氢氧化铵 (TMAOH) 的混合溶液在 5 h 内刻蚀 40% 的 MAX (Ti_3AlC_2) 原料。在这种方法中，Cl 有助于 Ti—Al 键的断裂， NH_4OH 用于插层。Pang 等^[38] 开发了热辅助电化学蚀刻方法也得到 MXene (Ti_2CT_x)，并且可以生产其他 MXene (如 V_2CT_x 和 Cr_2CT_x)。

2016 年首次采用熔融氟化物盐蚀刻 Ti_4AlN_3 以制备二维氮化物 Ti_4N_3 (图 2(b))。高温促进 Al—N 的强键分离，完成蚀刻^[39]。2020 年 Li 等^[40] 通过氯化物盐将 A 位元素氧化为低沸点的 AlCl_x 并使其挥发。这类反应可以进行的条件是当蚀刻剂熔融盐

的电化学氧化还原电位高于 A 位元素时，蚀刻工艺可以进行。通过该方法合成的 MXene 具有几乎纯的 $-\text{Cl}$ 表面末端 ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$)。Kamysbayev 等^[41] 介绍了一种在熔融无机盐中合成无表面末端的裸 MXene 及不同端位的 MXene ($-\text{NH}$ 、 $-\text{S}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Se}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Te}$ 等)，展现了不同性质的 MXene，扩展了 MXene 的应用。研究发现通过熔融盐方法制备的 MXene 的表面亲水性比通过湿化学方法制备的表面亲水性差。为了解决这个问题，Arole 等^[42] 使用 SnF_2 作为蚀刻的熔融盐，通过 KOH 处理来恢复 MXene 表面上的 $-\text{OH}$ 末端。这提高了 MXene 的亲水性，但该方法存在分层困难的问题。Liu 等^[43] 尝试通过常规 TMAOH 嵌入剂进行分层。虽然可以分层并且增强表面亲水性，但处理过程非常耗时，需要搅拌 72 h 和超声 18 h。

一些新颖且环保的蚀刻方法也陆续被提出。2020 年 Mei 等^[44] 通过在磷酸溶液中利用紫外光 (100 W) 刻蚀 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 3~5 h 生成 Mo_2C 。同年 Xue 等^[45] 采用 LiCl 和 TMAOH 组成蚀刻液，联合球磨，

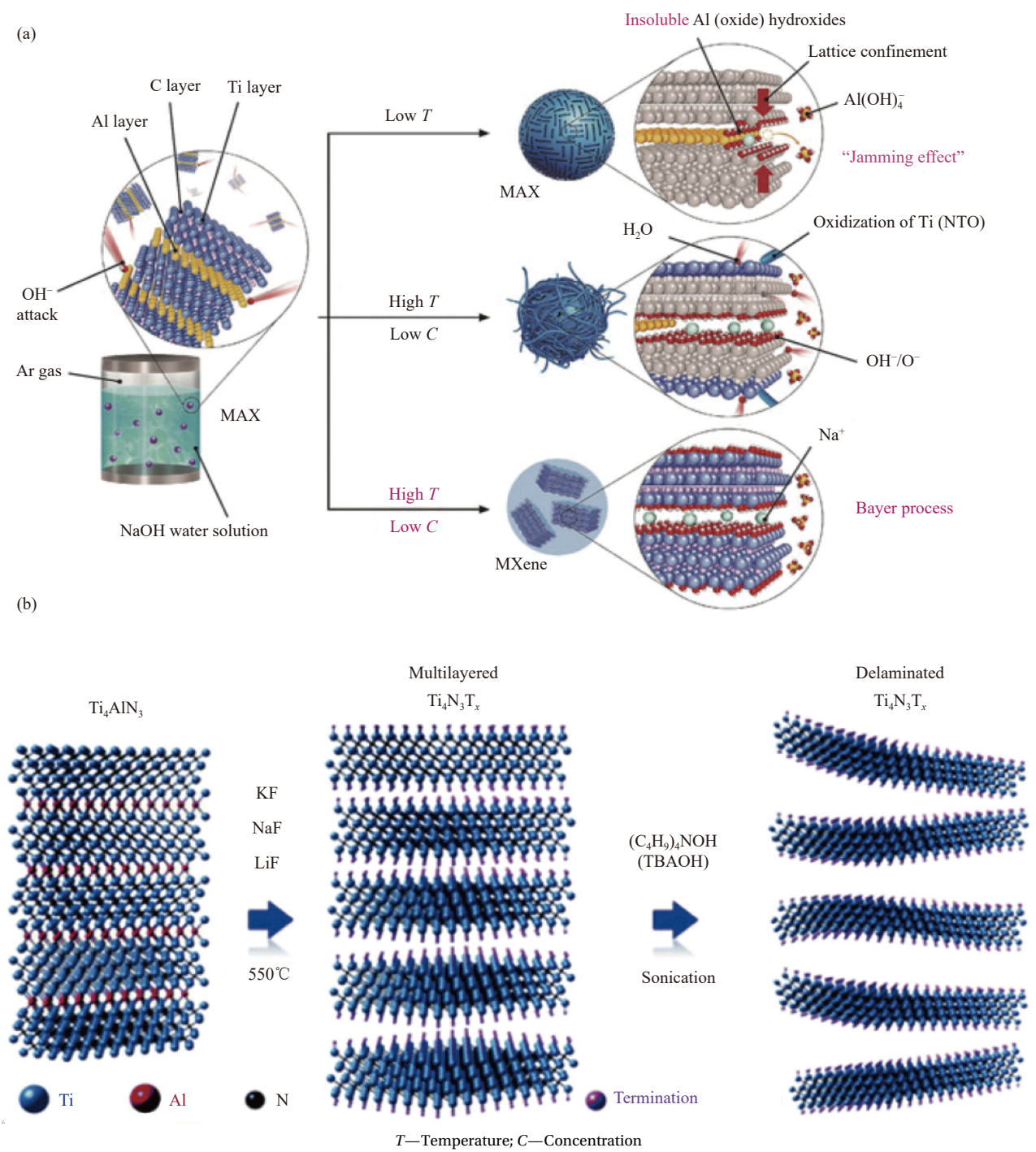


图 2 (a) Ti_3AlC_2 与 NaOH 水溶液在不同条件下的反应^[33]; (b) Ti_4AlN_3 在 550°C 氩气条件下进行熔盐处理合成 $\text{Ti}_4\text{N}_3\text{T}_x$ 的示意图, 然后用四丁基氢氧化铵 (TBAOH) 将多层 MXene 分层^[39]

Fig. 2 (a) Reaction between Ti_3AlC_2 and NaOH water solution under different conditions^[33]; (b) Schematic illustration of the synthesis of $\text{Ti}_4\text{N}_3\text{T}_x$ by molten salt treatment of Ti_4AlN_3 at 550°C under Ar, followed by delamination of the multilayered MXene by tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) solution^[39]

获得多层多孔结构的 $\text{P-Ti}_3\text{C}_2$, 其比表面积是传统 HF 处理的 $\text{HF-Ti}_3\text{C}_2$ 的 8 倍。2021 年 Shi 等^[46] 开发了一种碘辅助蚀刻方法, 不仅能完全去除铝层而且在盐酸溶液中容易分层, 得到的 MXene 片具有高产量 (71%)、大尺寸 ($1.8\ \mu\text{m}$)。

2 MXene 及其复合材料应用于钠离子电池

众所周知, 锂离子电池由于高能量密度、长循环寿命等优势被广泛应用于储能系统中。然而, 地壳中锂的含量是有限的, 而且分布不均, 锂电池的成本将随着锂资源的短缺而大幅增加。由于

锂和钠属于同一主族, 具有相似的物理和化学性质, 且地壳中金属钠含量为 2.83%, 位居第 6 位。因而, 钠离子电池引起了研究者们的关注^[47]。虽然钠的标准电极电势 ($-2.71\text{ V vs. 标准氢电极 (SHE)}$) 高于锂 (-3.04 V vs. SHE), 但 Na^+ ($158.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 基于碳酸亚丙酯溶剂) 的去溶剂化能比 Li^+ ($215.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 低, 具有更快的扩散动力学^[48-49]。对于钠离子电池而言, 铝不与钠形成合金, 因此负极的集流体材料可以使用铝箔, 而锂离子电池只能使用昂贵的铜箔作为集流体材料, 从而进一步降低电池的成本。 Na^+ (0.102 nm) 的半径比 Li^+ (0.076 nm) 的大, 这导致反应动力学缓慢、体积变化大, 表现出快速衰减, 并对电极材料的发展提高了要求。因此, 高性能负极材料的设计对钠离子电池的开发具有重要意义^[50]。石墨烯的出现将人们的眼光集中在二维材料的研究上, MXene 材料作为一种新型二维材料, 其兼具金属和陶瓷的特性, 具有高刚性、高电导率等优势。MXene 及其复合材料在钠离子电池得到了广泛的应用。并且, 它们都表现出高可逆容量、稳定的循环和高能量密度。因而本文综述了近年来 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基材料在钠离子电池中的调控与应用, 随后介绍 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 基复合材料的结构和应用于钠离子电池负极的性能。

2.1 MXene 的应用与调控

由密度泛函理论计算可知, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 单层结构基于吸脱模型的理论容量可达到 $351.8\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[51]。但 Wang 等^[52] 从层状结构 MAX 中去除铝层得到多层堆叠的 MXene 纳米片, 将 Ti_3AlC_2 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 用于钠离子电池, 在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下分别仅显示出 $16.8\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $100\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 容量并没达到理论结果。为了更好地应用 MXene, 研究人员做了大量工作, 本节将这些工作总结为三方面介绍: 层数及层间距、杂原子掺杂、三维结构。

2.1.1 层数及层间距

MXene 的层间距离及层数是影响电池性能的重要因素, 由于单层/少层 MXene 不仅有利于充分利用表面和电解质渗透, 而且有利于快速电荷传输和钠离子扩散。DFT 计算预测, 具有扩大的层间空间的 MXene 可以实现更高的钠离子存储性能^[53]。因此 Lyu 等^[54] 通过高压和高温的机械研磨方法辅助二甲亚砜 (DMSO) 插层, 获得具有较

小尺寸和较大间隙的鳞片分层 ($\text{f-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ DMSO), 基于少量层 MXene 纳米片的钠离子电池在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下提供 $267\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下进行 1 500 次循环后可提供 $76\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。层间距与 MXene 的电化学活性也有重要的相关性, Lukatskaya 等^[55] 发现将 Ti_3C_2 浸入相应的盐溶液中 Na^+ 、 K^+ 、 Li^{3+} 等可以自发地插层, 使 MXene 层间距增大, 提供超过 300 F/cm^3 的电容。这证明了 MXene 在用于电极材料方面的优势, 为改进用作电池提供了可能性。

2.1.2 杂原子掺杂

引入杂原子掺杂 (如 N、P、S 等) 可以通过产生缺陷和气孔来调节电子性能^[56]。由于 Lu 等^[57] 通过理论计算发现, 氮原子掺杂替代氟端会减少空间位阻效应并且形成 Ti-O-N 键, 提高材料电子导电性, 于是 Zhu 等^[58] 在 Ti_3C_2 中引入负电性的 N 原子, 提高了 MXene 的电子密度, 用作钠离子电池负极的可逆容量是 Ti_3C_2 的 1.65 倍。Li 等^[59] 以硫脲为 S 源, 通过对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 进行简单硫化处理, 制备了硫掺杂多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, 处理后的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层间距增加并且导电性增强。当用作钠离子电池的负极时, 在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 100 次后表现出 $183.2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 在 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 可逆容量为 $121.3\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 2 000 次后可逆容量为 $138.2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 其表现出强大的长期循环稳定性和出色的倍率能力。Sun 等^[60] 利用简单的浸渍策略将 MXene (Ti_3C_2) 浸泡在 Na_2S 溶液中产生层间距为 1.27 nm 的硫修饰的 MXene。其用于钠离子电池中在 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 1 000 次后为 $135\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 $5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下为 $136.6\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 优异的储钠性能归因于多层结构、扩大的层间距和增强的导电性及硫掺杂后表面诱导电容行为的混合存储机制。这些工作展现了硫掺杂的有效性。MXene 材料表面丰富的官能团对其电化学性能有极其重要的影响, 含氧官能团会提升电化学性能, 因此 Wu 等^[61] 采用低成本的维生素 C 作为表面修饰剂与 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 一同热处理制备了块状 $\text{O-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, $\text{O-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极在 2 500 次循环后可提供 $153\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 远高于普通 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($68\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)。结构表征发现普通 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在长循环过后趋向于形成无定型纳米态, 而 $\text{O-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在长循环过后仍保持一定尺寸的晶态

结构。该方法可能成为未来改善 MXene 抗氧化性能 的通用方法，并为 MXene 的 O 端接调控奠定了 基础。

2.1.3 三维多孔结构

将二维材料组装成三维多孔结构是一个有效 增加活性反应位点的方法，并且可以缓解电极材 料中电荷运输差的问题。Lian 等^[62]报道了通过 在碱性 KOH 溶液中连续振荡处理 HF 蚀刻的 Ti₃C₂ 来制造三维 Ti₃C₂，不仅将层间距增加到 1.25 nm， 而且还产生纳米带的多孔框架。这些碱化的 MXene 表现出良好的钠离子电池性能，在 0.02 A·g⁻¹ 下具 有 168 mA·h·g⁻¹ 的可逆容量，这得益于层间距的 扩大及三维互连多孔框架。Zhao 等^[63]采用模板法 将二维 MXene 薄片加工成空心球体三维结构 (图 3(a))，该方法是将 MXene 与聚甲基丙烯酸甲 酯 (PMMA) 微球溶液混合后，MXene 薄片在其表

面羟基之间的相互作用驱动下自发地包裹在 PMMA 球体表面。在 450℃ 热蒸发去除 PMMA 后， 将其转化为三维大孔 MXene。该材料在 0.5 A·g⁻¹ 的电流密度下，1 000 次循环后容量仍然高达 295 mA·h·g⁻¹。基于这种方法，还获得了三维多孔 V₂CT_x 和 Mo₂CT_x 薄膜电极。当用作钠离子电池中 的阳极时，V₂CT_x 由于具有最大的层间距而在 3 种三维电极中表现出最佳的速率和循环性能。 Xie 等^[64]以单质硫作为模板将 Ti₃C₂T_x 纳米薄片组 装成多孔各向异性结构 p-Ti₃C₂T_x。这种多孔结构 可以改善电极和电解质的相互作用，缩短 Na⁺ 的 迁移和扩散。在 1 A·g⁻¹ 和 10 A·g⁻¹ 的大电流密度下， 多孔 Ti₃C₂T_x 电极的放电容量分别为 166 mA·h·g⁻¹ 和 124 mA·h·g⁻¹。在 1 A·g⁻¹ 的电流密度下循环寿命 可达 1 000 次，展现出优异的倍率性能与循环性能。

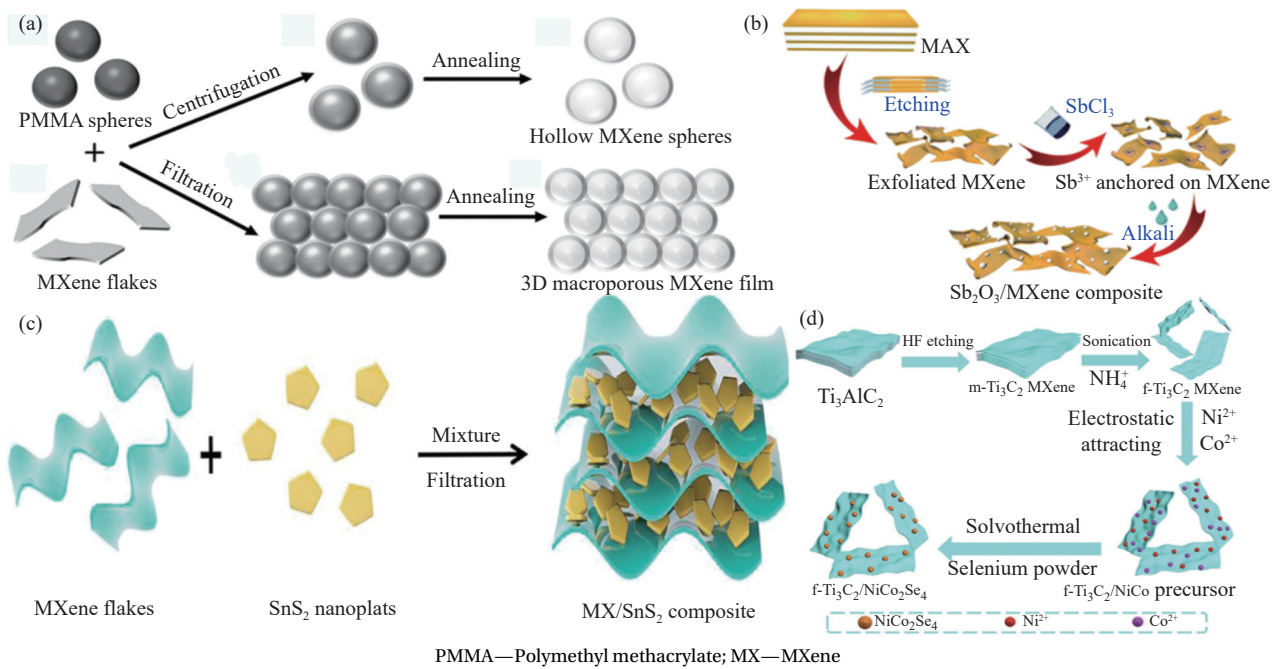


图 3 (a) 中空 MXene 球体和三维大孔 MXene 框架的结构示意图^[63]; (b) Sb₂O₃/MXene (Ti₃C₂T_x) 的制备工艺示意图^[65]; (c) 真空辅助过滤法制备 MXene/SnS₂ 复合材料示意图^[69]; (d) 三维 f-Ti₃C₂/NiCo₂Se₄ 体系结构的合成过程示意图^[74]

Fig. 3 (a) Schematic showing the construction of hollow MXene spheres and 3D macroporous^[63]; (b) Schematic illustration of the preparation process for Sb₂O₃/MXene (Ti₃C₂T_x)^[65]; (c) Schematic illustration of the preparation of MXene/SnS₂ composite by vacuum-assisted filtration^[69]; (d) Schematic illustration of the synthetic process of the 3D f-Ti₃C₂/NiCo₂Se₄ architectures^[74]

2.2 MXene 复合材料的应用

为了更加有效地利用 MXene，提高其电化学性能，研究人员做了大量关于 MXene 复合材料应用于钠/钾电池的工作。氧化物、硫化物、硒化物的理论容量相对较高，其成本相对较低，但缺点

是它们电导率低、体积形变大。一般来说，减小它们的尺寸并与高导电材料复合是提高其电化学性能的有效方法。MXene 具有高电导率，因此，将它们与 MXene 结合，由于它们粘附在 MXene 片上或在 MXene 片之间生长，扩大了 MXene 的

层空间。这可以降低团聚, 优化电荷转移, 减轻电池的体积膨胀, 起到相得益彰的效果。因此接下来, 将从 MXene 复合硫化物、氧化物和硒化物综述 MXene 复合材料在钠离子电池中的应用。

2.2.1 氧化物/MXene 复合材料

金属氧化物是钠离子电池负极材料的重要组成部分, 其易得性和低成本是其双重优势。但金属氧化物普遍的问题是导电性较差, 并且容易体积膨胀, 因此目前主流方式是通过在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片表面原位生长氧化物纳米颗粒来构筑氧化物/MXene 复合材料。

Guo 等^[65]通过液相合成法制备了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 层状复合材料, 其中 Sb_2O_3 纳米颗粒 (50 nm) 均匀分布在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片上 (图 3(b)), 这可以防止 MXene 重新堆积。该材料用作钠离子电池负极时, 在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 100 次后, 其比容量为 $472 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率接近 100%。类似的, Wu 等^[66]通过简单的水热法合成了三维花状纳米复合材料 VO_2/MXene , VO_2 原位生长在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片上, 这不仅降低了 VO_2 体积膨胀, 也阻止了 MXene 的自堆叠。在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 200 次后, 显示出 $280.9 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量。并且该材料随着循环次数增多, 容量不降反升, 这是由于活化过程中, 电化学活性凝胶状聚合物薄膜的生长和钒的价态的改变所引起的。Wang 等^[67]将 Ti_3C_2 与 TMAOH 在 N_2 中煅烧消除 TMA^+ , 增加了 Ti_3C_2 的层间距, 获得了 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料。在该复合材料中, 形成的 TiO_2 纳米粒子紧密附着在 Ti_3C_2 的边缘平面上, 固定了 Ti_3C_2 层并阻碍了其再堆积。反过来 Ti_3C_2 纳米片作为电子传输的导电基底也防止了 TiO_2 纳米粒子聚集。用于钠离子电池的负极材料时, 在电流密度为 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时可逆容量为 $237.8 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.2.2 硫化物/MXene 复合材料

金属硫族化合物具有较高的理论比容量, 但这类材料基于转换反应的电化学过程所带来的体积效应巨大, 造成循环稳定性极差^[68]。改善这类材料的方法通常是在 MXene 纳米片上固定纳米级别的硫化物, 形成复杂分级结构的硫化物/MXene 复合材料来适应其体积膨胀。

SnS_2 的较大层间距有利于 Li^+ 和 Na^+ 的传输, 并且 Na^+ 可以与层状结构中的 Sn 原子结合, Wu 等^[69]首先通过水热法制备了 SnS_2 纳米片, 然后将

其分散到 MXene 胶体溶液中得到均匀稳定的悬浮液。由于含氧官能团的吸附行为, MXene 和 SnS_2 通过原位自组装得到了 MXene/ SnS_2 复合材料, 如图 3(c) 所示。MXene/ SnS_2 在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 200 次后, 显示 $322 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量。在 $0\sim 20^\circ\text{C}$ 之间改变温度进行测试, 该材料也表现出高容量和稳定的长期循环性能。该复合材料中 MXene 薄片的作用是提供稳定的互连导电网络, SnS_2 纳米片则提供更多的扩散路径和 Na^+ 吸附活性位点, 两者协同作用从而实现快速动力学。Du 等^[70]通过对自组装 $\text{Fe}(\text{OH})_3@\text{MXene}$ 前驱体一步硫化制备 $\text{FeS}_2@\text{MXene}$ 。在 $\text{FeS}_2@\text{MXene}$ 纳米杂化材料中, 平均直径为 10 nm 的黄铁矿纳米点均匀地锚定在 MXene 表面。由于其大表面积和优异的导电性, 该杂化材料具有较小的电荷转移电阻和较大的电容。在 $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 100 次循环后其可逆容量分别为 $563 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $291 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 具有优异的倍率性和稳定性。Yang 等^[71]将 MXene 悬浮液与 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 混合, 由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片上含有亲水负电荷基团, Bi^{3+} 会通过静电吸附固定在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片的表面, 生成 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{MXene}$ 复合材料。 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{MXene}$ 复合材料充分结合了两种组分的优点。一方面, 原位生长的 Bi_2S_3 纳米粒子不仅减小了体积膨胀, 缩短了 Na^+ 的迁移路径, 防止了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片在充放电过程中的重新堆积, 而且为电化学反应提供了丰富的活性中心。另一方面, 作为骨架的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米薄片可以提高 Bi_2S_3 的导电性, 提供了导电网络, 防止 Bi_2S_3 颗粒的团聚。CoS 作为典型的过渡金属硫化物材料, 具有较高的储钠理论比容量。Huang 等^[72]先将钴基 MOF 材料 ZIF-67 负载于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片上, 然后进行硫化处理, 得到了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CoS}_2@\text{N}$ 掺杂多孔碳 (NC) 复合材料。这种复合结构分三级结构, 先是 CoS_2 纳米颗粒与多孔氮掺杂碳复合, 然后 $\text{CoS}_2@\text{NC}$ 再进一步锚定于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片之上。这种结构可以有效稳定充放电过程中钠离子的脱嵌能力, 使材料在 $2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 1 500 次仍可保持 $200.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的储钠能力。1 000 次循环后的透射电子显微镜显示 CoS/MXene 复合材料结构完整性良好。

2.2.3 硒化物/MXene 复合材料

金属硒化物具备较高的理论容量和低廉的成本也成为重点的研究对象之一。但在实际应用中

循环寿命短、倍率性能低,因此通过将金属硒化物与 MXene 材料复合构建三维多孔硒化物/MXene 复合材料来改善这些问题。

Xu 等^[73]使用十六烷基三甲基溴铵 (CTAB) 改变了 MXene 的表面电荷,避免 MXene 在水热过程中被氧化。此方法在 MXene 表面成功修饰了几层 MoSe₂, MoSe₂/MXene 异质结以疏松状态堆积在一起,形成了很高的孔隙率。MoSe₂/MXene 形成的电极具有丰富的活性表面基团,表现出比单独 MXene 更好的速率和循环稳定性。在 1 A·g⁻¹ 的电流密度下循环 200 次后的可逆容量达 490 mA·h·g⁻¹,库仑效率为 99.8%。Huang 等^[74]采用溶剂热法并辅以液相絮凝制备了少层 Ti₃C₂/NiCo₂Se₄ 三维结构 (f-Ti₃C₂ MXene)(图 3(d)),具有介孔特性的复合材料结合了 NiCo₂Se₄ 纳米颗粒和二维 f-Ti₃C₂ 纳米颗粒的优点,双金属硒化物 NiCo₂Se₄ 纳米粒子作为一个具有较高氧化还原活性的 Na⁺ 储存库均匀地修饰在二维 f-Ti₃C₂ 上,有效避免了 f-Ti₃C₂ 纳米片的再堆积问题。f-Ti₃C₂ 能够作为柔性骨架,在循环过程中抑制 NiCo₂Se₄ 纳米颗粒的体积膨胀,稳定电极结构。在钠离子电池中 f-Ti₃C₂/NiCo₂Se₄ 复合材料表现出良好的循环稳定性和倍率性能。这种方法也可推广到其他 MXene/双金属硒化物复合材料。

3 MXene 及其复合材料应用于钾离子电池

与锂、钠同一主族元素的还有钾,不仅钾的化学性质与钠相似,地壳中钾的含量也与钠相近,为 2.09%^[75-76]。在有机非水电解质中,钾的标准电极电势 (-2.93 V vs. SHE) 低于钠的标准电极电势 (-2.71 V vs. SHE),低电势有利于提高电池的能量密度。并且 K⁺(119.2 kJ·mol⁻¹,基于碳酸亚丙酯溶剂)的去溶剂化能比 Li⁺(215.8 kJ·mol⁻¹)和 Na⁺(158.2 kJ·mol⁻¹)都低,在电解质中可以表现出比 Li⁺和 Na⁺更高的离子电导率,从而具有更好的动力学性能^[48-49]。在钾离子电池中铝也不与钾形成合金,因此也可以选择铝箔作为负集电器,从而节约了成本。基于这些原因,钾离子电池有望取代锂离子电池和钠离子电池,成为下一代高性能金属离子电池。然而, K⁺(0.138 nm)的半径远大于 Na⁺(0.102 nm),插层动力学过程慢,电极材料在反复插层过程中承受的结构应力大,导致钾离子电池的电化学循环性能和倍率性能不理想。因此,开发有利于钾离子可逆嵌入和脱嵌的电极材

料是亟待解决的问题^[50]。MXene 在首次被蚀刻出来就获得了极大的关注,其具有开放的离子传输通道、大比表面积和大量的活性位点,研究人员将这种新型的二维过渡金属碳化物和氮化物应用于钾离子电池中,表现出高可逆容量和高循环稳定性。本文将综述 MXene 及其复合材料在钾离子电池中的应用及性能。

3.1 MXene 及其复合材料的应用

由于钾离子半径比钠离子半径大,插层过程相对更加困难,电极材料通常会在反复插层过程中变形,因此提高材料导电性及结构稳定性尤为重要。改善的主要策略是将 MXene 与导电性更好的材料结合,或者构建三维结构的复合材料。本文将综述 MXene、碳材料/MXene、硫化物/MXene 复合材料应用于钾离子电池的性能。

3.1.1 MXene

由于钾的原子半径大,而且纯 MXene 极易堆叠,插层更加困难,因此调控纯 MXene 应用于钾离子电池的研究较少。但硫掺杂一般在层中位置,可以有效提高层状材料的层间距,例如,Guo 等^[77]合成了硫修饰的 Ti₃C₂T_x 作为钾离子电池的电极材料。由于硫官能团和 Ti—S 键的形成,增强了离子反应动力学和改善了结构稳定性, S-Ti₃C₂T_x 在 0.1 A·g⁻¹ 下对钾离子电池实现了 101 mA·h·g⁻¹ 的可逆容量,此外, S-Ti₃C₂T_x 在 0.5 A·g⁻¹ 的高电流密度下循环 2 000 次后也能提供 41 mA·h·g⁻¹ 的容量。

3.1.2 碳材料/MXene 复合材料

碳材料成本低、导电性好,是用作钾离子电池负极最有希望的材料之一。MXene 与碳材料结合可以进一步提高导电性、结构稳定性和容量。Wang 等^[78]对 MXene 纳米片进行原位修饰氮掺杂碳纳米管 (CNTs),得到 MXene@CNTs。氮掺杂碳纳米管的改性不仅可以防止 MXene 的重新堆叠还可以提高电极的整体电导率。因此, MXene@CNTs 表现出比 MXene 纳米片优越的钾离子存储性能。在 0.05 A·g⁻¹ 电流密度时,提供 250 mA·h·g⁻¹ 的可逆容量。Feng 等^[79]采用冷冻干燥退火法在 Ti₃C₂ 的表面和层间包埋了碳球,得到碳球 (CSs)@Ti₃C₂。碳球嵌入 Ti₃C₂ 的夹层,扩大了层间距,提高了钾离子插入/提取的能力。此外,碳球可以提供高表面积和许多活性位点协同 MXene 来存储 K⁺。在 0.1 A·g⁻¹ 下循环 200 次后为 195.8 mA·h·g⁻¹,在 0.5 A·g⁻¹ 下充放电 1 000 次后为 143.3 mA·h·g⁻¹。

碳材料还可以与 MXene、金属硫化物和硒化物构建三维结构，加强复合材料结构稳定性，缓解体积变化，提高循环稳定性并获得高的可逆容量。例如：Huang 等^[80] 制备的 MoSe₂/MXene@C 混合纳米片作为钾离子电池负极材料，在 0.2 A·g⁻¹ 电流密度下循环 100 次后下实现了 355 mA·h·g⁻¹ 的可逆容量和良好的循环稳定性。高导电 MXene 基底可以有效缓解 MoSe₂ 纳米片的聚集，同时，碳层和 MXene 薄片有助于提升结构耐久性。Yang 等^[81] 先制备出 Fe₂O₃@carbon/MXene，然后通过

硒化将 MXene 转化为涂有硒化铁和三维碳球。这种三维结构有效地防止了层间重新堆叠，增加了表面积和活性位点，增强了结构稳定性。在钾离子电池中以 0.1 A·g⁻¹ 循环 200 次后表现出 410 mA·h·g⁻¹ 的高可逆容量，即使在 5 A·g⁻¹ 的高电流密度下，该复合材料的放电容量也为 169 mA·h·g⁻¹。Zhang 等^[82] 设计了具有三维分层结构的 VSe₂/MXene@C 复合材料，如图 4(b) 所示。在 200 次循环后具有 302.4 mA·h·g⁻¹ 的可逆容量，库仑效率为 99.49%，500 次循环后在 1 A·g⁻¹ 时具有 138.7 mA·h·g⁻¹ 的长

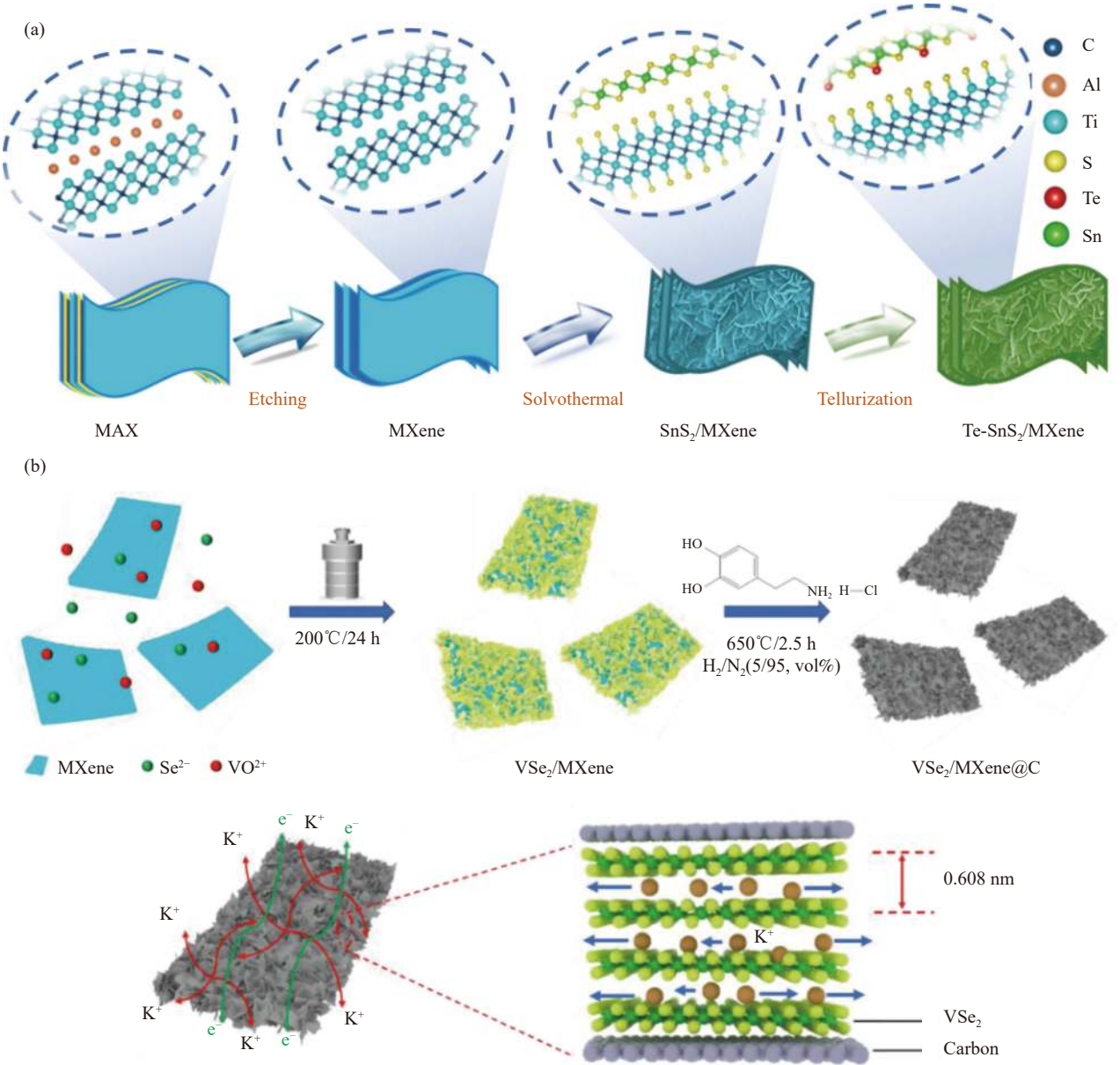


图 4 (a) Te-SnS₂/MXene 结构的制备示意图^[86]；(b) VSe₂/MXene@C 的合成示意图、VSe₂/MXene@C 中 K⁺或电子的扩散路径、VSe₂/MXene@C 的结构模型^[82]

Fig. 4 (a) Schematic of the preparation of Te-SnS₂/MXene superstructure^[86]；(b) Schematic preparation of the synthesis of VSe₂/MXene@C, paths for diffusion of K⁺ or electrons in the VSe₂/MXene@C, structural model of VSe₂/MXene@C^[82]

期循环性能。Cao 等^[83]设计了一种由过渡金属硒化物 (MSe, M=Cu、Ni 和 Co), MXene 纳米片和富氮碳纳米带通过静电吸附自组装成新型三元异质结构。在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下显示 $305.6\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的储钾容量。定量动力学分析和密度泛函理论 (DFT) 计算表明, 界面离子传输比原始 MXene 高几个数量级。

3.1.3 硫化物/MXene 复合材料

金属硫化物与 MXene 的结合在钾离子电池中也得到了广泛的研究。Li 等^[84]制备了层状 MXene/MoS₂ 复合材料。MoS₂ 纳米片垂直锚定在导电 MXene 基底上, 形成分层二维结构, 不仅有利于快速离子和电子传输, 而且有效适应 MoS₂ 纳米片的大体积膨胀, 防止 MXene 片材重新堆叠。在 $0.05\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 表现出 $290.7\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量。Dong 等^[85]巧妙地将静电自组装与气相硫化相结合, 成功地将 Ti₃C₂T_x 与 MnS 结合在一起。制备的三维分层 Ti₃C₂T_x/MnS 复合材料具有独特的三明治状。微小的 MnS 纳米颗粒被限制在 Ti₃C₂T_x 层之间扩大了层间距。在 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 2 000 次后比容量为 $127\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Sun 等^[86]在 MXene 表面上均匀锚定 Te 掺杂 SnS₂ 纳米片, 如图 4(a) 所示。Te-SnS₂/MXene 具有一定的界面相互作用和自调节层间距, 有效地提高电化学存储能力, 抑制体积膨胀, 并提高循环过程中的赝电容贡献。在 $0.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 50 次后可达 $343.2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 $10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 5 000 次后可达 $165.8\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 并且在柔性全电池中稳定运行。Cao 等^[87]报道了 Cu₁₂Sb₄S₁₃ 量子点/少层 Ti₃C₂ 纳米片复合材料 (CAS-Ti₃C₂)。在 $0.1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下循环 200 次后表现出优异的可逆比容量为 $496.7\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 这是由于 Ti—S 键的形成, 缩短

了 K⁺ 的扩散路径。在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 即使超过 1 800 次循环, 也表现出 $175.6\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, Ti—S 键的形成增强了结构稳定性。领先于大多数报道的用于钾离子电池的过渡金属硫化量子点负极。MOF 是一类特殊的多孔材料, 由于其丰富的孔隙率、巨大的表面积和配位不饱和位点, 在能源、催化剂和吸附剂领域越来越受到关注。但传统 MOF 的导电性非常差^[88], 于是 Yao 等^[89]以 MOFs@MXene 气凝胶前驱体为原料, 合成了三维多孔 MXene 气凝胶与空心 CoS 纳米盒复合材料, 表示为 (CoS NP@NHC)@MXene, 其中原位形成的 CoS 颗粒可以有效地防止 MXene 的堆积, 钾离子电池在 500 次循环后为 $210\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外还通过第一性原理计算证实 (CoS NP@NHC)@MXene 在界面处可以增强电荷转移反应动力学。

4 总结及展望

MXene 由于其优异的物理和电化学性能, 在储能领域得到了广泛的研究。本综述主要介绍了 MXene 的合成方法及其复合材料在钠、钾离子电池中的应用。一方面, MXene 的合成方法, 如含氟和无氟蚀刻方法, 可能导致不同的表面基团和层间距, 强烈影响其结构和性能。总结了 MXene 在钠、钾离子存储中的应用, 另一方面, 为了充分利用和改善 MXene 性能, 综述了氧化物、硫化物、硒化物、碳材料等各种纳米材料与 MXene 的结合, 形成了具有独特结构的 MXene 基复合材料, 并介绍了存储钠、钾离子的性能。为了更清楚地了解 MXene 材料应用于钠离子电池和钾离子电池的最新状况, 绘制了一份关于 MXene 相关材料及其复合材料在钠离子电池和钾离子电池中的性能的表格 (表 1), 以方便反映 MXene 在这两种电池中的应用前景。从表中可以分析出, 应用于钾离

表 1 MXene 基材料在钠离子电池和钾离子电池中的最新性能比较

Used in sodium-ion batteries			Used in potassium-ion batteries		
Materials	Rate performance and cycle performance	Ref.	Materials	Rate performance and cycle performance	Ref.
f-Ti ₃ C ₂ T _x DMSO	267 mA·h·g ⁻¹ at 0.1 A·g ⁻¹ ;	[47]	S-Ti ₃ C ₂ T _x	101 mA·h·g ⁻¹ at 0.1 A·g ⁻¹ ;	[70]
	76 mA·h·g ⁻¹ after 1 500 cycles at 1 A·g ⁻¹			41 mA·h·g ⁻¹ after 2 000 cycles at 0.5 A·g ⁻¹	
Sulfur-doped multilayer Ti ₃ C ₂ T _x	121.3 mA·h·g ⁻¹ at 2 A·g ⁻¹ ;	[52]	MXene@CNTs	250 mA·h·g ⁻¹ at 0.05 A·g ⁻¹	[71]
	183.2 mA·h·g ⁻¹ after 100 cycles at 0.1 A·g ⁻¹				
O-Ti ₃ C ₂ T _x	153 mA·h·g ⁻¹ after 2 500 cycles at 1 A·g ⁻¹	[54]	CSs@Ti ₃ C ₂	195.8 mA·h·g ⁻¹ after 200 cycles at 0.1 A·g ⁻¹	[72]
Alkalizing three-dimensional Ti ₃ C ₂	168 mA·h·g ⁻¹ at 0.02 A·g ⁻¹	[55]	MoSe ₂ /MXene@C	355 mA·h·g ⁻¹ after 100 cycles at 0.2 A·g ⁻¹	[73]

续表 1

Used in sodium-ion batteries			Used in potassium-ion batteries		
Materials	Rate performance and cycle performance	Ref.	Materials	Rate performance and cycle performance	Ref.
p-Ti ₃ C ₂ T _x	166 mA·h·g ⁻¹ at 1 A·g ⁻¹ ; 124 mA·h·g ⁻¹ at 10 A·g ⁻¹ ; 24 mA·h·g ⁻¹ at 100 A·g ⁻¹ ; 1 000 cycles at 1 A·g ⁻¹	[57]	Fe ₂ O ₃ @carbon/ MXene	169 mA·h·g ⁻¹ at 5 A·g ⁻¹ ; 410 mA·h·g ⁻¹ after 200 cycles at 0.1 A·g ⁻¹	[74]
VO ₂ /MXene	280.9 mA·h·g ⁻¹ after 200 cycles at 0.1 A·g ⁻¹	[59]	VSe ₂ /MXene@C	138.7 mA·h·g ⁻¹ after 500 cycles at 1 A·g ⁻¹	[75]
TiO ₂ /Ti ₃ C ₂	237.8 mA·h·g ⁻¹ at 0.1 A·g ⁻¹	[60]	Ti ₃ C ₂ T _x /MnS	127 mA·h·g ⁻¹ after 2 000 cycles at 0.2 A·g ⁻¹	[76]
MXene/SnS ₂	322 mA·h·g ⁻¹ after 200 cycles at 0.1 A·g ⁻¹	[62]	Te-SnS ₂ /MXene	343.2 mA·h·g ⁻¹ after 50 cycles at 0.2 A·g ⁻¹ ; 165.8 mA·h·g ⁻¹ after 5 000 cycles at 10 A·g ⁻¹	[79]
Ti ₃ C ₂ T _x /CoS ₂ @NC	200.6 mA·h·g ⁻¹ after 1 500 cycles at 2 A·g ⁻¹	[65]	CAS-Ti ₃ C ₂	496.7 mA·h·g ⁻¹ after 200 cycles at 0.1 A·g ⁻¹	[80]
MoSe ₂ /MXene	490 mA·h·g ⁻¹ after 200 cycles at 1 A·g ⁻¹	[66]	(CoS NP@NHC)@ MXene	210 mA·h·g ⁻¹ after 500 cycles at 2 A·g ⁻¹	[82]

Notes: f—Fewer layers; DMSO—Dimethyl sulfoxide; CNTs—Carbon nanotubes; CSs—Carbon balls; p—Porous anisotropic structure; CAS—Cu₁₂Sb₄S₁₃ quantum dots; NC—Nitrogen-doped carbon; NP—Nanoparticles; NHC—N-doped porous carbon.

子电池的 MXene 基材料的性能不如应用于钠离子电池的 MXene 基材料。此外，在两种电池中 Ti₃C₂T_x MXene 的使用最为广泛。实际上还有许多种 MXene 材料没有应用于金属离子电池，因此 MXene 应用于钠离子电池和钾离子电池的潜力非常大^[90]。然而，目前 MXene 主要面临以下挑战：(1) MXene 的稳定性：MXene 容易受到温度和湿度的影响，不能在常温常压环境下制备，容易氧化；(2) 较低的比容量仍然难以满足实际应用要求；(3) 使用有效但经济可行的方法刻蚀 MAX 前体仍仅限于实验室规模，只有少数有前景的路线具有制备可扩展能力。此外，MXene 的精确表面化学性质及表面基团和材料之间的相互作用仍然不是很清楚。因此，需要进行更多的研究来调节表面化学性质并探索其在电化学存储中的应用。未来我们需要探索更先进、更友好的制备方法，使反应过程更加简单高效、材料的性能更加优秀。我们相信，随着研究的深入，MXene 及其复合材料在储能领域将有广阔的应用前景。

参考文献：

[1] KRUYT B, VAN VUUREN D P, DE VRIES H J M, et al. Indicators for energy security[J]. *Energy Policy*, 2009, 37(6): 2166-2181.

[2] SHAFIEE S, TOPAL E. When will fossil fuel reserves be diminished?[J]. *Energy Policy*, 2009, 37(1): 181-189.

[3] KIM K H, CHOI J, HONG S H. Superior electrochemical sodium storage of V₄P₇ nanoparticles as an anode for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *Chemical Commu-*

nications, 2019, 55(22): 3207-3210.

[4] BONACCORSO F, COLOMBO L, YU G, et al. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage[J]. *Science*, 2015, 347(6217): 1246501.

[5] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.

[6] MA L, ABNEY C, LIN W. Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1248.

[7] GOGOTSI Y, ANASORI B. The rise of MXenes[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(8): 8491-8494.

[8] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4248-4253.

[9] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, et al. Two-dimensional transition metal carbides[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(2): 1322-1331.

[10] NAGUIB M, HALIM J, LU J, et al. New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(43): 15966-15969.

[11] KAJIYAMA S, SZABOVA L, SODEYAMA K, et al. Sodium-ion intercalation mechanism in MXene nanosheets[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3334-3341.

[12] XIU L, WANG Z, YU M, et al. Aggregation-resistant 3D MXene-based architecture as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(8): 8017-8028.

[13] 李博雅, 宋莹莹, 权波. 空心硅酸锰纳米材料的制备及其在癌症

- 诊疗中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(11): 3071-3080.
- LI Boya, SONG Yingying, QUAN Bo. Preparation of hollow manganese silicate nanomaterials and their application in cancer diagnosis and treatment[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(11): 3071-3080(in Chinese).
- [14] LUKATSKAYA M R, KOTA S, LIN Z, et al. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides[J]. *Nature Energy*, 2017, 2(8): 17105.
- [15] GU J, ZHU Q, SHI Y, et al. Single zinc atoms immobilized on MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_x$) layers toward dendrite-free lithium metal anodes[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(1): 891-898.
- [16] ZHAO R, DI H, HUI X, et al. Self-assembled Ti_3C_2 MXene and N-rich porous carbon hybrids as superior anodes for high-performance potassium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(1): 246-257.
- [17] ZENG Z, YAN Y, CHEN J, et al. Boosting the photocatalytic ability of Cu_2O nanowires for CO_2 conversion by MXene quantum dots[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(2): 1806500.
- [18] ZHANG Y, JIANG H, LIN Y, et al. In situ growth of cobalt nanoparticles encapsulated nitrogen-doped carbon nanotubes among $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) matrix for oxygen reduction and evolution[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(16): 1800392.
- [19] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance[J]. *Nature*, 2014, 516(7529): 78-81.
- [20] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, et al. Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene)[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(18): 7633-7644.
- [21] HOPE M A, FORSE A C, GRIFFITH K J, et al. NMR reveals the surface functionalisation of Ti_3C_2 MXene[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(7): 5099-5102.
- [22] BENCHAKAR M, LOUPIAS L, GARNERO C, et al. One MAX phase, different MXenes: A guideline to understand the crucial role of etching conditions on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ surface chemistry[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 530: 147209.
- [23] YANG J, NAGUIB M, GHIDIU M, et al. Two-dimensional Nb-based M_4C_3 solid solutions (MXenes)[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(2): 660-666.
- [24] ANASORI B, XIE Y, BEIDAGHI M, et al. Two-dimensional, ordered, double transition metals carbides (MXenes)[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(10): 9507-9516.
- [25] HALIM J, KOTA S, LUKATSKAYA M R, et al. Synthesis and characterization of 2D molybdenum carbide (MXene)[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(18): 3118-3127.
- [26] HALIM J, LUKATSKAYA M R, COOK K M, et al. Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(7): 2374-2381.
- [27] WANG L, ZHANG H, WANG B, et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ with hydrothermal process[J]. *Electronic Materials Letters*, 2016, 12(5): 702-710.
- [28] WANG X, GARNERO C, ROCHARD G, et al. A new etching environment (FeF_3/HCl) for the synthesis of two-dimensional titanium carbide MXenes: A route towards selective reactivity vs. water[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(41): 22012-22023.
- [29] FENG A, YU Y, JIANG F, et al. Fabrication and thermal stability of NH_4HF_2 -etched Ti_3C_2 MXene[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(8): 6322-6328.
- [30] LIU F, ZHOU A, CHEN J, et al. Preparation of Ti_3C_2 and Ti_2C MXenes by fluoride salts etching and methane adsorptive properties[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 781-789.
- [31] BAO W, SHUCK C E, ZHANG W, et al. Boosting performance of Na-S batteries using sulfur-doped $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets with a strong affinity to sodium polysulfides[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(10): 11500-11509.
- [32] WANG C, SHOU H, CHEN S, et al. HCl-based hydrothermal etching strategy toward fluoride-free MXenes[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(27): 2101015.
- [33] LI T, YAO L, LIU Q, et al. Fluorine-free synthesis of high-purity $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}=\text{OH}, \text{O}$) via alkali treatment[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(21): 6115-6119.
- [34] LI G, TAN L, ZHANG Y, et al. Highly efficiently delaminated single-layered MXene nanosheets with large lateral size[J]. *Langmuir*, 2017, 33(36): 9000-9006.
- [35] ZHANG B, ZHU J, SHI P, et al. Fluoride-free synthesis and microstructure evolution of novel two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ nanoribbons as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(7): 8395-8405.
- [36] SUN W, SHAH S A, CHEN Y, et al. Electrochemical etching of Ti_2AlC to Ti_2CT_x (MXene) in low-concentration hydrochloric acid solution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(41): 21663-21668.
- [37] YANG S, ZHANG P, WANG F, 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.
- [38] PANG S Y, WONG Y T, YUAN S, et al. Universal strategy for HF-free facile and rapid synthesis of two-dimensional MXenes as multifunctional energy materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(24): 9610-9616.
- [39] URBANKOWSKI P, ANASORI B, MAKARYAN T, et al. Syn-

- thesis of two-dimensional titanium nitride Ti_4N_3 (MXene)[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11385-11391.
- [40] LI Y, SHAO H, LIN Z, 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.
- [41] KAMYSBAYEV V, FILATOV A S, HU H, et al. Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide MXenes[J]. *Science*, 2020, 369(6506): 979-983.
- [42] AROLE K, BLIVIN J W, SAHA S, et al. Water-dispersible $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_z$ MXene nanosheets by molten salt etching[J]. *iScience*, 2021, 24(12): 103403.
- [43] LIU L, ORBAY M, LUO S, et al. Exfoliation and delamination of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene prepared via molten salt etching route[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(1): 111-118.
- [44] MEI J, AYOKO G A, HU C, et al. Two-dimensional fluorine-free mesoporous Mo_2C MXene via UV-induced selective etching of $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ for energy storage[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2020, 25: e00156.
- [45] XUE N, LI X, ZHANG M, et al. Chemical-combined ball-milling synthesis of fluorine-free porous MXene for high-performance lithium ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(10): 10234-10241.
- [46] SHI H, ZHANG P, LIU Z, et al. Ambient-stable two-dimensional titanium carbide (MXene) enabled by iodine etching[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(16): 8771-8775.
- [47] ASLAM M K, XU M. A mini-review: MXene composites for sodium/potassium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(30): 15993-16007.
- [48] KUBOTA K, DAHBI M, HOSAKA T, et al. Towards K-ion and Na-ion batteries as “beyond Li-ion” [J]. *The Chemical Record*, 2018, 18(4): 459-479.
- [49] WANG N, CHU C, XU X, et al. Comprehensive new insights and perspectives into Ti-based anodes for next-generation alkaline metal (Na^+ , K^+) ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(27): 1801888.
- [50] CAO W, ZHANG E, WANG J, et al. Potato derived biomass porous carbon as anode for potassium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 293: 364-370.
- [51] ER D, LI J, NAGUIB M, et al. Ti_3C_2 MXene as a high capacity electrode material for metal (Li, Na, K, Ca) ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(14): 11173-11179.
- [52] WANG X, SHEN X, GAO Y, et al. Atomic-scale recognition of surface structure and intercalation mechanism of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(7): 2715-2721.
- [53] YU Y X. Prediction of mobility, enhanced storage capacity, and volume change during sodiation on interlayer-expanded functionalized Ti_3C_2 MXene anode materials for sodium-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(10): 5288-5296.
- [54] LYU G, WANG J, SHI Z, et al. Intercalation and delamination of two-dimensional MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) and application in sodium-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2018, 219: 45-50.
- [55] LUKATSKAYA M R, MASHTALIR O, REN C E, et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide[J]. *Science*, 2013, 341(6153): 1502-1505.
- [56] LEE S J, THEERTHAGIRI J, NITHYADHARSENI P, et al. Heteroatom-doped graphene-based materials for sustainable energy applications: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 143: 110849.
- [57] LU C, YANG L, YAN B, et al. Nitrogen-doped Ti_3C_2 MXene: Mechanism investigation and electrochemical analysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(47): 2000852.
- [58] ZHU J, WANG M, LYU M, et al. Two-dimensional titanium carbonitride MXene for high-performance sodium ion batteries[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(12): 6854-6863.
- [59] LI J, YAN D, HOU S, et al. Improved sodium-ion storage performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes by sulfur doping[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(3): 1234-1243.
- [60] SUN S, XIE Z, YAN Y, et al. Hybrid energy storage mechanisms for sulfur-decorated Ti_3C_2 MXene anode material for high-rate and long-life sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 460-467.
- [61] WU C, HUANG C, ZHANG Z, et al. Bulk $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ anodes for superior sodium storage performance: The unique role of O-termination[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(6): 2810-2823.
- [62] LIAN P, DONG Y, WU Z S, et al. Alkalized Ti_3C_2 MXene nanoribbons with expanded interlayer spacing for high-capacity sodium and potassium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 1-8.
- [63] ZHAO M, XIE X, REN C E, et al. Hollow MXene spheres and 3D macroporous MXene frameworks for Na-ion storage[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(37): 1702410.
- [64] XIE X, KRETSCHMER K, ANASORI B, et al. Porous $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for ultrahigh-rate sodium-ion storage with long cycle life[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(2): 505-511.
- [65] GUO X, XIE X, CHOI S, et al. $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{MXene}(\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x)$ hybrid anode materials with enhanced performance for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(24): 12445-12452.

- [66] WU F, JIANG Y, YE Z, et al. A 3D flower-like VO_2/MXene hybrid architecture with superior anode performance for sodium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(3): 1315-1322.
- [67] WANG P, LU X, BOYJOO Y, et al. Pillar-free $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ composite with expanded interlayer spacing for high-capacity sodium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 451: 227756.
- [68] YANG W, CHEN D, SHE Y, et al. Rational design of vanadium chalcogenides for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 478: 228769.
- [69] WU Y, NIE P, WU L, et al. 2D $\text{MXene}/\text{SnS}_2$ composites as high-performance anodes for sodium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 932-938.
- [70] DU C F, LIANG Q, ZHENG Y, et al. Porous MXene frameworks support pyrite nanodots toward high-rate pseudocapacitive Li/Na -ion storage[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(40): 33779-33784.
- [71] YANG Q, GAO W, ZHONG W, et al. A synergistic $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{MXene}$ composite with enhanced performance as an anode material of sodium-ion batteries[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(7): 3072-3077.
- [72] HUANG P, YING H, ZHANG S, et al. Multidimensional synergistic architecture of Ti_3C_2 $\text{MXene}/\text{CoS}_2$ @N-doped carbon for sodium-ion batteries with ultralong cycle lifespan[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132396.
- [73] XU E, ZHANG Y, WANG H, et al. Ultrafast kinetics net electrode assembled via $\text{MoSe}_2/\text{MXene}$ heterojunction for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123839.
- [74] HUANG P, ZHANG S, YING H, et al. Few-layered Ti_3C_2 MXene anchoring bimetallic selenide NiCo_2Se_4 nanoparticles for superior sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129161.
- [75] NIE P, YUAN J, WANG J, et al. Prussian blue analogue with fast kinetics through electronic coupling for sodium ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(24): 20306-20312.
- [76] LIU Y, LIU X, WANG T, et al. Research and application progress on key materials for sodium-ion batteries[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2017, 1(5): 986-1006.
- [77] GUO Z, DONG G, ZHANG M, et al. Sulfur-decorated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for high-performance sodium/potassium-ion batteries[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2023, 18(18): e202300336.
- [78] WANG T, ZENG J, GU X, et al. In-situ growth of nitrogen-doped carbon nanotubes on MXene nanosheets for efficient sodium/potassium-ion storage[J]. *Frontiers in Materials*, 2023, 10: 1214543.
- [79] FENG Y, WU K, WU S, et al. Synthesis of sandwich-like structured carbon spheres@ MXene as anode for high-performance potassium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 628: 157342.
- [80] HUANG H, CUI J, LIU G, et al. Carbon-coated $\text{MoSe}_2/\text{MXene}$ hybrid nanosheets for superior potassium storage[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(3): 3448-3456.
- [81] YANG S H, LEE Y J, KANG H, et al. Carbon-coated three-dimensional $\text{MXene}/\text{iron selenide}$ ball with core-shell structure for high-performance potassium-ion batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 17.
- [82] ZHANG H, XIONG D, XU C, et al. $\text{VSe}_2/\text{MXene}$ composite with hierarchical three-dimensional structure encapsulated in dopamine as an anode for potassium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 421: 140487.
- [83] CAO J, LI J, LI D, et al. Strongly coupled 2D transition metal chalcogenide- MXene -carbonaceous nanoribbon heterostructures with ultrafast ion transport for boosting sodium/potassium ions storage[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 113.
- [84] LI J, RUI B, WEI W, et al. Nanosheets assembled layered $\text{MoS}_2/\text{MXene}$ as high performance anode materials for potassium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 449: 227481.
- [85] DONG G, FANG Y, LI L, et al. Three-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}$ and MnS composites as anode materials for high performance alkalis (Li , Na , K) ion batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 633: 468-479.
- [86] SUN H, ZHANG Y, XU X, et al. Strongly coupled $\text{Te-SnS}_2/\text{MXene}$ superstructure with self-autoadjustable function for fast and stable potassium ion storage[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 61: 416-424.
- [87] CAO Y, ZHANG Y, CHEN H, et al. $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ quantum dots/few-layered Ti_3C_2 nanosheets with enhanced K^+ diffusion dynamics for efficient potassium ion storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(6): 2108574.
- [88] WANG Q, ASTRUC D. State of the art and prospects in metal-organic framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(2): 1438-1511.
- [89] YAO L, GU Q, YU X. Three-dimensional MOFs@ MXene aerogel composite derived MXene threaded hollow carbon confined CoS nanoparticles toward advanced alkali-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(2): 3228-3240.
- [90] WU Y, SUN Y, ZHENG J, et al. MXenes : Advanced materials in potassium ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126565.