

# MXene基超级电容器的制备及其应用研究进展

臧子怡<sup>1</sup>, 杨雨轩<sup>2</sup>, 宋耀伟<sup>1\*</sup>, 王光硕<sup>1</sup>

<sup>1</sup>河北工程大学, 材料科学与工程学院, 河北 邯郸

<sup>2</sup>重庆外语外事学院綦江校区, 英语学院, 重庆

收稿日期: 2023年10月17日; 录用日期: 2023年11月16日; 发布日期: 2023年11月22日

## 摘要

MXene材料是一种新型二维过渡金属氮化物, 由美国科学家在2011年首次发现并报道, 因其具有类似石墨烯的层状结构, 故得名MXene。MXene是继石墨烯以后最受关注的具有导电性高和机械韧性好的一种二维纳米材料。随着科技的发展和时代的进步, 超级电容器优异的功能密度和长循环性能促使其能满足社会在能源存储方面的需求。MXene基超级电容器具有能量密度高、充电和放电速度快、维修费用低的特点, 被广泛地应用于交通运输、电力能源、工业等领域。本文详细介绍了MXene基超级电容器的制备、电化学性质和应用领域等方面的研究进展。

## 关键词

MXene, 超级电容器, 制备方法, 电化学性质, 应用领域

# Progress in the Preparation and Application of MXene-Based Supercapacitors

Ziyi Zang<sup>1</sup>, Yuxuan Yang<sup>2</sup>, Yaowei Song<sup>1\*</sup>, Guangshuo Wang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan Hebei

<sup>2</sup>English College, Chongqing Institute of Foreign Studies (Qijiang), Chongqing

Received: Oct. 17<sup>th</sup>, 2023; accepted: Nov. 16<sup>th</sup>, 2023; published: Nov. 22<sup>nd</sup>, 2023

## Abstract

MXene is a new type of two-dimensional transition metal nitride, which was first discovered and reported by American scientists in 2011. It is named MXene due to its layered structure similar to graphene. MXene is a two-dimensional nanomaterial with high conductivity and good mechanical

\*通讯作者。

文章引用: 臧子怡, 杨雨轩, 宋耀伟, 王光硕. MXene基超级电容器的制备及其应用研究进展[J]. 分析化学进展, 2023, 13(4): 523-531. DOI: 10.12677/aac.2023.134055

toughness that has attracted the most attention after graphene. With the development of technology and the progress of the times, the excellent functional density and long-cycle performance of supercapacitors have enabled them to meet the needs of society in energy storage. MXene supercapacitors have the characteristics of high energy density, fast charging and discharging speeds, and low maintenance costs, and are widely used in fields such as transportation, power energy, and industry. This article provides a detailed introduction to the research progress in the preparation, electrochemical properties, and application fields of MXene supercapacitors.

## Keywords

MXene, Supercapacitors, Preparation Methods, Electrochemical Properties, Application Area

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着社会能源存储领域的发展，MXene 基超级电容器发挥着巨大的应用潜力。MXene 材料是一种新型的二维过渡金属碳氮化合物，由前缀“M”和后缀“Xene”组成，其中 M 代表过渡金属元素，Xene 代表碳或氮的化合物。MXene 材料主要分为三类：MX<sub>2</sub>Yene (其中 X、Y 代表不同的元素)、MX<sub>2</sub>Yene-X (其中 X 代表特定元素)和 MX<sub>2</sub>Yene-R (其中 R 代表稀土元素)。MXene 材料的导电性能、化学稳定性、离子插层性、表面功能化都十分出色，在能源存储、催化、生物医学等领域具有广泛的应用前景。除此之外，MXene 具有高金属导电性，高堆积密度，丰富的表面积，即使在功能化状态下也具有出色的载流子迁移率，因此具有高比体积电容和循环。步入 21 世纪，随着科学技术水平的不断提升，MXene 基超级电容器在社会能源存储与催化领域发挥着越来越重要的作用，其凭借巨大的市场前景，经过不断地研究已成为超级电容器的重要种类之一[1]。

## 2. MXene 基超级电容器的制备

MXene 相互连接且多孔的结构使其具有较高的金属导电性、亲水性和机械韧性。为了更好的增加 MXene 的层间距还可以运用阳极氧化的方法，在保持电化学活性中心的前提下引入 MXene 层，以产生优异的高倍率化学性能。不管是在酸性电解液、中性电解液、还是碱性电解液中，原始的 HF 刻蚀 MXene 仅表现出较低的电容。而较低浓度的 HF 刻蚀的 MXene 和 MXene 间隙之间具有更多高迁移率的水分子，从而能产生更开放的层间空间和更高的电容。因为 MXene 表面与过渡金属氧化物相似，所以能够提升表面氧化还原反应的速度，从而表现出优异的速率能和高比电容[2] [3]。用化学刻蚀剂对碳化物进行刻蚀处理，去除其中的非金属元素，得到 MXene 材料。MXene 的刻蚀过程示意图如图 1 所示。而 HF 蚀刻的 MXenes 材料在不同种类的电解质中都显示出了很低的电容量，研究表明，可与具备优良电化学性能的材料复合来提高电容量[4]。

目前 MXene 基超级电容器的制备主要分为两类：涂层法和复合法。涂层法即将 MXene 材料直接涂覆在电极表面，而复合法则是将 MXene 材料与多孔材料或纳米材料复合在一起，形成 MXene 复合材料。通过不同的制备方法，可以得到不同表面积和结构的 MXene 基超级电容器。

MXene 超级电容器的制备方法主要分为三个步骤：

① 合成 MXene 溶液：将金属卤化物前驱体溶液滴加到含有金属有机框架(MOF)的溶液中，再加入

适量的酸溶液, 进行水热反应, 最后用去离子水洗涤并离心分离, 得到 MXene 溶液。

② 制备电极: 将 MXene 溶液涂覆在导电基底(如不锈钢、镍箔等)上, 经过干燥、热处理等步骤, 制备出 MXene 电极。

③ 组装超级电容器: 将两片 MXene 电极分别与电解质和隔膜接触, 将它们封装在铝壳中, 制备出 MXene 超级电容器。

需要注意的是, MXene 超级电容器的制备过程中需要控制好各成分的浓度、温度、时间等参数, 以保证最终产品的性能和质量。此外, 为了保证 MXene 超级电容器的稳定性, 制备过程中可以通过优化氟化氢刻蚀 MAX 相的工艺参数, 得到具有更高比表面积和更好导电性的 MXene 材料的方法来优化制备工艺。除此之外, 还可通过在 MXene 材料中掺入金属元素或非金属元素, 以提高其能量密度和循环寿命。

总之, MXene 基柔性超级电容器的研究在节能减排和可持续发展等方面具有广泛的应用前景。通过优化制备工艺、掺杂改性、构建异质结构和改善电解质等方法, 可以不断提升 MXene 基超级电容器的电化学性能与稳定性。

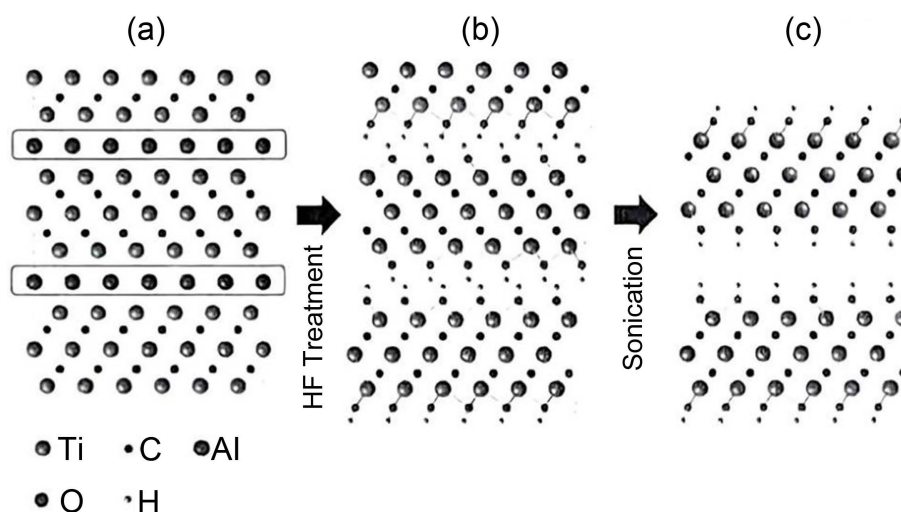


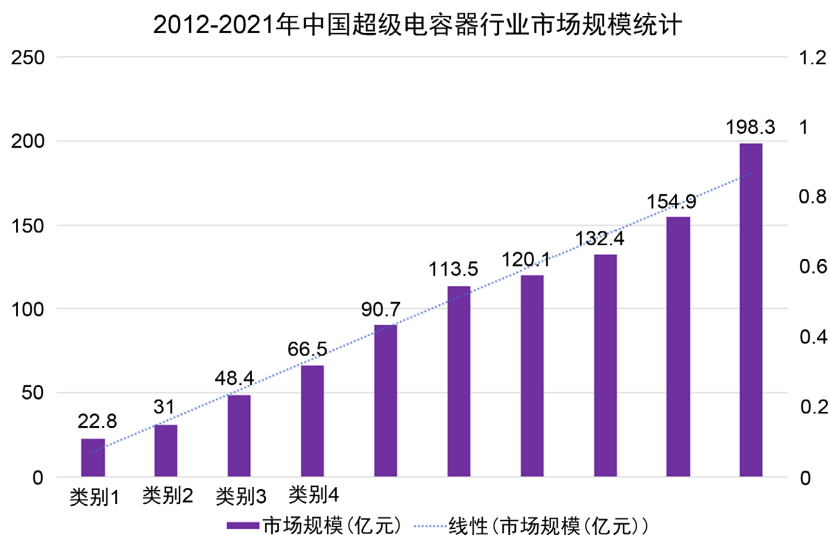
Figure 1. Schematic diagram of etching process of MXene [5]

图 1. MXene 的刻蚀过程示意图[5]

### 3. MXene 基超级电容器电化学性质

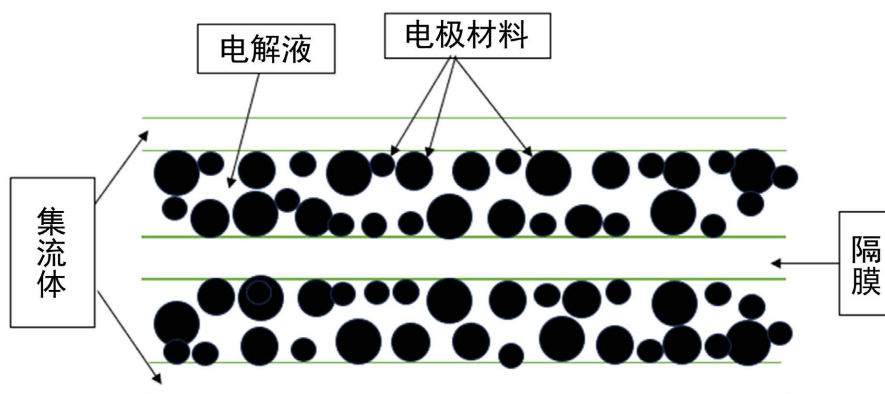
在 1980~1989 年, 日本公司生产出超级电容器广泛应用于新能源汽车的启动系统, 并且电解质为有机溶液, 从此, 超级电容器在日本进行了广泛的应用。除此之外, 韩国、美国、俄罗斯等国家也在超级电容器市场占据了重要地位。与此同时, 国内市场还没有发展, 但由于国家的政策鼓励[6]和科技的不断进步, 超级电容器作为一种新型储能器件, 因其快速充放电、高功率密度、循环寿命长等优点, 逐渐被广泛应用于新能源汽车、电力、工业等领域。中国作为全球最大的超级电容器市场, 其市场规模和竞争格局备受关注, 根据统计结果, 中国超级电容器市场的规模不断扩大, 销售收入和产量均呈现逐年增长的趋势。图 2 为 2012~2021 年中国超级电容器市场规模统计情况。

在应用领域方面, 超级电容器主要应用于新能源汽车、电力、工业等领域。其中, 新能源汽车领域的市场需求最大, 其次是电力和工业领域。在市场竞争方面, 中国超级电容器市场的主要参与者包括国内企业和国外企业, 其中国内企业在产量和市场占有率方面具有较大优势。总之, 中国超级电容器市场具有广阔的发展前景和巨大的市场潜力。通过加强技术创新、优化产业结构、推动政策支持等措施的实施, 将有助于促进中国超级电容器市场的持续健康发展。



**Figure 2.** Statistics on the market scale of supercapacitors in China from 2012 to 2021  
**图 2.** 2012~2021 年中国超级电容器市场规模统计情况

超级电容器是由电极和电解质所组成的储存能量的双层界面。超级电容器的组成成分，包括电极材料、电解质、隔膜和集流体。超级电容器的组成成分示意图如图 3 所示。电极材料是超级电容器的重要组成部分，其性能直接影响超级电容器的性能。电极材料通常由活性物质、粘结剂和导电剂组成。电解质是超级电容器中传递电荷的媒介，其性能对超级电容器的性能也有重要影响。电解质的种类很多，包括水溶液、有机溶液和非水溶液等。隔膜是超级电容器中的关键组件之一，它位于正负极之间，将正负极隔开，防止短路。隔膜需要具有良好的离子传导性能和机械强度。集流体是超级电容器中收集电流的部分，它通常由金属箔或金属网制成。集流体的材料、形状、大小和密度等因素都会影响超级电容器的性能。国内外大部分电容器生产厂家都利用铝箔作为集流体，因为它价格优势和质量密度低可减轻超级电容器的总质量。但因为它抗腐蚀差，目前只适用于有机相的电解液[7]。英国诺丁汉大学陈正课题组利用钛作为集流体制作的水相超级电容池堆，寿命已经达到 5 年并且电化学性能仍然维持良好。无疑这是钛的强抗腐蚀能力使得水相超级电容池堆的寿命增加。另外，研发高导电性的复合材料作为集流体，将可以大大减轻超级电容器的质量。通过改性材料，针对不同电解液，达到抗酸碱腐蚀、抗高低温、高机械强度和低电阻率等性能[8]。



**Figure 3.** Schematic diagram of components of supercapacitors  
**图 3.** 超级电容器的组成成分示意图

当电极与电解质相互作用时, 因为各种分子间或原子间作用力, 在电压的作用下, 使电解质中的正离子被负极板上的电势吸引, 电解质中的负离子被正极板上的电势吸引, 从而使相接触界面出现符号相反而又稳定的电荷并且在两电极表面形成了一个双层电容器。电极材料的选用是至关重要的, MXene 基超级电容器的电化学性质是其储能性质的重要判断因素[9]。MXene 材料的高导电性和良好机械韧性为 MXene 基超级电容器提供了出色的电化学性能。除此之外, MXene 材料作为电极材料可以有效提高电容器的多孔性和表面积, 进一步提高了电容器的比电容和循环寿命。电解质的选择也是超级电容器的核心。为了更大程度的发挥电极材料的性能, 应选用电化学窗口更宽的电解质; 为了更好的将超级电容器的体系提升, 应选用电阻更低的电解质; 为了更加出色的电化学稳定性, 应选用在保证大电流充放电过程不发生分解的电解质[10]。

自 MXene 基超级电容器问世以来, 国内外研究者在该领域开展了大量的研究工作。实验方法主要包括制备工艺优化、电极材料改性、电解质选择等。在提高电容量、循环稳定性以及降低成本等方面取得了一系列成果[11]。例如, 通过优化制备工艺, 成功制备出具有高比表面积和良好层状结构的 MXene 电极材料, 显著提高了超级电容器的电容量。此外, 通过对电极材料进行掺杂改性, 改善了电极材料的电化学性能, 进一步提高了超级电容器的储能能力。同时, 选用合适的电解液也有助于提高超级电容器的电化学性能[12]。

化学成分对 MXene 的电化学性能产生影响。不同的 MXene 的电化学性质从半导体性到金属性的不同主要是因为 M、X 和表面官能团的属性有所差别。影响其电化学性质的因素之一就是改变最外层的 M 层。除此之外, 样品的制作工艺对 MXene 的电化学性能也产生影响, 更高的导电率是由更低缺陷浓度和更大薄片尺寸造成的[13]。MXene 纳米片作为导电剂时, 不仅提高了氢氧化物材料的导电能力而且运用 MXene 表面不同种类的官能团, 对复合材料进行了形貌与状态的研究。分析形貌与结构, 研究表明 MXene 具有协同效应, 当协同效应与电化学性能结合后, 显示出结果为氢氧化物材料运用 MXene 纳米片能很好地提高电化学性[14]。

MXene 的储能机理主要分为三部分: ① 电解质中的正负离子分别被负正极板上的电势吸引, 从而构成往来吸附转移的双层电容; ②  $Ti_3C_2$  电极在电荷储存过程中会发生氧化还原反应, 从而引起了 Ti 化合价的变化。因为 Ti 化合价的变化, 所以引起赝电容, 从而导致盐酸和氟化锂刻蚀合成的  $Ti_3C_2T_x$  表面含有较多活性官能团, 为快速的赝电容充放电反应提供电子; ③ 离子插层电容, 在充电和放电的过程中, 一价以及多价阳离子在此过程中会自发的嵌入双层中间, 从而引起 MXene 层间距的变化, 导致特征峰位置发生偏移[15]。为了显著增大 MXene 层间空间应选用兼备高导电性和大比表面积的碳材料, 即提高了 MXene 的超级电容器的电容又保持高导电性能。除此之外, 不同的阳离子可以通过化学或者电化学的方法嵌入到 MXene 层中, 从而增加层间距、提高体积电容[16]。

## 4. MXene 基超级电容器的应用

MXene 是一种新型的过渡金属碳化物材料, 具有出色的电化学性能、大功率性能和良好的稳定性, 被大量的应用于超级电容器领域[17]。MXene 基超级电容器是一种新型的储能器件, 具有高能量密度、快速充放电、循环寿命长、安全可靠等特点, 在交通运输、电力能源、工业领域等有广泛的市场前景。

### 4.1. 交通运输领域的应用

在运输交通极为发达的时代, 由于列车、动车等大型交通运输车辆对储存能量有储能设备材质坚固、维修频率低、使用寿命长等特殊需求, MXene 基超级电容器凭借着大电流、大功率等性能脱颖而出以满足交通运输时所需要的超大驱动力[18]。在卡车、货车、能源汽车、列车等车型中 MXene 基超

超级电容器均体现出充电放电速度快、大电流产生大功率、循环使用寿命时间长等特点。超级电容器充放电前后的变化如图 4 所示。为了满足交通运输中强大驱动力的需求，其可在新能源汽车开启、上坡时通过提供大电流从而产生大功率；收紧刹车时发电机产生的瞬时大电流，充分利用能量。与此同时还减少了电动汽车对蓄电池的依赖，延长了蓄电池的循环使用寿命[19]。图 5 为超级电容器在新能源汽车中的应用。

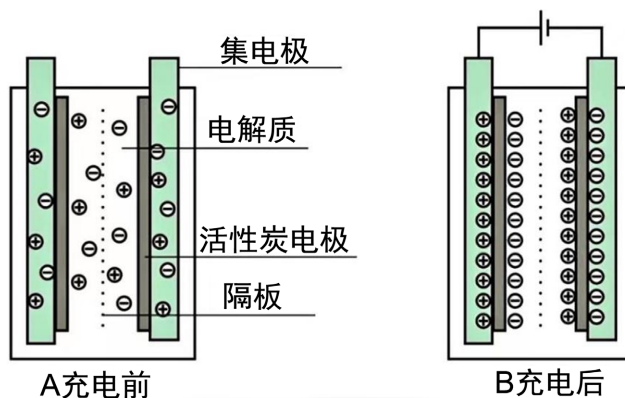


Figure 4. Changes of supercapacitors before and after charging  
图 4. 超级电容器充电前后的变化

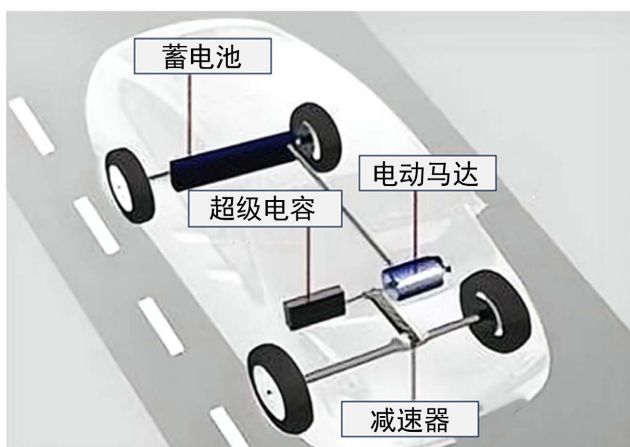


Figure 5. Application of supercapacitors in new energy vehicles  
图 5. 超级电容器在新能源汽车中的应用

## 4.2. 电力能源领域的应用

超级电容器功率密度极高，通过大电流从而产生大功率，电荷的储存与释放速度快，使用寿命长，可靠性强[20]。除此之外，MXene 基超级电容器对温度有很好的适应性，可根据温度的不同来调整超级电容器的系统[21]。超级电容器最适宜工作的温度为 $-30^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，能最大的发挥其性能的优点[22]。超级电容器凭借能够快速充电和放电的特性在高压变电站、风机变桨、电网、风力等分布式能源发电等方面发挥着普通电容器无法替代的作用。① 运用其储能性高的优点，广泛应用于高压变电站能量储存中，并逐步取代普通电容器；超级电容器储能装置控制系统如图 6 所示。② 运用其快速充电和放电、不断补偿载荷功率的变动的优点，广泛应用于电能调节器中；③ 运用其大电流产生大功率的优点，广泛应用于微型电网、风力等分布式能源发电[23]。超级电容器在微型电网中的应用如图 7 所示。

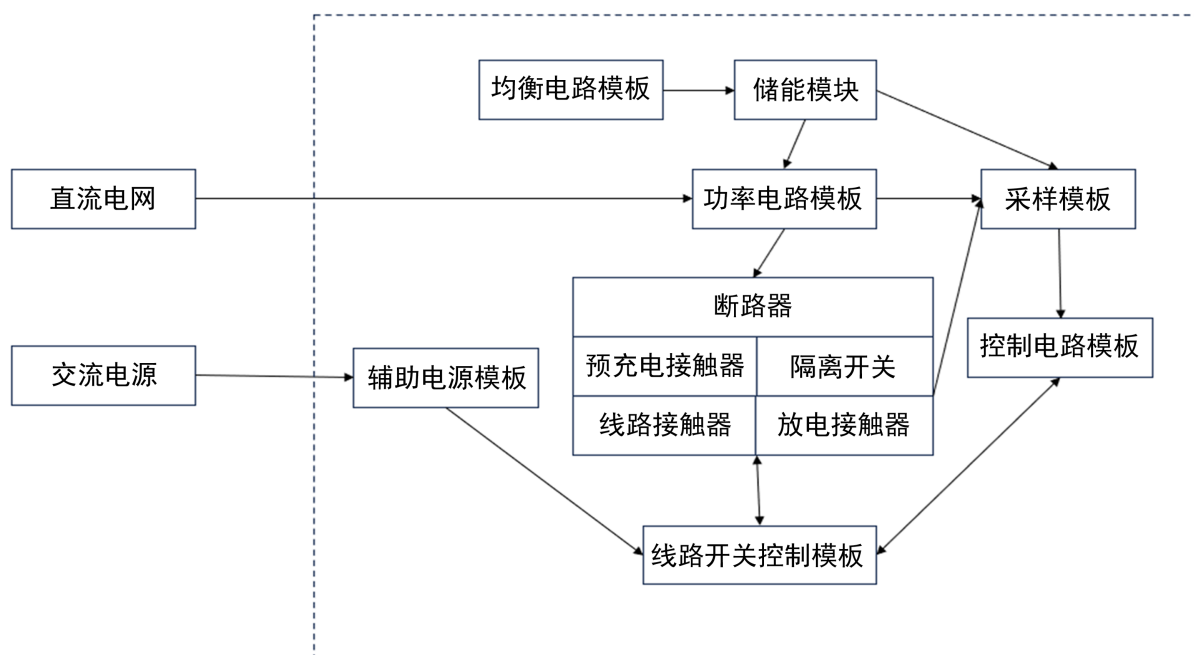


Figure 6. Control system of supercapacitor energy storage device

图 6. 超级电容器储能装置控制系统

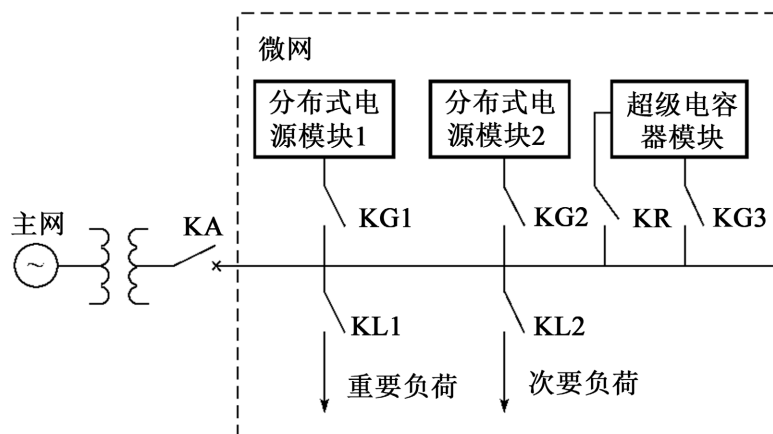


Figure 7. Application of supercapacitors in microgrids

图 7. 超级电容器在微型电网中的应用

### 4.3. 工业领域的应用

超级电容器充电耗费时间短、简单方便、循环使用寿命时间长、维修次数少以减少人工成本、对温度有很好的适用性[24]、材料绿色环保安全无毒害、串联并联增加电容量均可。

充电简单便捷、耗费时间短这一优点使超级电容器成为满足多次升高、降低、开启、发动的一类工程机械所需要的吸收或释放能源的要求，其是储能元件中最优的选择。超级电容系统吸收能量与储存能量，在机械上升或下降的过程中得以释放，实现了能量的循环利用[25] [26]。并联增加电容量这一优点使超级电容器在工程装备上有着广泛的市场前景[27]。在工程装备内燃机启动上，将超级电模组与蓄电池并联，可保证发动机在气温很低的条件下启动。这样，既能减小蓄电池极板的极化又保护且延长了蓄电池的循环使用寿命[28]。超级电容的混合动力驱动单元通常使用串联式结构。串联式混合动力系统中，发动

机所输出的能量用于发电机工作运行，用在驱动执行机构当中，当外负载正常运行时，制动可以使电动机发电，在储能元件中会存留部分电能，形成有效的循环，保证其正常运行。超级电容器的功率密度大，大电流产生大功率，节能环保的优点，使其广泛应用于工程机械混合动力驱动单元中[29] [30]。超级电容器对工程机械混合动力单元的影响如表 1 所示。

**Table 1.** Influence of supercapacitors on hybrid power unit of construction machinery

**表 1.** 超级电容器对工程机械混合动力单元的影响

超级电容器作用机理	超级电容器对工程机械的影响
迅速提供启动转矩，从而加快启动速度。	改善工程机械启动性能
与内燃机协同工作，在内燃机低速运转时提供额外的动力，从而降低内燃机的负荷，提高燃油效率。	提高工程机械燃油效率
提供额外的动力，从而增强工程机械的加速性能；减轻机械部分的重量，进一步增强加速性能。	增强工程机械加速性能
与内燃机协同工作，降低内燃机的负荷，减少燃料消耗和排放。此外，在制动过程中回收能量也可以减少能量的损失和排放。	降低工程机械排放

## 5. 结语与展望

MXene 基超级电容器凭借着其优异的功能密度、充放电速度快、循环使用寿命时间长、绿色环保安全等特点被社会能源存储领域广泛关注，但目前我国的 MXene 基超级电容器还处于发展阶段，MXene 基超级电容器的性能还需要做进一步挖掘，若要在工程上大量应用需要花费时间去研究。MXene 基超级电容器在能源储存和转换技术市场发展潜力巨大，但仍存在生产成本低、循环利用与稳定性效果差、充放电速度受限制等不足之处，在未来 MXene 基超级电容器可以在材料优化、能量与功率密度、新型应用领域等三方面出发，选取合适的制备工艺、制备材料来逐步提高 MXene 基超级电容器的综合性能。

## 参考文献

- [1] 夏青. 锰钴氧化物/MXene 纳米复合材料的制备及其电化学性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌大学, 2022.
- [2] 何志权. MXene 基电极材料的制备及其电化学性能研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2023.
- [3] 杨源. MXene/纤维素基超级电容器电极的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉纺织大学, 2021.
- [4] 周雪. MXene/钴镍基复合物的制备及其在超级电容器中的应用[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 辽宁大学, 2023.
- [5] 柏祖雪. MXene 基复合材料的制备及其电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 信阳: 信阳师范学院, 2022.
- [6] 韩亚伟, 姜挥, 付强, 等. 超级电容器国内外应用现状研究[J]. 上海节能, 2021(1): 43-52.
- [7] Chen, Y., Yang, H., Han, Z., *et al.* (2022) MXene-Based Electrodes for Supercapacitor Energy Storage. *Energy & Fuels*, **36**, 2390-2406. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c04104>
- [8] Zhu, Y., Ma, J., Das, P., *et al.* (2023) High-Voltage MXene-Based Supercapacitors: Present Status and Future Perspectives. *Small Methods*, **7**, Article ID: 2201609. <https://doi.org/10.1002/smt.202201609>
- [9] 任重. MXene 基复合材料的制备及其电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州理工大学, 2022.
- [10] 李承龙. 基于 MXene 复合电极的柔性超级电容器的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 长春工业大学, 2023.
- [11] Panda, S., Deshmukh, K., Pasha, S.K.K., *et al.* (2022) MXene Based Emerging Materials for Supercapacitor Applications: Recent Advances, Challenges, and Future Perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, **462**, Article ID: 214518. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214518>
- [12] Yang, J., Bao, W., Jaumaux, P., *et al.* (2019) MXene-Based Composites: Synthesis and Applications in Rechargeable



Batteries and Supercapacitors. *Advanced Materials Interfaces*, **6**, Article ID: 1802004.

<https://doi.org/10.1002/admi.201802004>

- [13] 石晨靖. MXene 复合材料的制备及其在超级电容器中的应用[D]: [硕士学位论文]. 太原: 中北大学, 2022.
- [14] 李卉. 高性能 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene 基复合电极材料的设计、制备及超级电容器性能研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2022.
- [15] 成丽媛. PAN/MXene 复合电极材料的制备及超级电容器性能研究[D]: [硕士学位论文]. 无锡: 江南大学, 2022.
- [16] 潘召朴, 高筠. 二维材料 MXene 及其超级电容器的研究进展[J]. 微纳电子技术, 2021, 58(2): 114-123.
- [17] 程广鸿. MXene 在超级电容器中的应用[D]: [硕士学位论文]. 无锡: 江南大学, 2022.
- [18] 郑聪敏. 纳米纤维素基多功能超级电容器的制备及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 陕西科技大学, 2023.
- [19] 孟繁慧. 基于新型纳米结构超级电容器材料的研究[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2013.
- [20] 石文明, 刘意华, 吕湘连, 等. 超级电容器材料及应用研究进展[J]. 微纳电子技术, 2022, 59(11): 1105-1118.
- [21] 王钊, 赵智博, 关士友. 超级电容器的应用现状及发展趋势[J]. 江苏科技信息, 2016(27): 69-71.
- [22] 张誉, 蒋良航. 超级电容器技术及其应用分析[J]. 企业科技与发展, 2021(4): 110-111, 114.
- [23] 李向超. 超级电容器在电力电子系统中的应用——评《超级电容器及其在储能系统中的应用》[J]. 电池, 2021, 51(2): 217-218.
- [24] 李楠. 超级电容器技术及在电力电子系统的应用——评《超级电容器建模、特性及应用》[J]. 电池, 2019, 49(5): 453-454.
- [25] 王海杰. 超级电容器在电力驱动系统中应用[J]. 电气技术, 2007(8): 62-66.
- [26] 徐立. 应用超级电容的工程机械混合动力系统仿真研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
- [27] 洪津, 孙彦青, 袁建虎, 等. 认识超级电容技术在工程装备上的应用[J]. 中国新技术新产品, 2011(4): 243-244.
- [28] 胡杰祥. 超级电容的结构及其在工程机械领域中的应用[J]. 技术与市场, 2016, 23(10): 150.
- [29] 曲乐均, 李红梅. MXene 在电储能领域的研究进展[J]. 天津化工, 2023, 37(2): 17-19.
- [30] 周初. MXene 复合材料的制备及其电化学性能表征[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2022.