

Properties of MXene and its synthesis methods

Tayyebah Mohebbi¹, Majid Mirzaee^{2*}, Masoud Hamdani^{3*}

1- Ph.D Student, Chemistry Department, Kashan university, Kashan, Iran

2- Assistant professor, Non-metallic Materials Research Group, Niroo Research Institute, Tehran, Iran

3- Associate Professor, Chemistry Department, Kashan university, Kashan, Iran

Abstract

Since the discovery of Ti_3C_2 MXene in 2011, continuous research has been carried out in the development of new MAX phases and the extraction of MXene from them. MXene has a series of exceptional properties due to its unique structure, excellent hydrophilicity, and conductivity of adjustable surface chemical functional groups. In this paper, a comprehensive review of the etchants widely used for the etching of A element from MAX phases leading to the formation of Maxene is also discussed. Similar to other 2D materials, due to strong van der Waals forces, MXene layers inevitably undergo stacking, leading to a severe loss of electrochemically active sites. If the accumulation of MXene layers can be prevented effectively, their electrochemical performance will increase. Therefore, in the next part of the article, the compounds that lead to an increase in the distance between the MXene layers are introduced, and finally the surface terminals such as -O, -OH, -F groups in MXene, which significantly affect their properties, are presented.

Keywords

MAX, MXene, Etch, Surface Chemistry

Article history:

Received: 21-08-2023

Accepted: 11-12-2023

Corresponding author:

* mjmirzaei@nri.ac.ir

* hamedani@kashanu.ac.ir

خواص مکسن (MXene) و روش‌های سنتز آن

طیبه محبی^۱، مجید میرزایی^{۲*}، مسعود همدانیان^{۳*}

- ۱- دانشجوی دکتری تخصصی، دانشگاه کاشان، گروه شیمی، کاشان، ایران
- ۲- عضو هیات علمی گروه پژوهشی مواد غیرفلزی (استادیار)، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران
- ۳- عضو هیات علمی گروه نانوشیمی (دانشیار)، دانشگاه کاشان، گروه شیمی، کاشان، ایران

از زمان کشف مکسن Ti_3C_2 در سال ۲۰۱۱، تحقیقات مستمر در توسعه مکس فازهای جدید و استخراج مکسن از آنها انجام شده است. مکسن‌ها به دلیل ساختار منحصر به فرد، آب دوستی عالی، رسانایی گروه‌های عملکردی شیمیایی سطح قابل تنظیم، دارای یک سری خواص شگفت‌انگیز هستند. در این مقاله، مروری جامع از روش‌های حکاکی که به طور گسترده برای حکاکی عنصر A از فازهای مکس که منجر به تشکیل مکسن می‌شوند نیز مورد بحث قرار گرفته است. مشابه سایر مواد دو بعدی، به دلیل نیروهای قوی واندروالس، لایه‌های مکسن به ناچار تحت تجمع انباشته قرار می‌گیرند که منجر به از دست دادن شدید مکان‌های فعال الکتروشیمیایی می‌شود. اگر بتوان از تجمع لایه‌های مکسن را به‌طور مؤثری جلوگیری کرد، عملکرد الکتروشیمیایی آن‌ها افزایش می‌یابد. لذا در قسمت بعدی مقاله، ترکیباتی که منجر به افزایش فاصله بین صفحات مکسن شده معرفی می‌گردد و در نهایت پایانه‌های سطحی مانند گروه‌های -F، -OH، -O موجود در مکسن که تا حد زیادی بر خواص آنها تأثیر می‌گذارد معرفی می‌شود.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۲/۰۵/۳۰

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۲/۰۹/۲۰

مکس، مکسن، حکاکی، شیمی سطح

واژگان کلیدی

۱- مقدمه

-Cl، -F، -OH و غیره. تولد مکسن خانواده مواد معدنی دو بعدی، از جمله $Ti_3C_2T_x$ ، Ti_2CT_x ، $Ta_4C_3T_x$ ، را بیشتر گسترش داده است (شکل ۱) [۹]. ترکیب عناصر شیمیایی متنوع و ساختار لایه‌ای منحصربفرد به مکسن خواص عالی مانند رسانایی فلزی بالا، خواص نوری عالی و خواص مکانیکی و غیره می‌دهد. این مقاله مروری جامع بر خواص، روش‌های حکاکی مکسن، استراتژی‌های سنتز و شیمی مرتبط با سطح آن را ارائه می‌کند.

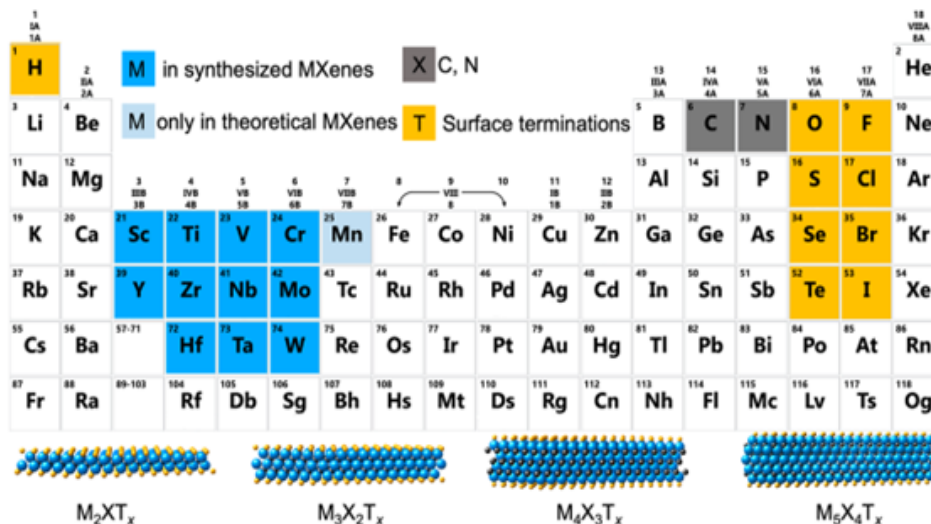
۲- خواص مکسن

از آنجایی که M در مکسن یک فلز واسطه است (به عنوان مثال V، Cr، Mo، Ti، و غیره) و گروه‌های عاملی سطح متفاوت است، مکسن با ترکیبات مختلف خواص متفاوتی از خود نشان می‌دهند [۱۱، ۱۲]. خواص و کاربردهای مختلف مکسن در شکل ۲ نشان داده شده است.

۲-۱- خواص الکتریکی

مکسن‌ها رسانایی مشابه فلزات را زمانی که هیچ گروه عاملی روی سطح وجود ندارد از خود نشان می‌دهند، اما هنوز هم آماده‌سازی مکسن بدون گروه‌های عاملی سطحی یک چالش است [۱۴]. رسانایی Ti_2CT_x ، $Ti_3C_2T_x$ ، Mo_2CT_x ، $Mo_2TiC_2T_x$ و $Mo_2Ti_2C_3T_x$ توسط آزمایش‌ها به دست آمده است [۱۵]. نشان داده شده است که رسانایی مکسن‌ها ارتباط نزدیکی با نوع اتم‌های لایه M دارد، به عنوان مثال، مکسن‌های مبتنی بر تیتانیوم دارای رسانایی فلزی هستند، در حالی که مکسن‌های مبتنی بر مولیبدن

مواد دوبعدی (2D) نوعی مواد ویژه هستند که در آنها الکترون‌ها می‌توانند آزادانه (حرکت مسطح) تنها در دو بعد در مقیاس نانو (۱۰۰-۱ نانومتر) حرکت کنند [۱]. این مفهوم در سال ۲۰۰۴ زمانی که گیم^۱ و همکاران با موفقیت یک لایه اتمی از ماده گرافیت را جدا کرد، معرفی شد که به اکسیدگرافن (GO) نامگذاری شد [۲، ۳]. پس از این، مواد دو بعدی در کانون توجه قرار گرفتند. با این حال، نانوصفحات GO توسط نیروهای ضعیف واندروالس به یکدیگر متصل می‌شوند که کاربرد آن‌ها را تا حدی محدود می‌کند [۴، ۵]. در سال‌های اخیر، تولد مکسن ترکیب جدیدی را به خانواده مواد دوبعدی معرفی کرده است. در سال ۲۰۱۱، گوگوتسی^۲ و همکاران کاربیدهای فلزات انتقال دوبعدی را کشف کرد و آنها را با عنوان "مکسن" نامگذاری کرد [۶]. مکسن با حکاکی انتخابی عنصر فلزی "A" در فاز مکس به دست می‌آید [۷]. مکس فاز، گروهی از کاربیدها و نیتريد‌های سه تایی در یک ساختار لایه‌ای و هگزاگونال با فرمول کلی $M_{n+1}AX_n$ است که در آن M مخفف عناصر فلزی انتقالی (شامل Ti، Nb، Cr، Mo و غیره) است [۸]. A یک عنصر گروه A است (عمدتا عناصر گروه IIIA و IVA جدول تناوبی). X مخفف عناصر C یا N، و n، هم برابر ۱، ۲ و ۳ است. هنگامی که عناصر A حکاکی می‌شوند، n+1 لایه M با n لایه X درهم می‌آمیزد، بنابراین فرمول کلی مکسن به صورت $M_{n+1}X_nT_x$ در که Tx نشان دهنده پایانه‌های سطح مکسن است، مانند O-



شکل ۱. جدول تناوبی که ترکیب فازهای مکسن و مکس را نشان می‌دهد. عناصر آبی روشن نشان دهنده مکسن‌هایی هستند که هنوز به طور تجربی تایید نشده‌اند. شماتیک‌های سه ساختار معمولی مکسن در پایین شکل ارائه شده است [۱۰].

Figure 1. The periodic table that shows the composition of Max and Mxene phases. Light blue elements represent Mxenes that have not yet been experimentally confirmed. Schematics of three typical Maxen structures are presented below [10].

1- Geim
2- Gogotsi



شکل ۲. شماتیک خواص مکسن‌ها (رسانایی، انعطاف مکانیکی، آب دوستی، پایداری حرارتی) و کاربردها (ذخیره انرژی، حسگرها، محافظ الکترومغناطیسی، تشخیص زیستی) را نشان می‌دهد [۱۳].

Figure 2. Schematic of Mexon properties (conductivity, mechanical flexibility, hydrophilicity, thermal stability and applications (energy storage, sensors, electromagnetic shielding, biological detection) [13].

مکسن‌های دارای عامل اکسیژن دارای پارامترهای شبکه کوچکتر و استحکام مکانیکی بالاتری نسبت به مکسن‌های دارای عامل فلئور و هیدروکسیل هستند و کرنش‌های شکست Ti_2CO_2 به دلیل پیوندهای کووالانسی قوی بین اتم‌های Ti و گروه‌های انتهایی سطح، به ترتیب ۲۰، ۲۸ و ۲۶/۵ درصد افزایش یافته است [۲۰]. به عبارت دیگر، استحکام پیوند یک عامل کلیدی در حفظ سفتی الاستیک نانوصفحات است. از سوی دیگر، خواص مکانیکی فیلم‌های $Ti_3C_2T_x$ را می‌توان با ترکیب پلیمرهایی مانند کیتوزان و پلی اتیلن بهبود بخشید [۲۱]. معرفی کیتوزان می‌تواند جابجایی نانوصفحات $Ti_3C_2T_x$ را تقویت کرده و استحکام کششی فیلم را از ۸/۲ به ۴۳/۵ مگاپاسکال افزایش دهد [۲۱]. با ترکیب PVA در ماتریس مکسن، استحکام مکانیکی کامپوزیت‌ها را می‌توان تا حد زیادی افزایش داد. به عنوان مثال، لینگ و همکاران [۲۲] PVA را در لایه‌های نازک $Ti_3C_2T_x$ تعبیه کردند، که رسانایی الکترونیکی خوب و خواص مکانیکی عالی را نشان داد که می‌توانست ۵۰۰۰ برابر وزن خود را تحمل کند. این مطالعه فرصت بزرگی را برای تشکیل کامپوزیت‌های پلیمر/مکسن رسانا، یعنی کامپوزیت‌های تقویت شده، برای کاربردهای مختلف ارائه می‌دهد.

۲-۳- آب دوستی

سطح مکسن آماده شده توسط حکاکی کردن فاز مایع حاوی تعداد زیادی گروه‌های -OH، -O، -F است که باعث می‌شود سطح آن

خواص نیمه‌هادی از خود نشان می‌دهند. گروه‌های عاملی سطحی نیز تأثیر زیادی بر هدایت الکتریکی مکسن‌ها دارند. با در نظر گرفتن $TiCT_x$ ، معمولی‌ترین نماینده مکسن، به عنوان مثال، وقتی T_x یک گروه فلئور (Ti_2F_x) است، سطح فرمی آن در پیوند d اتم لایه M قرار دارد که رسانایی فلزی دارد، در حالی که وقتی T_x یک گروه عاملی اکسیژن (Ti_2CO_x) است که پیوندهای d بالای آن قرار دارند، سطح فرمی، نشان دادن خواص نیمه‌هادی می‌باشد [۱۶]. عامل دیگری که بر رسانایی مکسن تأثیر می‌گذارد، وضعیت لایه مکسن است. هر چه عیوب کمتر و مقیاس لایه‌ای بزرگتر باشد، رسانایی الکتریکی مکسن بیشتر است. به عنوان مثال، $Ti_3C_2T_x$ حکاکی شده توسط HF دارای تعداد زیادی عیب است و رسانایی پس از پرس سرد کمتر از ۱۰۰۰ S/cm است، در حالی که $Ti_3C_2T_x$ حکاکی شده توسط سیستم مخلوط LiF و HCl پس از فیلتراسیون خلاء و پوشش‌دهی به ترتیب به ۴۶۰۰ و ۱۵۱۰۰ S/cm رسیده است [۱۶، ۱۷].

۲-۲- خواص مکانیکی

از طریق شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی، مدول الاستیک و استحکام خمشی هنگامی که در امتداد صفحه مکسن کشیده می‌شوند، بالاتر از گرافن چند لایه در همان حالت، با خواص مکانیکی مطلوب است [۱۸]. هر دو اتم M و گروه سطح T اثرات قابل توجهی بر روی خواص مکسن‌ها دارند [۱۹]. به طور کلی،

فعال را تسهیل می‌کنند و نقایص ایجاد شده در طول تغییر فاز می‌تواند مکان‌های فعال‌تری برای واکنش‌های ردوکس ایجاد کند. در تحقیقی نشان داده شد که مکسن بدون پایانه‌های سطحی می‌تواند به راحتی مولکول CO_2 را در خود جای دهد. با توجه به مساحت سطح بالای مکسن که به $1000-250 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌رسد، می‌تواند مقادیر $8/25$ مول بر کیلوگرم برای Ti_2C و $2/34$ مول بر کیلوگرم برای W_2C از CO_2 را در خود جای دهند. این اعداد قابل رقابت برای جذب کربن هستند که نمونه‌ی آن زئولیت 13X بوده که می‌تواند $3/96$ مول بر کیلوگرم کربن را در خود جای دهد [30]. همچنین، پایانه‌های سطح مکسن نقش مهمی در پایداری ساختار مکسن و خواص در حال ظهور دارند. در حال حاضر، اطلاعات کمی در مورد اشغال و پویایی پایانه‌ها درک شده است. واضح است که پایانه‌ها را می‌توان تا حدودی از طریق طراحی پروتکل‌های حکاکی دستکاری کرد، با این حال، کنترل کامل هنوز وجود ندارد، و ترکیب پایانه ممکن است به همان اندازه به فرآیند آماده‌سازی و همچنین برهم‌کنش‌ها با جو محیط و همچنین تنظیمات آزمایشی بستگی داشته باشد. مواد دوبعدی لایه‌لایه شده اغلب خواص بسیار متفاوتی را در مقایسه با نمونه‌های با لایه‌های حجیم از خود نشان می‌دهند که علت آن به دلیل افزایش قابل توجهی در سطح ویژه ورقه‌های دوبعدی است که می‌تواند به طور چشمگیری خواص الکتروشیمیایی و فیزیکی مواد را تغییر دهد. به عنوان مثال، بر خلاف گرافیت یا گرافن چند لایه، ورق‌های گرافن تک لایه نیمه‌هادی‌های با باند گپ صفر هستند و تحرک الکترون فوق‌العاده بالایی را در دمای اتاق (RT) نشان می‌دهند. با این حال، این ویژگی‌های الکترونیکی با افزایش تعداد لایه‌ها در صفحات گرافن به سرعت تغییر می‌کنند. در مورد مکسن، نشان داده شده است که لایه‌لایه شدن مکسن چندلایه به تک‌لایه می‌تواند به طور قابل توجهی بر خواص آنها تأثیر بگذارد به طوری که، ورقه‌های لایه‌شده مکسن عملکرد الکتروشیمیایی بهتری در کاربردهای مختلف ذخیره‌سازی انرژی نشان داده‌اند [31].

۲-۶- دیگر خواص

فیلم مکسن و مجموعه آن شفافیت خاصی دارند. مشخص شده است که در مکسن با ضخامت ۱ نانومتر، ۹۷٪ نور مرئی می‌تواند عبور کند و خواص فوتوالکترونیکی آن را می‌توان با روش‌های شیمیایی یا الکتروشیمیایی برای جاسازی کاتیون‌ها تنظیم کرد، که نشان می‌دهد مکسن چشم‌انداز خاصی در زمینه پوشش‌های رسانای شفاف و دستگاه‌های فوتوالکترونیک دارد [32]. طبق محاسبات نظری، مکسن‌های بدون گروه‌های عاملی روی سطح، درجه خاصی از خواص مغناطیسی را نشان می‌دهند، اما

دارای بار منفی باشد. هنگامی که مکسن در آب پراکنده می‌شود، به دلیل دافعه کلاسیک بین لایه‌های مکسن، پراکندگی پایدار را در یک محلول آبی حفظ می‌کند [23]. ماهیت آب دوست مکسن‌ها نه تنها به آنها اجازه می‌دهد تا برای تهیه جوهر، فیلم و دستگاه‌های اسپری شده مکسن استفاده شوند، بلکه سنتز فاز مایع نانوکامپوزیت های مبتنی بر مکسن را نیز تسهیل می‌کند [24].

۲-۴- پایداری حرارتی

محاسبات تئوری تابعی چگالی نشان می‌دهد که مکسن دارای انرژی شبکه منفی است، ساختار آن در دمای اتاق و فشار اتمسفر تغییر نمی‌کند و نسبتاً پایدار است. فرمول شیمیایی مکسن به صورت M_nT_x است و پایداری مکسن با مقدار n افزایش می‌یابد. در مقابل، انرژی اتصال مکسن با افزایش مقدار n کاهش می‌یابد و انرژی اتصال اتم کربن مکسن کوچکتر از اتم نیتروژن مکسن است که نشان می‌دهد پایداری کاربیدهای فلزات واسطه بهتر از نیتريد‌های فلزات واسطه است [25]. همراه با تجزیه و تحلیل حرارتی و طیف سنجی جرمی نشان داد که پایداری حرارتی مکسن به شدت به ترکیب شیمیایی و محیط آنها بستگی دارد [26]. با این حال، مکسن‌ها با اتم‌های فلزی در معرض سطح عموماً از نظر ترمودینامیکی دارای ثبات نسبتاً کمی هستند، و دارای انرژی‌های سطحی بالایی هستند و معمولاً به طور خود به خود در هوا اکسید می‌شوند. برای Ti_2C مکسن، اوربیتال‌های غیراشباع $\text{Ti } 3D$ روی سطح Ti_2C به شدت با مولکول‌های O_2 نزدیک‌تر تعامل می‌کنند که منجر به تجزیه کارآمد O_2 می‌شود. بنابراین، O جذب شده روی Ti_2C ، پایداری ترمودینامیکی را مختل می‌کند. علاوه بر این، هدایت حرارتی عالی مکسن همچنین اتلاف حرارت دستگاه‌های الکترونیکی و قابلیت اطمینان دستگاه‌ها را بهبود می‌بخشد [27].

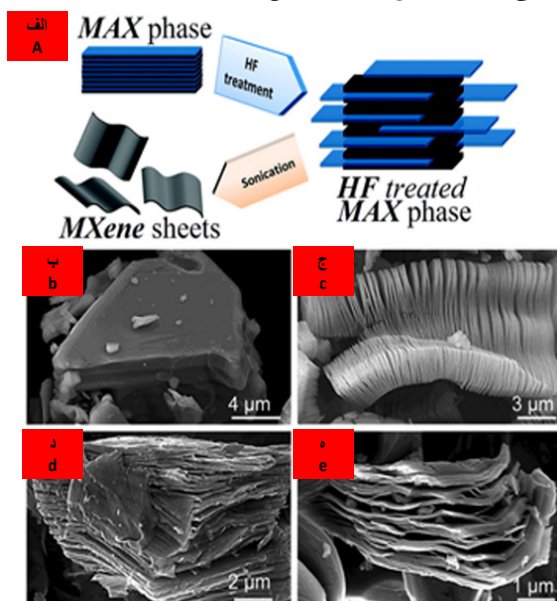
۲-۵- سطح ویژه

سطح ویژه بالای مکسن به دلیل ساختار منحصر به فرد دو بعدی آن بوده که باعث شده در برخی کاربردها در کنار آب دوستی و هدایت الکتریکی به عنوان کاتالیزور بسیار مورد توجه باشند و در مقایسه با سایر مواد دو بعدی مانند MoS_2 و نانولوله‌های کربنی، توانایی انتقال بار بالاتری داشته باشند [28]. با توجه به سطح بالای آن و نفوذ بین لایه‌های آسان انواع کاتیون و مولکول‌ها در مکسن، ظرفیت مکسن حدود ۵ برابر بیشتر از مکس فاز است که به موجب آن مکسن‌ها را می‌توان برای ذخیره‌سازی انرژی استفاده کرد و سطح ویژه بالای آن نیز باعث ذخیره بار در طول هر چرخه شارژ و دشارژ در ابرخازن‌ها می‌شود [29]. علاوه بر این سطح بالای مکسن می‌تواند خواص الکتروشیمیایی الکتروود ابرخازن را افزایش دهد، زیرا کانال‌های منفذی، انتقال سریع الکترولیت به سطح مواد

را می‌توان با فرآیند حکاکی به مکسن با ساختار لایه‌ای دو بعدی تبدیل کرد. فرآیند حکاکی کردن به این صورت است که پیوند شیمیایی بین عناصر M و A در فاز مکس شکسته می‌شود و سپس عناصر A حکاکی می‌شوند [۴۱]. پیوند قوی M-X دارای ویژگی پیوندی ترکیبی کووالانسی/فلزی/یونی است، در حالی که پیوند M-A ماهیت پیوند فلزی دارد. اگر از دمای بالا استفاده شود، هر دو پیوند M-A و پیوند M-X شکسته می‌شوند و ساختار سه‌بعدی لایه لایه صخره ماندنی را تشکیل می‌دهند [۴۱]. علاوه بر این، هنگام حکاکی کردن با کلر بسیار خورنده، هر دو عنصر M و A حکاکی می‌شوند و مشتقات کاربید تشکیل می‌شوند. بنابراین، این دو روش باید هوشمندانه برای حکاکی انتخاب شوند و روش مناسبی برای حکاکی انتخابی عنصر A اتخاذ شود. در زیر مروری جامع از چندین روش حکاکی آورده شده است.

۳-۱- حکاکی با HF

حکاکی HF به طور گسترده‌ای برای تهیه مکسن، به ویژه فاز مکس مبتنی بر Al استفاده می‌شود. اولین روش حکاکی توسط نجیب^۶ و همکاران با استفاده از HF. ارائه شد. شماتیکی از فرآیند حکاکی HF در شکل ۳ الف نمایش داده شده است.



شکل ۳. الف) شماتیکی که سنتز مکسن را با HF نشان می‌دهد. میکروگراف SEM برای (ب) ذره Ti_3AlC_2 قبل از حکاکی، (ج) Ti_3AlC_2 بعد از حکاکی با HF، (د) Ti_2AlC بعد از حکاکی با HF، و (ه) Ti_3AlCN بعد از حکاکی با HF [۸].

Figure 3. Schematic showing the synthesis of Maxene with HF. the SEM micrograph of (b) Ti_3AlC_2 before etching, (c) Ti_3AlC_2 after etching with HF, (d) Ti_2AlC after etching by HF, and (e) Ti_3AlCN after etching by HF [8].

هنگامی که گروه‌های عاملی وجود داشته باشند، خواص مغناطیسی کاهش می‌یابد یا حتی از بین می‌رود، اما موارد خاصی وجود دارد که برای مثال در مکسن‌های مبتنی بر کروم، حتی در حضور گروه‌های عاملی خاصیت مغناطیسی از خود نشان می‌دهند [۳۳]. این ویژگی‌ها باعث شده است که مکسن در زمینه‌های مختلف به طور گسترده مورد مطالعه قرار گیرد. به عنوان مثال، در زمینه ذخیره انرژی، ژانگ و همکاران [۳۴] از $C-MoS_2/CNTs-Ti_3C_2$ به عنوان الکترودهای منفی کامپوزیت برای دستیابی به عملکرد عالی باتری‌های یون سدیم استفاده شده است. وو^۱ و همکاران [۳۵] از یک استراتژی آسان مهندسی ساختاری چند مقیاسی برای ساخت الکترودهای ابرخازن هیدروژل مکسن با کارایی بالا استفاده کردند. لین^۲ و همکاران [۳۶] روشی را برای سنتز مکسن با تهیه تیتانیوم آلومینیوم کاربرد با استفاده از پیش‌سازهای عنصری و متعاقب آن حکاکی درجا در مخازن نمک مذاب گزارش کردند و خواص عالی ذخیره انرژی لیتیوم یون آن را بررسی کردند. در زمینه کاتالیز، مکسن را می‌توان برای کاتالیز در دمای بالا استفاده کرد و مکسن سنتز فوتوکاتالیستی NH_3 را افزایش می‌دهد در زمینه محافظ الکترومغناطیسی، ژیاو^۳ و همکاران یک پوشش پایه آبی مکسن لاتکس پلیمری-پلی اکریلیک اسید (PAL) را سنتز کرد، که نه تنها دارای راندمان محافظ/جذب EMI قدرتمند تر از ترتر است، بلکه می‌تواند به راحتی به بسترهای مختلفی که معمولاً در باند ترترتر استفاده می‌شود، بچسبد [۳۷]. میائو^۴ و همکاران [۳۸] با موفقیت نانوسیم‌های Ag را با لایه‌گذاری آن‌ها با مکسن برای تولید لایه‌های محافظ الکترومغناطیسی انعطاف‌پذیر آماده کردند. در زمینه سنسور، وانگ و همکاران یک حسگر NH_3 مبتنی بر $Ti_3C_2T_x$ مکسن شبه آکاردئونی و CuO مشتق شده از ساختارهای آلی فلزی را گزارش کردند [۳۹]. در زمینه زیست‌شناسی، کائو^۵ و همکاران، ذخیره یون سدیم/پتاسیم مبتنی بر مکسن را با افزودن میکروارگانسیم‌ها و تشخیص با حساسیت بالا به عنوان روشی جدید برای تشخیص پروتئین‌های نوکروناویروس S هدایت کردند [۴۰]. به طور خاص، هدایت الکتریکی عالی مکسن، آب دوستی، فراوانی گروه‌های عملکردی سطح و چگالی بالا منجر به گسترده‌ترین تحقیقات در زمینه ذخیره‌سازی انرژی انعطاف‌پذیر (باتری‌های انعطاف‌پذیر، ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر) شده است.

۳- سنتز مکسن

فاز مکس قبل از حکاکی، ساختاری سه بعدی است و فاز مکس

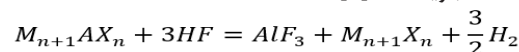
- 1- Wu
- 2- Lin
- 3- Xiao
- 4- Miao
- 5- Cao

۳۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک کردند تا مرحله حکاکی تکمیل شود. سپس نمونه خشک شده در آب بدون اکسیژن به مدت ۴ ساعت برای لایه برداری تحت التراسونیک قرار گرفت و سپس با سرعت ۳۵۰۰ r/min به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شد تا نانوصفحات Ti_3C_2 بدست آید. یک روش معمولی حکاکی کردن محلول HF با مزایای مراحل ساده و بهره وری بالا، عملکرد و نمودار ساختاری در شکل ۴ الف نشان داده شده است. تهیه مکسن با حکاکی HF فاز مکسن در حال حاضر پرکاربردترین روش است. مکسن تهیه شده با این روش دارای ویژگی‌های ساختار لایه شفاف و فاصله بین لایه ها یکنواخت است. با این حال، شرایط واکنش HF خطرناک است و اغلب نقص‌های خاصی در ساختارهای مکسن آماده‌شده وجود دارد، که بر پایداری ساختاری و سرعت انتقال مواد الکترواده شده بعدی تأثیر منفی می‌گذارد [۴۶]. بنابراین، بهینه سازی شرایط واکنش مانند غلظت HF، زمان حکاکی و دمای حکاکی بسیار مهم است.

۳-۲- حکاکی با نمک فلوراید/اسید قوی

محققان به دنبال یافتن راه‌هایی برای جلوگیری از استفاده از HF در فرآیند حکاکی به دلیل مضر بودن HF هستند. گیدو و همکاران با استفاده از واکنش بین HCl و نمک‌های فلوراید، مسیر ایمن‌تری را برای حکاکی پیشنهاد کردند [۵۱]. پودر Ti_3AlC_2 به آرامی به محلول آبی LiF/HCl از پیش آماده شده در دمای معین اضافه شد. ژو^۳ و همکاران [۵۲] همچنین از روش حکاکی کردن LiF/HCl استفاده کرد (شکل ۵ ب). در این روش ۱/۶ گرم LiF با ۲۰ میلی لیتر HCl ۹ مولار مخلوط شد. سپس ۱ گرم پودر Ti_3AlC_2 به محلول اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد به هم زدن ادامه داد. پس از حکاکی کردن، محصولات با آب دیونیزه به طور مکرر شسته شدند تا pH=۴-۶ حاصل شود. در نهایت، محصولات تحت جریان گازی اثر فراصوت شدند و یک سوسپانسیون $Ti_3C_2T_x$ مکسن لایه لایه شده به دست آمد. در اینجا، LiF ملایم‌تر با هیدروکلراید واکنش داد تا HF تولید کند، که از افزودن مستقیم HF خطرناک‌تر جلوگیری کرد و ایمنی را بهبود بخشید. علاوه بر LiF، NaF را می‌توان به عنوان نمک فلوراید نیز به کار برد. در کار لیو^۴ و همکاران [۵۳] پودر V_2AlC با NaF و HCl در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد حکاکی شده و پودر V_2C مکسن با ساختار دو بعدی با موفقیت آماده شد. پودر V_2C مکسن تهیه شده با این روش دارای خلوص بالا و خواص الکتروشیمیایی خوبی است. اصل روش حکاکی با استفاده از نمک‌های فلوراید و اسیدهای قوی مشابه روش حکاکی HF است، تفاوت آن در

پس از غوطه‌ور کردن پودر فاز مکسن در غلظت معینی از محلول آبی HF و هم زدن برای مدت معینی در دمای اتاق، مواد جامد با سانتریفیوژ یا فیلتراسیون از مایع رویی جدا شدند و سپس با آب دیونیزه شسته شدند تا سوسپانسیون اسیدی ضعیف شود (pH=۴-۶)، و در نهایت مواد جامد برای به دست آوردن پودر مکسن خشک شدند. طبق واکنش زیر، فازهای مکسن تا حدی توسط HF تجزیه شدند [۸]:



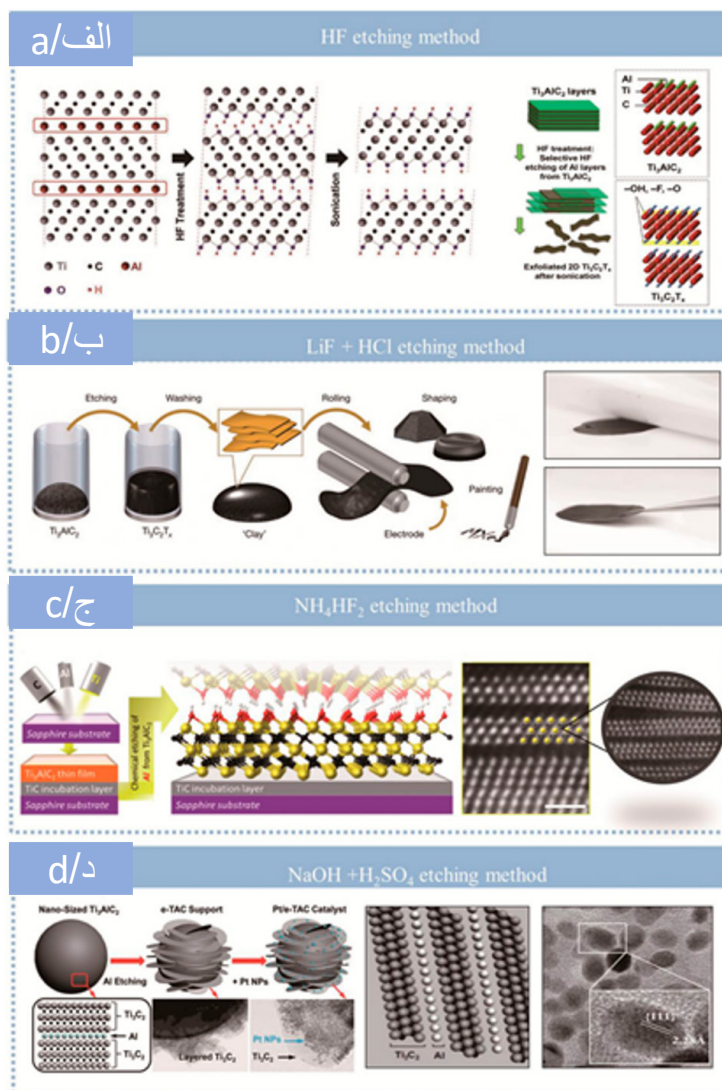
همانطور که در تصویر SEM نشان داده شده است، مورفولوژی Ti_3AlC_2 (شکل ۳ ج)، Ti_2AlC (شکل ۳ د) و Ti_3AlCN (شکل ۳ ه) پس از حکاکی HF از فاز مکسن اصلی (شکل ۳ ب)، که در آن لایه‌برداری است، متمایز شد که به وضوح لایه‌ها از یکدیگر جدا شدند. از آنجایی که این فرآیند در سیستم HF انجام شد، HF به طور انتخابی Al را حذف کرد، که به نوبه خود با F جایگزین شد. در فاز مکسن، Al در هم تنیده شده از طریق پیوندهای فلزی قوی به لایه‌های مکسن متصل می‌شود. بنابراین، فرآیند لایه‌برداری مکسن ذاتاً پیچیده و متفاوت است. سریواستاوا^۱ و همکاران نشان داد که لایه برداری Ti_3C_2 از طریق وارد کردن HF از طریق لایه‌های Ti_3AlC_2 انجام می‌شود [۴۲]. F به عنوان یک پایانه سطح عمل می‌کند که باعث افزایش فاصله بین لایه‌ها می‌شود. شکاف بین لایه‌های اجازه می‌دهد تا مولکول‌های HF بیشتر شود و منجر به تشکیل AlF_3 و H_2 شد و مکسن عامل‌دار شده با F به دلیل تشکیل پیوندهای قوی Ti-F به دست آمد. کاوش برای حکاکی کردن انتخابی عناصر A بدون از بین بردن M-X بسیار مهم است. فرمول کلی فاز مکسن به صورت $M_{n+1}AX_n$ است و مقدار n بر شرایط مورد نیاز برای حکاکی کردن تأثیر می‌گذارد. به عنوان مثال، زمان حکاکی $Mo_2Ti_2AlC_3$ ($n=3$) دو برابر Mo_2TiAlC_2 ($n=2$) در شرایط حکاکی یکسان است [۴۳]. علاوه بر این، فاز مکسن مختلف به شرایط حکاکی متفاوت نیاز دارد، حتی اگر هر دو از عناصر Al حکاکی شده باشند. به عنوان مثال، حکاکی کردن Al از Nb_2AlC به زمان طولانی‌تر و غلظت بالاتر HF نسبت به حکاکی کردن Al از Ti_2AlC نیاز دارد [۴۴]. این را می‌توان با این واقعیت توضیح داد که انرژی پیوند M-Al در فازهای مکسن مختلف متفاوت است. گیدو^۲ و همکاران [۴۵]، ۲ گرم Ti_3AlC_2 را به ۴۰۰ میلی لیتر محلول HF اضافه کردند، با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد هم زدند، با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ کردند، سوسپانسیون را تا رسیدن به PH=6 شستند. و در نهایت در دمای

3- Zhu

4- Liu

1- Srivastava

2- Ghidiu



شکل ۴. (الف) شماتیک فرآیند لایه برداری برای Ti_3AlC_2 . ساختار Ti_3AlC_2 . اتم های Al پس از واکنش با HF با OH جایگزین می شوند. شکستن پیوندهای هیدروژنی و جداسازی نانوصفحات پس از ترانسونیک در متانول. ساختار فیزیکی سه بعدی فاز مکس و ساختار فیزیکی سه بعدی مکسن مربوطه [47]. (ب) سنتز شیمیایی مکسن خاک رسی و آماده سازی الکتروود [48]. (ج) فیلم مکسن سنتز شده توسط اپیتاکسی. نمودار شماتیک کندوپاش آهنربا برای رسوب فاز Ti_3AlC_2 بر روی یک بستر نگهدارنده. ساختار اتمی فیلم Ti_3C_2 مکسن پس از حذف انتخابی لایه Al. نشان می دهد که رنگ های O، C، Ti، H و Zرد، سیاه، قرمز و سفید، هستند [49]. (د) شماتیک تشکیل کاتالیزور Pt/e-TAC، موقعیت فلزات در ساختار، و HRTEM Pt/e-TAC [50].

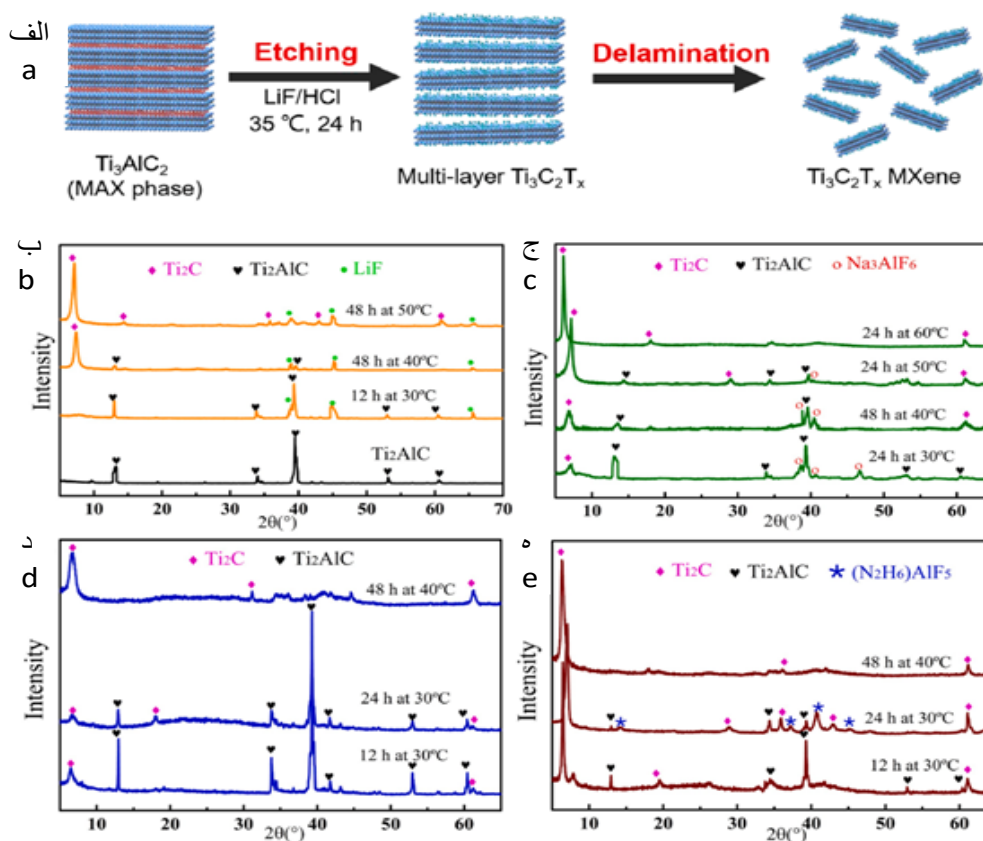
Figure 4. (a) Schematic of exfoliation process for Ti_3AlC_2 . Ti_3AlC_2 structure. Al atoms are replaced by OH after reaction with HF. Breaking of hydrogen bonds and separation of nanosheets after ultrasonication in methanol. The three-dimensional physical structure of Max phase and the corresponding three-dimensional physical structure of MXene [47]. (b) Chemical synthesis of mxene clay and electrode preparation [48]. (c) Mxene film synthesized by epitaxy. Schematic diagram of magnet sputtering for deposition of Ti_3AlC_2 phase on a support substrate. Atomic structure of Ti_3C_2 Mxene film after selective removal of Al layer. It shows that the colors of Ti, C, O and H are yellow, black, red and white [49]. (d) Schematic of Pt/e-TAC catalyst formation, position of metals in the structure, and HRTEM of Pt/e-TAC [50].

افزایش یابد، بنابراین برهمکنش بین نانوصفحات مکسن ضعیف شده و پدیده انباشتگی مکسن کاهش می یابد. لیو و همکاران به تحقیق و تشریح اثرات دما و زمان بر روی فرآیند حکاکی پرداخت و شرایط مناسب را پیشنهاد کرد [54]. شکل ۵ (ب-۵) [54] XRD

این است که اولی کاتیون های فلزی مانند Li^+ ، Na^+ و غیره دارد [48]. این کاتیون ها دارای بارهای مثبت هستند، در حالی که سطح مکسن بار منفی دارد، بنابراین کاتیون ها را می توان در لایه میانی مکسن قرار داد تا فاصله بین لایه های نانوصفحات مکسن

کرد. مکسن حکاکی شده توسط نمک‌های فلوراید و اسیدهای قوی نیازی به عملیات بیشتر در معرف‌های آلی ندارد و نانوصفحات تک لایه یا چند لایه مکسن را می‌توان تنها با عملیات اولتراسونیک به دست آورد. حکاکی نمک فلوراید/اسید قوی از استفاده مستقیم HF اجتناب می‌کند، در حالی که از انتخاب عالی F برای حکاکی مکسن نیز بهره می‌برد. گوگوتسی و همکاران [۴۸] یک روش حکاکی همراه با نفوذ بین لایه‌ای یک مرحله‌ای را بر اساس ماهیت مکسن برای کاتیون‌ها هنگام نفوذ بین لایه‌ای شکل ۴ ب ابداع کردند. Ti_3AlC_2 به آرامی به ۶ mol/L HCl به مخلوط با LiF اضافه شد و با هم زدن در ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴۵ ساعت مخلوط شد. این فرآیند در رابطه زیر نشان داده شد و HF تولید می‌کند که به عنوان عامل حکاکی استفاده می‌شود. سپس رسوب به دست آمده برای حذف محصول واکنش شسته شد و سانتریفیوژ شد تا pH آن افزایش یابد تا تک‌لایه‌ای از مکسن به دست آید. خمیرحاصله را می‌توان با توجه به نیاز شکل داد و می‌توان از آن

ترکیب Ti_2AlC و محصولات لایه برداری شده توسط نمک‌های فلوراید مختلف با HCl، مانند NaF، KF، LiF و NH_4F را نشان می‌دهد. برای مثال، شکل ۴ (ب) حکاکی مکسن با استفاده از LiF و HCl بود. در شکل ۴ (پیک (۰۰۲) مرتبط با Ti_2AlC به وضوح پس از حکاکی کاهش یافت. اگر زمان حکاکی ۴۸ ساعت بود، پیک Ti_2AlC که در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد حکاکی شده بود، بیشتر از حالت حکاکی شده در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد کاهش می‌یابد که منجر به ناپدید شدن کامل پیک‌های Ti_2AlC می‌شود. پیک جدیدی از Ti_2C مکسن در زاویه پایین‌تر (7°) ظاهر شد و نتیجه شد که Ti_2C مکسن را می‌توان با حکاکی کردن Ti_2AlC در ۲۰ میلی لیتر هیدروکلراید حاوی LiF ۴ mol.L⁻¹ در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴۸ ساعت سنتز کرد. با استفاده از همان تجزیه و تحلیل، شرایط بهینه NaF، KF و NH_4F به دست آمد [۵۵]. علاوه بر این، افزایش فاصله لایه‌های نانوصفحه مکسن، دستیابی به نانوصفحه‌های تک لایه یا چند لایه مکسن را آسان‌تر



شکل ۵. (الف) شماتیکی که سنتز نانوصفحات $Ti_3C_2T_x$ مکسن را نشان می‌دهد [۵۲]. الگوهای XRD حکاکی Ti_3AlC_2 توسط نمک‌های فلوراید مختلف با HCl (ب) حکاکی Ti_3AlC_2 توسط LiF و HCl (ج) حکاکی کردن Ti_3AlC_2 توسط NaF با HCl. (د) حکاکی کردن Ti_3AlC_2 توسط KF و HCl (ه) حکاکی کردن Ti_3AlC_2 توسط NH_4F و HCl [۵۴].

Figure 5. (a) Schematic showing the synthesis of $Ti_3C_2T_x$ MXene nanosheets [52]. XRD patterns of Ti_3AlC_2 etching by different fluoride salts with HCl. (b) Etching of Ti_3AlC_2 by LiF and HCl. (c) Etching of Ti_3AlC_2 by NaF with HCl. (d) Ti_3AlC_2 etching by KF and HCl (e) etching by NH_4F and HCl [54].

سطح آبدوست (T_x) مانند -OH، -O، -F، و -Cl عامل دار می‌شوند. این امر کاربرد مکسن را در سیستم‌های حساس به آب محدود می‌کند. ناتو^۴ و همکاران [۵۸] دریافتند که حلال‌های قطبی آلی بی‌آب نیز می‌توانند برای حکاکی و لایه لایه شدن مکسن با NH_4HF_2 استفاده شوند. حکاکی بر اساس این اصل انجام شد که NH_4HF_2 در حلال‌های قطبی به NH_4F و HF تجزیه می‌شود. اگرچه روش حکاکی NH_4HF_2 منجر به وجود پسماندها در طول فرآیند حکاکی شد، استفاده از این روش کاربرد مکسن را در سیستم‌های بدون آب بیشتر گسترش می‌دهد. هر دو حکاکی HF و حکاکی هیدروژن فلوراید (NH_4HF_2) توسط هلیم^۵ و همکاران مورد بررسی قرار گرفتند [۵۹]. در این مطالعه، نمونه‌های Ti_3AlC_2 یکسان توسط دو محلول شیمیایی مختلف حکاکی شدند و Ti_3C_2 به دست آمده هر دو موفق بودند و حضور گروه‌های عاملی -OH و -F تایید شد. معادلات حکاکی و نفوذ بین لایه‌ای با NH_4HF_2 در زیر آمده است:

$$Ti_3AlC_2 + 3NH_4HF_2 = (NH_4)_3AlF_6 + Ti_3C_2 + 3/2 H_2$$

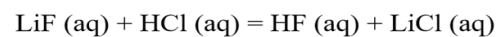
$$Ti_3C_2 + a NH_4HF_2 + bH_2O = (NH_3)_c (NH_4)_d Ti_3C_2(OH)_x F_y$$

همانطور که از معادلات بالا مشاهده می‌شود، فرآیند حکاکی NH_4HF_2 با HF تفاوت دارد زیرا $(NH_4)_3AlF_6$ در طول واکنش تولید می‌شود و محلول NH_4HF_2 برای نفوذ بین لایه‌ای مستقیم به درون لایه انتخاب می‌شود، و هر دو NH_3 و NH_4^+ در فواصل بین لایه‌ای $Ti_3C_2 T_x$ قرار می‌گیرند. شکل ۴ ج هلیم و همکاران [۵۹] از NH_4HF_2 خفیف برای حکاکی آهسته Ti_3AlC_2 در دمای اتاق استفاده کردند. با حکاکی شدن تدریجی لایه اتمی Al در فاز مکس، NH_3 و NH_4^+ در محلول به طور مساوی در فواصل بین لایه‌ای Ti_3C_2 جاسازی شدند و در نهایت مکسن با توزیع ساختار اتمی یکنواخت به دست آمد. حکاکی کردن و لایه‌لایه شدن بیشتر با محلول NH_4HF_2 برای به دست آوردن مکسن تک‌لایه ساده تر از ترکیب روش حکاکی با استفاده از محلول‌های LiF و HCl است و منجر به ایجاد چند لایه مکسن با بخش‌های غنی شده می‌شود.

۳-۴- حکاکی با حلال آلی قطبی

بارسوم^۶ و همکاران [۵۸]، ۱ گرم Ti_3AlC_2 را به ۱۰ میلی لیتر کرنات پروپیلن (LPC) اضافه کردند و آن را با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۹۶ ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد تحت آرگون هم زدند تا $Ti_3C_2 T_x$ بدست آید و تفاوت بین حکاکی در حلال‌های آلی مختلف مانند استونیتریل (ACN)، -N، متیل متاکریلات (NMP) و N، -N دی متیل فرمامید (DMF) و

برای تولید الکتروود ابرخازن استفاده کرد. علاوه بر این، سوندیراجو^۱ و جورج^۲ [۵۶] از مخلوطی از HCl + KF برای حکاکی کردن فاز مکس Ti_2AlN استفاده کردند. مولکول‌های K^+ و H_2O در محلول مخلوط می‌توانند نانوصفحات Ti_2N را با هم ترکیب کنند و در نتیجه فاز Ti_2N مکسن با فاصله مناسب و یکنواخت ایجاد شود. فرآیند یک‌مرحله‌ای برای به دست آوردن تک‌لایه‌های مکسن ساده‌تر، ملایم‌تر و ایمن‌تر است.

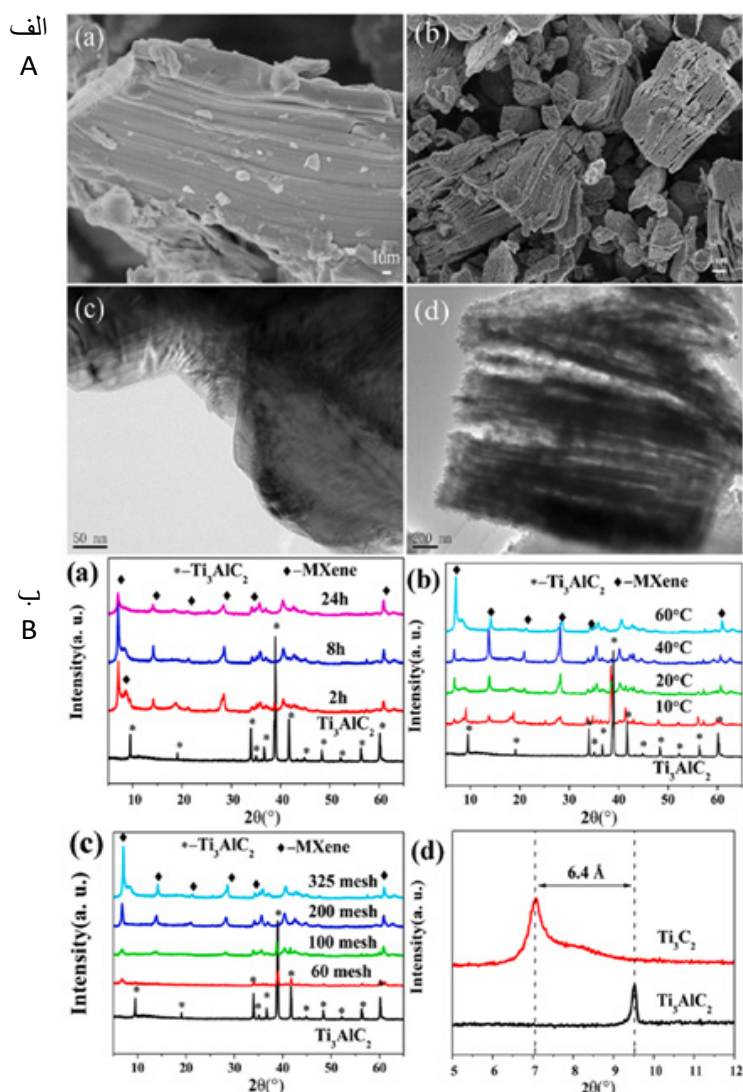


۳-۳- حکاکی با NH_4HF_2

HF فرار و خطرناک را می‌توان با NH_4HF_2 نسبتاً خفیف نیز جایگزین کرد. فنگ^۳ و همکاران [۵۷] از NH_4HF_2 برای حکاکی به منظور به دست آوردن مکسن با فاصله بین لایه‌های بزرگتر استفاده کرد، بنابراین فضای بیشتری برای الکترودهای Ti_3C_2 تعبیه شده در یون برای ذخیره یون‌ها فراهم کرد. Ti_3C_2 مکسن با خلوص بالا با روشی ساده تهیه شد. ۱ گرم پودر Ti_3AlC_2 به NH_4HF_2 اضافه شد و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به هم زدن ادامه داد. محصولات حکاکی شده با آب دیونیزه شسته شدند تا PH خنثی شود. سپس مایع رویی با سانتریفیوژ به دست آمد و در آن خلاء با دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. از تصاویر SEM و TEM نشان داده شده در شکل ۶ الف، مشخص است که لایه آلومینیوم Ti_3AlC_2 به طور انتخابی لایه‌برداری شده است و فاصله لایه Ti_3C_2 بزرگتر شده است. مشابه استفاده از نمک‌های فلوراید، NH_4^+ را می‌توان بین لایه‌های نانوصفحه مکسن قرار داد تا فاصله بین لایه‌ها را افزایش دهد. نتایج نشان داد که Ti_3C_2 حکاکی شده توسط NH_4HF_2 شبه خازن بهتری با ظرفیت خاصی به اندازه $78 F \cdot g^{-1}$ دارد که ۳۴ درصد بیشتر از Ti_3C_2 حکاکی شده با HF است. علاوه بر این، ظرفیت نمک‌زدایی Ti_3C_2 حکاکی شده با NH_4HF_2 ، ۳۵/۵ درصد بیشتر از Ti_3C_2 حکاکی شده با HF بود. آنها در کار قبلی خود شرایط بهینه برای حکاکی را بررسی کرده بودند [۵۷]. الگوهای XRD نشان داد که شرایط واکنش بهینه بین Ti_3AlC_2 و NH_4HF_2 یافت شد که زمان ۸ ساعت، دما ۶۰ درجه سانتیگراد و قطر متوسط Ti_3AlC_2 ۳۲۵ مش بود (شکل ۶ ب). عملکرد بازسازی عالی الکتروود Ti_3C_2 حکاکی شده با NH_4HF_2 راه موثری برای بهبود عملکرد نمک‌زدایی فناوری دیونیزاسیون خازنی فراهم می‌کند. با این حال، اکثر روش‌های حکاکی از آب به عنوان حلال اصلی استفاده می‌کنند و سطوح لایه M در معرض حکاکی نانوصفحات مکسن توسط گروه‌های انتهایی

4- Natu
5- Halim
6- Barsoum

1- Soundiraraju
2- George
3- Feng



شکل ۶. (الف) تصاویر SEM از (الف) Ti₃AlC₂ و (ب) Ti₃C₂، تصاویر TEM از (ج) Ti₃AlC₂ و (د) Ti₃C₂، (ب) الگوهای XRD از Ti₃AlC₂ و نمونه‌های لایه‌برداری شده توسط NH₄HF₂: (الف) در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد برای زمان‌های مختلف، (ب) در دماهای مختلف به مدت ۸ ساعت؛ (ج) با قطرهای مختلف پودر Ti₃AlC₂، (د) الگوهای XRD بزرگ شده جزئی Ti₃C₂ و Ti₃AlC₂ [۵۷].

Figure 6. (A) SEM images of (a) Ti₃AlC₂ and (b) Ti₃C₂, TEM images of (c) Ti₃AlC₂ and (d) Ti₃C₂. (B) XRD patterns of Ti₃AlC₂ and samples exfoliated by NH₄HF₂: (a) at 60 °C for different times. (b) at different temperatures for 8 hours; (c) with different diameters of Ti₃AlC₂ powder. (d) partially magnified XRD patterns of Ti₃AlC₂ and Ti₃C₂ [57].

Ti₃C₂T_x با ابعاد مناسب و محتوای اکسیژن بالا تبدیل شود.

۳-۵- حکاکی با مخلوط NaOH+H₂SO₄

ژی و همکاران [۶۱] ابتدا نمونه‌های بزرگ Ti₃AlC₂ را برای عملیات سطحی در محلول NaOH غوطه‌ور کردند و به دنبال آن عملیات هیدروترمال H₂SO₄ برای به دست آوردن لایه‌های Ti₃C₂ با پایانه‌های حاوی -OH ایجاد شدند. حامل کربن معمولی کاتالیزور کاند Pt/C را تخریب می‌کند و در نتیجه فعالیت پایداری کاتالیزور کاهش می‌یابد، در حالی که ساختار لایه‌ای

HF را بررسی کردند. در نهایت، مشخص شد که ظرفیت الکتروکود Ti₃AlC₂ به دست آمده در محیط LPC تقریباً دو برابر محیط HF است و نقطه ذوب پایین ACN و بازیابی و خالص‌سازی ساده پس از حکاکی ایده جدیدی برای تولید در مقیاس بزرگ ارائه می‌کند. در سال ۲۰۲۱، شی و همکاران [۶۰] یک روش حکاکی بدون فلوتور را با استفاده از ید در استونیتریل بدون آب و نفوذ بین لایه‌ای در محلول اسید هیدروکلریک گزارش کردند. واکنش حکاکی در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد نگهداری شد تا از تولید Ti₃C₂T_x اطمینان حاصل شود که می‌تواند بیشتر به نانو صفحات

آلودگی -F برای به دست آوردن نمونه‌های حاوی پایانه های -OH و -O- نتیجه خواهد داد (شکل ۷ ب و ج). این ایده‌های جدید و گزینه‌های تنوع مصنوعی برای تهیه مکسن شرایط را برای آماده سازی در مقیاس بزرگ فراهم می کند.

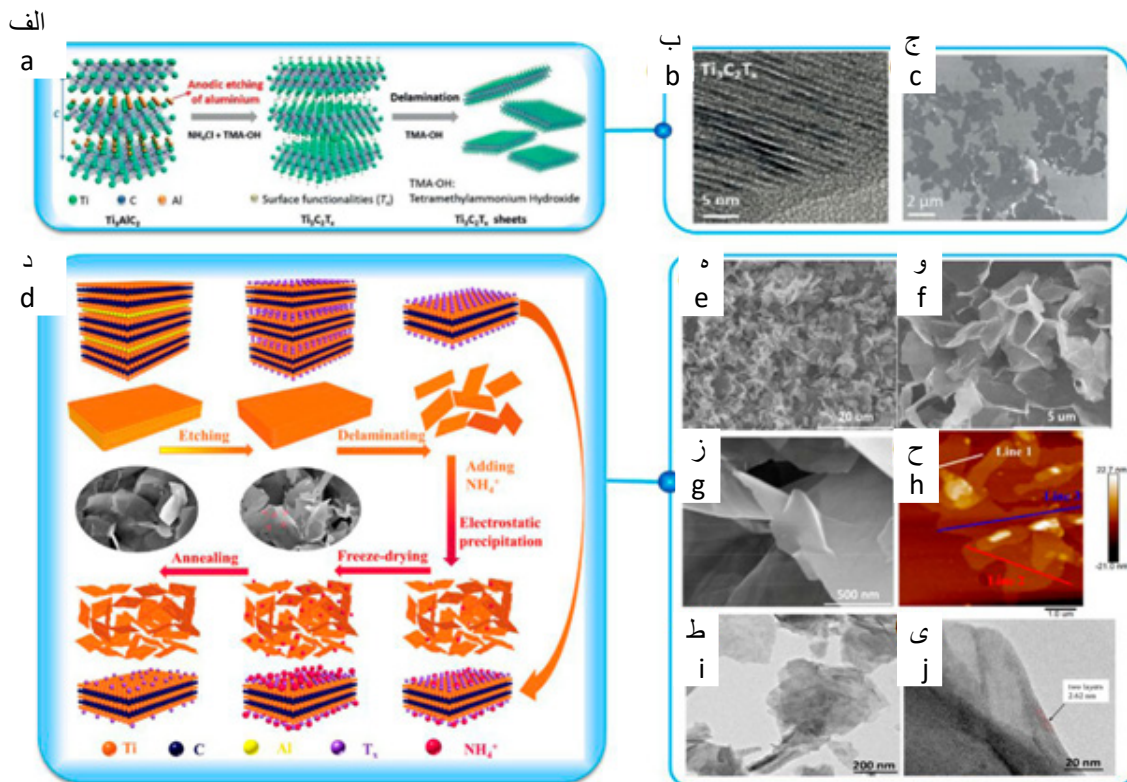
۷-۳- حکاکی کردن لخته‌سازی فاز محلول

روش لخته‌سازی فاز محلول (روش NH_4^+ و روش NH_4^+ اصلاح شده) توسط ژانگ^۲ و همکاران [۶۲] برای تهیه تک لایه یا چند لایه $Ti_3C_2T_x$ در مقیاس بزرگ استفاده شد (شکل ۷-د)، که اساساً مشکل تجمع نانوصفحات مکسن را حل کرد. NH_4^+ همراه با مقدار کمی از نانوصفحات مکسن، بار سطحی منفی مکسن را کاهش داد و نانوصفحات مکسن در نهایت لخته‌سازی کلاسیک را تکمیل کرده و پس از خشک کردن انجمادی، برای تولید پودر نانوصفحات $Ti_3C_2T_x$ تحت عملیات آیل شدند. انواع پودرهای لایه‌ای مکسن مانند $Nb_4C_3T_x$ ، Nb_2CT_x ، V_2CT_x ، و $Ti_3C_2T_x$ نیز می‌توانند با موفقیت از مکس مبتنی بر سیلیس با استفاده از

Pt/e-TAC که با بارگذاری پلاتین بر روی لایه Ti_3C_2 به دست می‌آید، برهمکنش‌های قوی ایجاد می‌کند که باعث ایجاد تغییراتی در ساختار الکترونیکی می‌شود و در نتیجه فعالیت و پایداری کاتالیزوری بالاتر ایجاد می‌کند. در نتیجه نتایج نشان داد که روش حکاکی $NaOH + H_2SO_4$ برای استفاده در محیط‌های سخت مناسب‌تر است (شکل ۴د).

۶-۳- حکاکی با روش بایر^۱

در سال ۱۸۸۷، بایر بوکسیت را برای صنعت آلومینیوم، با استفاده از محلول‌های غلیظ $NaOH$ در دما و فشار بالا برای فرسایش بوکسیت و استخراج آلومینیوم، لیتیوم و غیره، تصفیه کرد. با الهام از این روش، مشخص شد که دماهای بالاتر و غلظت‌های قلیایی بالاتر به حل شدن هیدروکسید آلومینیوم کمک می‌کند. یانگ و همکاران دریافتند که عملیات در محلول آبی ۲۷/۵ مول در لیتر $NaOH$ در دمای ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر آرگون، $Ti_3C_2T_x$ (شکل ۷ الف) با خلوص بالا (۹۲ درصد وزنی) و بدون



شکل ۷. الف) شماتیک فرآیند حکاکی و لایه لایه شدن (ب) تصاویر HRTEM سطح مقطع و (ج) تصاویر SEM از $Ti_3C_2T_x$. (د) روند آماده‌سازی شماتیک پودرهای با تعداد لایه بسیار کم $Ti_3C_2T_x$ مکسن، (ه-ز) تصاویر SEM از $Ti_3C_2T_x$ مکسن (ح) نتایج AFM $Ti_3C_2T_x$ مکسن، (ی-ی) تصاویر TEM از $Ti_3C_2T_x$ مکسن [۶۲].

Figure 7. Schematic of etching and delamination process (b) cross-sectional HRTEM images and (c) SEM images of $Ti_3C_2T_x$. (d) Schematic preparation process of $Ti_3C_2T_x$ MXene powders with very few layers, (e-g) SEM images of $Ti_3C_2T_x$ MXene (h) AFM results of $Ti_3C_2T_x$ MXene (i-y) TEM images of MXene $Ti_3C_2T_x$ [62].

آمونیموم [۶۶]. برای به دست آوردن ورقه‌های تک‌لایه مکسن، لایه لایه شدن و نفوذ بین لایه‌ای مهم است. در طی فرآیند حکاکی و لایه لایه شدن، پارامترهایی مانند گروه‌های عاملی سطح تعداد لایه‌ها، کریستالیت‌ها همگی تحت تأثیر قرار می‌گیرند. همانطور که قبلاً ذکر شد، هنگامی که نمک‌های فلوراید مانند KF ، NaF یا LiF محلول در HCl به عنوان حکاکی استفاده می‌شود، عامل لایه‌لایه شدن اضافی مورد نیاز نیست، زیرا کاتیون‌های موجود در نمک‌های فلوراید در لایه‌های مکسن قرار می‌گیرند و در نتیجه آنها را تحت لایه لایه شدن قرار می‌دهد. بنابراین لایه لایه شدن همزمان در طول فرآیند حکاکی به دست می‌آید. لایه لایه شدن را می‌توان به سادگی با التراسونیک کردن سوسپانسیون مکسن به دست آورد، اما التراسونیک طولانی مدت بر لبه‌های ساختارهای لایه‌ای تأثیر می‌گذارد و ممکن است صفحات را بشکند. لوگیری از اکسیداسیون مکسن $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ یک کار چالش برانگیز دیگر است و برای رسیدگی به این مشکل، هان^۳ از روش هیدروترمال همراه با لایه لایه شدن (HAI) با استفاده از اسید اسکوربیک که به عنوان یک آنتی‌اکسیدان عمل می‌کند، استفاده کرد. کار گزارش شده از TMAOH به عنوان کاتیون استفاده کرد که با موفقیت بین لایه‌ها پخش شد و لایه لایه شدن متعاقباً انجام شد [۶۷]. در جدول ۱، مواد نفوذگر بین لایه‌ای مختلف استفاده شده خلاصه شده است. لایه برداری فیزیکی مواد دوبعدی مانند گرافن، MoS_2 و MoTe_2 شبیه لایه لایه شدن فیزیکی مکسن‌ها است. یک فرآیند معمولی لایه برداری مواد دوبعدی شبیه به نفوذ بین لایه‌ای است، که در آن حلال به عنوان ماده نفوذ بین لایه عمل می‌کند. به گفته مشتالیر و همکاران لایه‌برداری مکسن‌ها با استفاده از دی‌متیل سولفوکسید، اوره هیدرازین و سایر مواد باعث شد مکسن‌های چند لایه به طور قابل توجهی گسترش یابد. به عنوان مثال، فاصله c از ۱۹/۵ به ۲۵/۵ وقتی که از هیدرازین استفاده شد، افزایش یافت و زمانی که با DMSO و آب مخلوط شد، به ۴۴/۸ افزایش یافت [۶۵]. علاوه بر این روش‌های اخیر، روشی که به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد، روش به کمک فراصوت است که شامل فراصوت برای لایه‌برداری مکسن است. ابعاد جانبی مواد دو بعدی در طول زمان و با افزایش قدرت فراصوت کاهش قابل توجهی پیدا کرد. مشابه روش مایکروویو، لایه برداری به کمک فراصوت در لایه برداری مکسن $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ روی هم انباشته شده با افزایش بازده در اندازه جانبی بزرگ بسیار موثر است [۶۸]. عوامل لایه برداری مختلف مورد استفاده در جدول ۲ خلاصه شده است. اندازه‌گیری‌های پتانسیل زتا نشان می‌دهد که مکسن‌ها دارای

این روش سریع NH_4^+ تهیه شوند که مزایای تولید انبوه روش را نشان می‌دهد.

۳-۸- حکاکی کردن رسوب بخار شیمیایی (CVD)

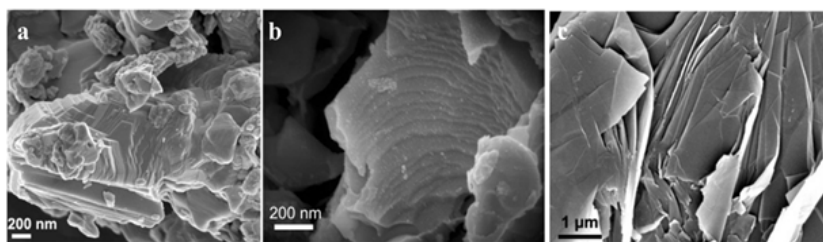
CVD همچنین یکی از روش‌های حکاکی کردن تحت شرایط بدون فلوتور است که اغلب در تولید نانوصفحات دو بعدی استفاده می‌شود [۶۳]. ژو^۱ و همکاران کریستال‌های دوبعدی فوق نازک $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ با مساحت بزرگ و با کیفیت بال توسط CVD را سنتز کردند. تغییر شرایط رشد CVD مربوطه می‌تواند ساختار دو بعدی $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ را تنظیم کند و دمای بالا به رشد ضخامت و دمای پایین به رشد اندازه جانبی کمک می‌کند [۶۴]. شایان ذکر است، کریستال‌های $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ به دست آمده با حکاکی CVD در شرایط محیطی کاملاً پایدار بودند و ابررسانایی کریستال‌های بسیار نازک $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی عالی آن‌ها بسیار قابل تکرار بود. علاوه بر این، این روش رشد CVD همه‌کاره است و مکسن به دست آمده ابعاد عرضی بزرگی را نشان می‌دهد. این استراتژی که امکان ساخت طیف گسترده‌ای از مکسن دو بعدی با کیفیت بالا را فراهم می‌کند، امکانات بیشتری را برای توسعه تحقیقات آینده مکسن فراهم می‌کند. روش‌های حکاکی مکسن متنوع هستند که گزینه‌های متنوعی را برای آزمایش‌های بعدی نیز فراهم می‌کنند. چشم انداز توسعه مکسن گسترده‌تر خواهد شد و اعتقاد بر این است که روش‌های حکاکی سبز کارآمدتر و سبز توسعه خواهند یافت.

۴- عامل لایه لایه شدن مکسن

یکی از ویژگی‌های قابل توجه مواد لایه‌ای ظرفیت آنها برای میزبانی یون‌ها و مولکول‌های مختلف در لایه‌هایشان است که معمولاً به آن نفوذ بین لایه‌ای^۲ می‌گویند. هر دو مولکول معدنی و آلی در موادی مانند گرافیت، خاک رس، دی-کالکوژنیدها و سایر مواد لایه‌ای به منظور افزایش خواص شیمیایی و فیزیکی آنها ترکیب می‌شوند [۶۵]. بنابراین، ویژگی‌های نهایی مکسن‌ها به نحوه لایه لایه شدن و نفوذ بین لایه‌ای آن نیز بستگی دارد. تکنیک‌های زیادی تا کنون برای ارائه بالاترین کیفیت و کمیت مکسن‌ها مورد استفاده قرار گرفته است که برخی از آنها عبارتند از: نفوذ بین لایه‌ای کاتیونی، مولکولی و لایه‌لایه شدن فیزیکی. در طول نفوذ بین لایه‌ای کاتیونی، پارامتر شبکه c در مکسن $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ با استفاده از کاتیون‌های مختلف افزایش یافت که شامل Li^+ ، Na^+ ، Mg^{2+} ، K^+ ، NH_4^+ است [۴۸]. سایر کاتیون‌های آلی مورد استفاده برای ترکیب مکسن $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ عبارتند از تترا متیل آمونیوم، تترا اتیل آمونیوم و تترا بوتیل

1- Xu

2- Intercalation



شکل ۸. الف) تصاویر FESEM فاز Ti_2AlN مکس، ب) مکسن Ti_2N با $KF-HCl$ ، ج) مکسن لایه‌لایه شده [۶۵].
Figure 8. (a) FESEM images of Ti_2AlN Max phase, (b) Ti_2N Mxene with $KF-HCl$, (c) layered Mxene [65].

جدول ۱. عوامل مختلفی برای نفوذ بین لایه‌ای ترکیب مکسن $Ti_3C_2T_x$ [۶۹].

Table 1. Various factors for the interlayer penetration of Mxene $Ti_3C_2T_x$ compound [69].

Type of interlayer penetration	Interlayer penetration agent	C parameter (angstrom)
molecular	H_2O	23.4
	DMSO	3.0
cationic	K^+	25.4
	NH_4^+	25.3
organic	$N_2H_4 \cdot H_2O$	25.5
alkaline	urea	25.0

جدول ۲. روش‌های مختلف ورقه ورقه شدن ترکیب مکسن $Ti_3C_2T_x$ [۶۹].

Table 2. Different methods of exfoliation of $Ti_3C_2T_x$ Mxene [69].

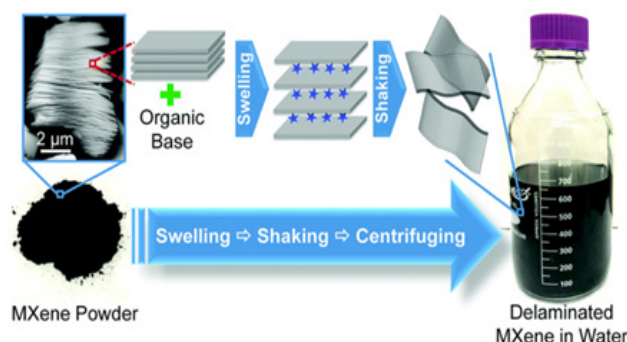
Delamination agent	Etching material
DMSO	HF
DMSO	HF
LiCl	LiF:HCl
ultrasonication	LiF:HCl
ultrasonication	LiF:HCl

پودرهای مکسن در دی متیل سولفوکسید (DMSO) به صورت سوسپانسیون شدند و برای تولید نانوصفحات چند لایه آسیاب شدند. این نانوصفحات چند لایه مکسن به طور موثر از اکسیداسیون مکسن جلوگیری می‌کند و منجر به انتقال سریع الکترون، تسهیل انتشار Na^+ و عملکرد عالی را به عنوان آند برای باتری‌های سدیم یون نشان می‌شود [۷۲].

۵- شیمی سطح مکسن

مکسن‌ها در حال حاضر اهمیت خود را در کاربردهای بی شماری مانند حسگرها، کاتالیزورها، محافظ الکترومغناطیسی، ذخیره انرژی و بسیاری موارد دیگر تثبیت کرده‌اند. این دستاورد تا حد زیادی به دلیل رسانایی فلزی بالای آنها است. بنابراین تحقیقات بر روی افزایش بیشتر هدایت فلزی آنها متمرکز شده است. این می‌تواند

بار منفی هستند (ماهیت آب دوست) و بنابراین وقتی لایه‌لایه می‌شوند، می‌توانند محلول‌های کلئیدی پایدار در آب بدون نیاز به سورفاکتانت تشکیل دهند. این پدیده به خوبی توسط نقیب و همکاران توضیح داده شد، جایی که پایه‌های آلی مختلف برای اثربخشی آنها به عنوان عوامل لایه‌بردار آزمایش شدند. عوامل متداول لایه‌بردار عبارتند از دی متیل سولفوکسید (DMSO)، هیدروکسید تترمتیل آمونیوم (TMAOH)، اوره، هیدرازین، هیدروکسید کولین و n-بوتیل آمین. هنگامی که مولکول‌های آلی در لایه‌های مکسن قرار می‌گیرند، به هم زدن ملایم یا التراسونیک منجر به لایه‌لایه شدن ورقه‌ها می‌شود [۷۰، ۷۱] (طرح نشان داده شده در شکل ۹). روش آسیاب مکانیکی پزانرژی (HEMM) در حلال‌های آلی توسط وو و همکارانش پیشنهاد شد که در آن،



شکل ۹. شماتیک برای فرآیند لایه برداری مکسن با واکنش مکسن ها با یک محلول پایه آلی که باعث می شود پودر مکسن چند لایه (تصویر در پایین سمت چپ) به طور قابل توجهی متورم شود. سپس با تکان دادن ساده دست یا التراسونیک ملایم در آب، لایه ها لایه لایه می شوند و یک محلول کلوتیدی پایدار (سمت راست) تشکیل می دهند. یک تصویر SEM معمولی از مکسن چند لایه Ti_3CNT_x سنتز شده در بالا سمت چپ نشان داده شده است [۷۳].

Figure 9. Schematic for the MXene exfoliation process by reacting the MXenes with an organic base solution causing the multilayered MXene powder (pictured bottom left) to swell significantly. Then, with simple hand shaking or gentle ultrasonication in the water, the layers delaminate to form a stable colloidal solution (right). A typical SEM image of the as-synthesized Ti_3CNT_x multilayered MXene is shown on the top left.

با مهندسی شیمی سطح مکسن امکان پذیر شود [۷۴]. در فرمول شیمیایی مکسن $M_{n+1}X_nT_x$ که T_x مخفف پایانه‌های سطحی و x نشان‌دهنده میزان پایانه‌های روی سطح است. بنابراین سطوح حاوی گونه‌هایی هستند که به فاز مکس تعلق ندارند. پیوند قوی موجود بین اتم‌های M و گروه‌های T_x مسئول تشکیل انرژی منفی مکسن است [۷۵]. پرسون^۱ از نظر تئوری فرآیند ایجاد پایانه سطحی که در مکسن اتفاق می‌افتد را نشان داد. هنگامی که HF با فاز مکس Ti_3AlC_2 وارد واکنش می‌شود، لایه A را در فاز مکس هدف قرار می‌دهد. HF به H و F تجزیه می‌شود و شروع به واکنش با عناصر A و M می‌شود. H با جذب متوسط، با تبدیل به H_2 آزاد می‌شود. Al با F واکنش نشان می‌دهد و AlF_3 را تشکیل می‌دهد که بعداً با شستشوی مداوم حذف می‌شود. در این فرآیند عنصر M با H و F منجر به پایانه‌های سطحی می‌شود. XPS یک ابزار قدرتمند در تعیین ترکیبات شیمیایی سطح و حالت‌های شیمیایی گونه‌های مختلف است. این محبوب‌ترین تکنیک گزارش شده در گزارش‌ها است [۶۵]. یکی دیگر از روش‌های محبوب رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR) است. NMR همچنین در تعیین کمیت گونه‌ها استفاده می‌شود. سایر تکنیک‌های اساسی عبارتند از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنجی پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDX) و طیف سنجی از دست دادن انرژی الکترونی (EELS) [۵۶]. با این حال، EDX نمی‌تواند عناصر سبک‌تر را تشخیص دهد و تا حد زیادی به شرایط آزمایشی بستگی دارد. هوپ و همکاران [۷۶] نشان داد که روش NMR برای تعیین کمیت پایانه‌های سطح در

۶- چالش و چشم اندازهای آینده

$Ti_3C_2T_x$ مکسن مناسب است. نجیب و همکاران از نظر تئوری ثابت کردند که پایانه‌های سطحی و جهت‌گیری آنها با توجه به صفحات مکسن به تنظیم شکاف باند آنها کمک می‌کند. آنها گزارش دادند که Ti_3C_2 ماهیت فلزی دارد اما با پایانه‌هایی مانند گروه‌های هیدروکسیل و/یا فلئور باعث ایجاد شکاف باند کوچکی به ترتیب 0.05 eV و 0.1 eV می‌شود [۴۷]. لیو^۲ و همکاران گزارش داد که شیمی سطح MXene ها به شدت بر سطوح فرمی آنها تأثیر می‌گذارد. در مقایسه با مکسن‌های بدون گروه عاملی، پایانه‌های سطحی $-O$ تابع کار^۳ را افزایش می‌دهند، پایانه‌های $-OH$ تابع کار را کاهش داده و پایانه‌های $-F$ مقادیری را بر اساس نوع ماده نشان می‌دهند [۷۷].

2- Liu

3- Work function

1- Persson



شکل ۱۰. رشد درخت مکسن، جذب مواد مغذی توسط ریشه‌ها (تحقیق گرافن، بهبود مکسن، قابلیت طراحی، هزینه‌های پایین و مقیاس بزرگ)، درخت پر از میوه است (کاتالیست‌ها، غربال‌های یونی، عایق‌های توپولوژیکی و واکنش‌های تکامل هیدروژن) [۷۹].

Figure 10. Mxene tree growth, nutrient absorption by roots (graphene research, Mxene improvement, designability, low cost and large scale), the tree is full of fruit (catalysts, ion sieves, topological insulators and hydrogen evolution reactions) [79].

بیش از ۷۰ درصد از آنها در اولین کشف $Ti_3C_2T_x$ متمرکز شده‌اند. تلاش‌های بیشتری باید با گونه‌ها و ترکیبات ساختار فیزیکی یا شیمیایی جدید انجام شود. علاوه بر این، بیشتر مسیرهای سنتز مکسن به کار گرفته شده شامل ترکیبات فلئوئوردار در محیط‌های آبی است و دستیابی به مکسن با پایانه‌های سطحی کنترل شده و یکنواخت می‌تواند یک کار چالش برانگیز باشد. با این حال، این پایانه‌ها برای بهینه‌سازی فرآیند حل، هیبریداسیون و پایداری نانوصفحات مکسن و همچنین عملکرد مکسن به دست آمده حیاتی هستند. علاوه بر این، تخریب / اکسیداسیون مکسن در شرایط مرطوب در طول فرآیند محلول یک محدودیت برای کاربردهای عملی باقی می‌ماند. کنترل و اصلاح سطح مکسن تحت شرایط ملایم در طول سنتز مکسن و تهیه فیلم ممکن است برای به دست آوردن مکسن‌های تک لایه یا چندلایه با خواص مطلوب مفید باشد. مطالعات بیشتری برای کنترل اندازه، تعداد لایه‌ها و نقص‌های اتمی مکسن‌ها برای تنظیم دقیق ریزساختار و خواص شیمیایی فیلم‌ها مورد نیاز است. از سوی دیگر، اکثر روش‌های تهیه لایه نازک به اندازه کافی خوب نیستند تا اندازه منافذ یا فاصله بین

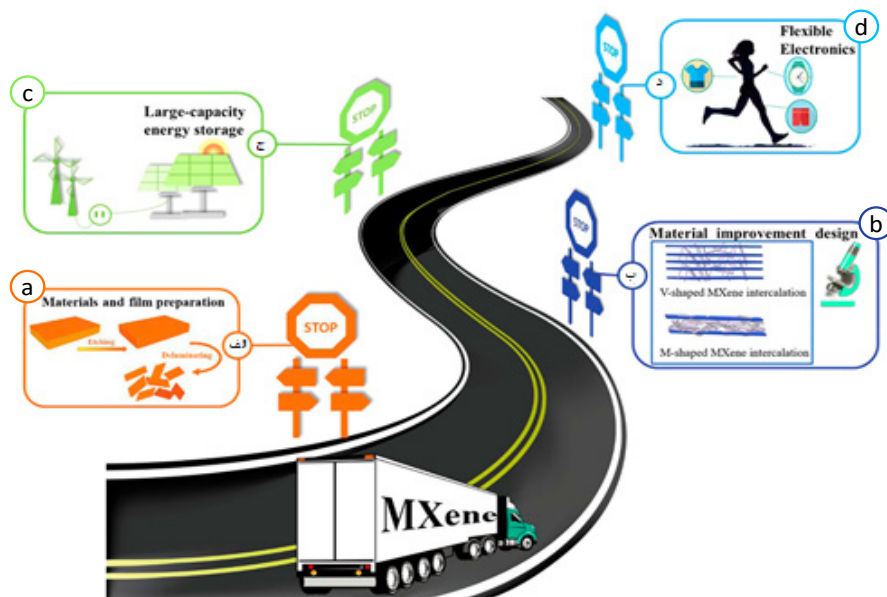
(۲) در چند سال گذشته، پیشرفت‌های زیادی در سنتز اصلاح شده و پردازش محلول مکسن‌ها صورت گرفته است و تئوری‌هایی در مورد چگونگی بهبود پایداری و خواص مکانیکی آنها نیز شکل گرفته است. (۳) تکنیک‌های مختلفی برای ساخت قابل طراحی، مقرون به صرفه و در مقیاس بزرگ مکسن برای افزایش عملکرد دستگاه پدیدار شده است. در حال حاضر، مکسن به طور گسترده در کاتالیزورها، الک یونی، تبدیل فتوترمال، ترانزیستورهای اثر میدانی، عایق‌های توپولوژیکی و واکنش‌های تکامل هیدروژن استفاده شده‌اند (شکل ۱۰).

علیرغم دستاوردهای قابل توجه مواد مکسن در کاربردهای ابرخازن تا به امروز، هنوز تعدادی چالش و فرصت برای توسعه بیشتر پیشرفت‌ها و طرح‌های مکسن و دستگاه‌های مربوط به آن‌ها وجود دارد که در زیر به برخی از آنها اشاره می‌شود. (۱) مواد و تهیه فیلم (شکل ۱۱ الف): اگرچه تا به امروز نزدیک به ۳۰ گونه مکسن به طور تجربی سنتز شده‌اند و حداقل ۱۰۰ ترکیب مکسن استوکیومتری به طور کامل بررسی نشده‌اند، تنها تعداد محدودی از مکسن به عنوان بلوک‌های سازنده مکسن مورد بررسی قرار گرفته است. تا به امروز،

می‌توانند ریزمحیط‌های ساختاری و شیمیایی مطلوبی ایجاد کنند، انتقال یون را بهبود بخشند و مکان‌های فعال بیشتری را برای واکنش‌های ردوکس سریع به ارمغان بیاورند که نیازمند بررسی بیشتر است. علاوه بر این، فیلم‌های بسیار نازک و شبیه‌سازی‌های مبتنی بر یک یا چند لایه از مکسن می‌توانند برای بررسی تجربی و نظری اثر ساختار بر انتشار یون در مواد مبتنی بر مکسن استفاده شوند.

(۳) بهبود عملکرد و کاربردهای عملی: از نظر اجرای برنامه‌های کاربردی، چندین موضوع خاص باید مورد توجه قرار گیرد. اول، نحوه انتخاب مواد مهمان با کارایی بالا و کاربرد خوب روش‌های تهیه فیلم. در حال حاضر، اکثر گزینه‌های با ظرفیت بالا به‌طور تصادفی در مکسن گنجانده شده‌اند (شکل ۱۱ ج)، که منجر به توزیع ناهمگن و برهم‌کنش‌های ناهمگونی مهم می‌شود. ساخت فیلم‌های نانوکامپوزیت با روش‌های قابل اعتماد و کم هزینه بسیار چالش برانگیز است و به کاوش بیشتر در رابطه و تعاملات بین مکسن و مواد مهمان نیاز دارد. دوم، چگونگی تعادل خواص مکانیکی و الکتروشیمیایی. بسیاری از موارد گزارش شده برای دستگاه‌های انعطاف پذیر در کاربردهای آینده دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل و پوشیدنی پیشنهاد شده‌اند (شکل ۱۱ د). بنابراین، بهبود خواص الکتروشیمیایی مواد با حفظ خواص مکانیکی آنها مانند انعطاف‌پذیری، استحکام و چقرمگی بسیار

لایه‌ها را در مکسن کنترل کنند، به‌ویژه زمانی که به آماده‌سازی در مقیاس بزرگ نیاز است. بنابراین، بین کنترل خوب و ساخت در مقیاس بزرگ باید به خوبی مدیریت شود. فرآیندهای بهبود یافته یا روش‌های جدید با پارامترهای قابل کنترل ممکن است به دستیابی به این امر کمک کند. برای مثال، تکنیک‌های چاپ هوشمند و دیجیتال، که به‌عنوان یک روش الگوبرداری همه‌کاره، قابل تکرار، مقیاس‌پذیر و مقرون‌به‌صرفه در حال ظهور هستند، نوید زیادی برای آماده‌سازی مکسن برای دستگاه‌های کاربردی نشان می‌دهند. (۲) طراحی بهبود مواد (شکل ۱۱ ب): مشکلات جدی مانند نانوکانال‌های بین‌لایه‌ای پرپیچ و خم و ناکارآمدی و کاهش سطوح فعال به دلیل خود انباشته شدن نانوصفحات مکسن هنوز حل نشده‌اند. چندین راه حل نوظهور پتانسیل زیادی برای غلبه بر این محدودیت‌ها نشان می‌دهند، از جمله کاهش اندازه ورق و ضخامت لایه، کشت ساختارهای متخلخل روی سطوح مکسن یا در لایه‌های نازک، و قرار دادن عامل‌های فاصله‌دهنده لایه‌ها کاربردی. تا به حال، نفوذ بین لایه‌ای مکسن بر اساس مواد مختلفی مانند CNT، گرافن/GO، پلیمرها و QD ها انجام شده است. تنظیم اندازه ورق، مهندسی منافذ درون صفحه و معرفی شبکه‌های سه بعدی متصل به هم در فیبرهای چند مقیاسی در سازه‌های لایه‌ای نسبتاً مؤثر هستند، اما نیاز به توسعه بیشتر دارند. علاوه بر این، منافذ با طراحی ظریف با چگالی بالا و دقت بالا



شکل ۱۱. چالش‌ها و چشم انداز مواد مکسن در ذخیره‌سازی انرژی آینده شامل آماده سازی (الف) و سنتز دقیق لایه نازک مواد مکسن است. (ب) بهینه سازی بهبود یافته مواد از جمله intercalation، دوپینگ، و غیره. (ج) ذخیره انرژی منابع طبیعی با ظرفیت بالا و (د) وسایل الکترونیکی قابل انعطاف و پوشیدنی [۷۹].

Figure 11. Challenges and prospects of Mxene materials in future energy storage include (a) preparation and precise synthesis of Mxene materials thin film. (b) improved optimization of materials including intercalation, doping, etc. (c) energy storage of natural resources with high capacity and (d) flexible and wearable electronic devices [79].

افزایش می‌دهد که برای دستگاه‌های ذخیره انرژی مهم است. در نهایت ترکیب و گروه‌های عاملی متصل به سطح مکسن نقش مهمی در تعیین خواص الکترونیکی، نوری، مکانیکی و مغناطیسی آن ایفا می‌کند.

مهم است. در نهایت، مکسن با ظرفیت/خازن وزن بالا که در آزمایشگاه ساخته و آزمایش شده‌اند، معمولاً دارای بار جرمی کم (mg/cm^2) و/یا چگالی ارتعاشی کم (g/cm^3) هستند که در نتیجه دارای سطح متوسط و/یا خواص توده‌ای هستند. با توجه به خواص فیزیکی شیمیایی منحصر به فرد و ویژگی‌های ساختاری معمولی، مکسن تعداد زیادی کاربرد جدید ممکن را ارائه می‌دهد. تا به امروز، رویکردهای مختلفی برای غلبه بر مشکلات فعلی خود مکسن در زمینه ذخیره انرژی گزارش شده است که فرآیند طراحی بهبود یافته مکسن را پیش می‌برد و کاربردهای بالقوه بیشتری را در رابطه با تصفیه آب، محافظ الکترومغناطیسی، حسگرها و ESD پوشیدنی ممکن می‌سازد. می‌توان انتظار داشت که ادامه توسعه سریع درک بنیادی و پردازش فنی مرتبط با مکسن، راه را برای اکتشافات هیجان‌انگیزتر باز کند.

۷- نتیجه‌گیری

در این مقاله مروری، روندهای اخیر در سنتز ماده شگفت‌انگیز دوبعدی مکسن به خوبی مورد بحث قرار گرفته است. در میان انواع مختلف مکسن موجود، Ti_3C_2 بیشترین کشف شده مکسن است. روش‌های حکاکی برای مکسن در حال حاضر بیشتر و گسترده‌تر مورد مطالعه قرار می‌گیرند، زیرا درک مکسن همچنان در حال رشد است. اگرچه استفاده از F تا حدی اثرات زیست محیطی دارد، اما روش‌های حکاکی HF و حکاکی LiF/HCl به دلیل هزینه بالای روش‌های حکاکی بدون F و همچنین کارایی دشوار، همچنان پرکاربردترین روش‌ها هستند. بنابراین، معرفی روش‌های حکاکی بدون F با کاربرد جهانی و هزینه کم، جهت تلاش‌های پژوهشی است. به دلیل برهمکنش قوی بین لایه‌های چندگانه مکسن، اکثر ترکیبات آلی مانند هیدرازین مونو هیدرات، اوره، ایزوپروپیل‌آمین، هیدروکسید تتراپتیل آمونیوم یا دی متیل سولفوکسید پس از حکاکی عنوان عامل نفوذ بین لایه‌ای برای لایه‌برداری انتخاب می‌شوند. به طور خلاصه، می‌توان دریافت که طرح‌های مختلف آماده سازی مکسن دارای کاستی‌هایی است. ساختار حکاکی اسید HF واضح و کامل است، اما تک لایه مکسن را نمی‌توان در یک مرحله به دست آورد. ساختار مکسن به دست آمده با روش $\text{LiF} + \text{HCl}$ مبهم‌تر است، با این حال نیاز به عوامل لایه برداری نیست. محصول NH_4HF_2 سلسله مراتبی است اما حذف محصولات جانبی دشوار است. محصول به دست آمده توسط نمک فلوراید مذاب از نظر ساختار ناقص است و ناخالصی‌های فلوراید باید حذف شوند. بنابراین لازم است با توجه به محتوای هر مطالعه، یک طرح آماده‌سازی مکسن مناسب انتخاب شود. نفوذ بین لایه‌ای بر فاصله بین لایه تاثیر می‌گذارد و در نتیجه پارامتر c-lattice را

۵- مراجع

- [1] M. Mirzaee, C. Dehghanian, K. Sabet Bokati, ERGO grown on Ni-Cu foam frameworks by constant potential method as high performance electrodes for supercapacitors, *Applied Surface Science*, 436 (2018) 1050-1060.
- [2] M. Lozada-Hidalgo, S. Zhang, S. Hu, V.G. Kravets, F.J. Rodriguez, A. Berdyugin, A. Grigorenko, A.K. Geim, Giant photoeffect in proton transport through graphene membranes, *Nature Nanotechnology*, 13 (2018) 300-303.
- [3] M. Mirzaee, C. Dehghanian, Pulsed electrodeposition of reduced graphene oxide on NiNiO foam electrode for high-performance supercapacitor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 12233-12250.
- [4] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature*, 442 (2006) 282-286.
- [5] M. Mirzaee, C. Dehghanian, K.S. Bokati, One-step electrodeposition of reduced graphene oxide on three-dimensional porous nano nickel-copper foam electrode and its use in supercapacitor, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 813 (2018) 152-162.
- [6] B. Anasori, M.R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage, *Nature Reviews Materials*, 2 (2017) 16098.
- [7] M. Sokol, V. Natu, S. Kota, M.W. Barsoum, On the chemical diversity of the MAX phases, *Trends in Chemistry*, 1 (2019) 210-223.
- [8] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional Transition Metal Carbides, *ACS Nano*, 6 (2012) 1322-1331.
- [9] M. Naguib, J. Halim, J. Lu, K.M. Cook, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) 15966-15969.
- [10] Y. Gogotsi, Q. Huang, MXenes: two-dimensional building blocks for future materials and devices, *ACS Publications*, 2021, pp. 5775-5780.
- [11] S. Seyedin, S. Uzun, A. Levitt, B. Anasori, G. Dion, Y. Gogotsi, J.M. Razal, MXene Composite and Coaxial Fibers with High Stretchability and Conductivity for Wearable Strain Sensing Textiles, *Advanced Functional Materials*, 30 (2020) 1910504.
- [12] X. Geng, Y. Zhang, L. Jiao, L. Yang, J. Hamel, N. Giummarella, G. Henriksson, L. Zhang, H. Zhu, Bioinspired Ultrastable Lignin Cathode via Graphene Reconfiguration for Energy Storage, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017) 3553-3561.
- [13] B. Anasori, Y. Gogotsi, Introduction to 2D transition metal carbides and nitrides (MXenes), *2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) Structure, Properties and Applications*, (2019) 3-12.
- [14] M. Alhabeab, K. Maleski, T.S. Mathis, A. Sarycheva, C.B. Hatter, S. Uzun, A. Levitt, Y. Gogotsi, Selective etching of silicon from Ti₃SiC₂ (MAX) to obtain 2D titanium carbide (MXene), *Angewandte Chemie*, 130 (2018) 5542-5546.
- [15] S. Uzun, M. Han, C.J. Strobel, K. Hantanasirisakul, A. Goad, G. Dion, Y. Gogotsi, Highly conductive and scalable Ti₃C₂T_x-coated fabrics for efficient electromagnetic interference shielding, *Carbon*, 174 (2021) 382-389.
- [16] J. Wang, Z. Wu, K. Hu, X. Chen, H. Yin, High conductivity graphene-like MoS₂/polyaniline nanocomposites and its application in supercapacitor, *Journal of Alloys and Compounds*, 619 (2015) 38-43.
- [17] A. Lipatov, M.J. Loes, H. Lu, J. Dai, P. Patoka, N.S. Vorobeva, D.S. Muratov, G. Ulrich, B. Kästner, A. Hoehl, Quasi-1D TiS₃ nanoribbons: mechanical exfoliation and thickness-dependent Raman spectroscopy, *ACS nano*, 12 (2018) 12713-12720.
- [18] V.N. Borysiuk, V.N. Mochalin, Y. Gogotsi, Molecular dynamic study of the mechanical properties of two-dimensional titanium carbides Tin+1Cn (MXenes), *Nanotechnology*, 26 (2015) 265705.
- [19] C.J. Zhang, S. Pinilla, N. McEvoy, C.P. Cullen, B. Anasori, E. Long, S.-H. Park, A. Seral-Ascaso, A. Shmeliov, D. Krishnan, C. Morant, X. Liu, G.S. Duesberg, Y. Gogotsi, V. Nicolosi, Oxidation Stability of Colloidal Two-Dimensional Titanium Carbides (MXenes), *Chemistry of Materials*, 29 (2017) 4848-4856.
- [20] J. Wang, X. Wei, X. Wang, W. Song, W. Zhong, M. Wang, J. Ju, Y. Tang, Plasmonic Au Nanoparticle@Ti₃C₂T_x Heterostructures for Improved Oxygen Evolution Performance, *Inorganic Chemistry*, 60 (2021) 5890-5897.
- [21] K. Wang, Y. Zhou, W. Xu, D. Huang, Z. Wang, M. Hong, Fabrication and thermal stability of two-dimensional carbide Ti₃C₂ nanosheets, *Ceramics International*, 42 (2016) 8419-8424.
- [22] Z. Ling, C.E. Ren, M.-Q. Zhao, J. Yang, J.M. Giammarco, J. Qiu, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Flexible and conductive MXene films and nanocompos-

ites with high capacitance, Proceedings of the National Academy of Sciences, 111 (2014) 16676-16681.

[23] J. Luo, C. Wang, H. Wang, X. Hu, E. Matios, X. Lu, W. Zhang, X. Tao, W. Li, Pillared MXene with Ultralarge Interlayer Spacing as a Stable Matrix for High Performance Sodium Metal Anodes, *Advanced Functional Materials*, 29 (2019) 1805946.

[24] C. Wang, H. Wang, X. Hu, E. Matios, J. Luo, Y. Zhang, X. Lu, W. Li, Frogspawn-Coral-Like Hollow Sodium Sulfide Nanostructured Cathode for High-Rate Performance Sodium-Sulfur Batteries, *Advanced Energy Materials*, 9 (2019) 1803251.

[25] B. Anasori, M.R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage, *Nature Reviews Materials*, 2 (2017) 1-17.

[26] D. Xiong, Y. Shi, H.Y. Yang, Rational design of MXene-based films for energy storage: Progress, prospects, *Materials Today*, 46 (2021) 183-211.

[27] X.-H. Zha, J. Yin, Y. Zhou, Q. Huang, K. Luo, J. Lang, J.S. Francisco, J. He, S. Du, Intrinsic Structural, Electrical, Thermal, and Mechanical Properties of the Promising Conductor Mo₂C MXene, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 15082-15088.

[28] S. Biswas, P.S. Alegaonkar, MXene: evolutions in chemical synthesis and recent advances in applications, *Surfaces*, 5 (2021) 1-34.

[29] M.P. Browne, D. Tyndall, V. Nicolosi, The potential of MXene materials as a component in the catalyst layer for the Oxygen Evolution Reaction, *Current Opinion in Electrochemistry*, 34 (2022) 101021.

[30] Q.X. Xia, J. Fu, J.M. Yun, R.S. Mane, K.H. Kim, High volumetric energy density annealed-MXene-nickel oxide/MXene asymmetric supercapacitor, *RSC Advances*, 7 (2017) 11000-11011.

[31] P.O.Å. Persson, MXene Surface Chemistry, in: B. Anasori, Y. Gogotsi (Eds.) *2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes): Structure, Properties and Applications*, Springer International Publishing, Cham, 2019, pp. 125-136.

[32] L. Hu, Y. Cui, Energy and environmental nanotechnology in conductive paper and textiles, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 6423-6435.

[33] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2V in aqueous medium, *Journal of Power Sources*, 153 (2006) 183-190.

[34] F. He, C. Tang, Y. Liu, H. Li, A. Du, H. Zhang, Carbon-coated MoS₂ nanosheets@CNTs-Ti₃C₂

MXene quaternary composite with the superior rate performance for sodium-ion batteries, *Journal of Materials Science & Technology*, 100 (2022) 101-109.

[35] X. Huang, J. Huang, D. Yang, P. Wu, A Multi-Scale Structural Engineering Strategy for High-Performance MXene Hydrogel Supercapacitor Electrode, *Advanced Science*, 8 (2021) 2101664.

[36] G. Ma, H. Shao, J. Xu, Y. Liu, Q. Huang, P.-L. Taberna, P. Simon, Z. Lin, Li-ion storage properties of two-dimensional titanium-carbide synthesized via fast one-pot method in air atmosphere, *Nature Communications*, 12 (2021) 5085.

[37] T. Li, L. Yao, Q. Liu, J. Gu, R. Luo, J. Li, X. Yan, W. Wang, P. Liu, B. Chen, W. Zhang, W. Abbas, R. Naz, D. Zhang, Fluorine-Free Synthesis of High-Purity Ti₃C₂T_x (T=OH, O) via Alkali Treatment, *Angewandte Chemie International Edition*, 57 (2018) 6115-6119.

[38] M. Miao, R. Liu, S. Thaiboonrod, L. Shi, S. Cao, J. Zhang, J. Fang, X. Feng, Silver nanowires intercalating Ti₃C₂T_x MXene composite films with excellent flexibility for electromagnetic interference shielding, *Journal of Materials Chemistry C*, 8 (2020) 3120-3126.

[39] D. Wang, D. Zhang, Y. Yang, Q. Mi, J. Zhang, L. Yu, Multifunctional Latex/Polytetrafluoroethylene-Based Triboelectric Nanogenerator for Self-Powered Organ-like MXene/Metal-Organic Framework-Derived CuO Nanohybrid Ammonia Sensor, *ACS Nano*, 15 (2021) 2911-2919.

[40] Y. Peng, C. Lin, L. Long, T. Masaki, M. Tang, L. Yang, J. Liu, Z. Huang, Z. Li, X. Luo, J.R. Lombardi, Y. Yang, Charge-Transfer Resonance and Electromagnetic Enhancement Synergistically Enabling MXenes with Excellent SERS Sensitivity for SARS-CoV-2 S Protein Detection, *Nano-Micro Letters*, 13 (2021) 52.

[41] Z. Sun, D. Music, R. Ahuja, S. Li, J.M. Schneider, Bonding and classification of nanolayered ternary carbides, *Physical Review B*, 70 (2004) 092102.

[42] P. Srivastava, A. Mishra, H. Mizuseki, K.-R. Lee, A.K. Singh, Mechanistic Insight into the Chemical Exfoliation and Functionalization of Ti₃C₂ MXene, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (2016) 24256-24264.

[43] B. Anasori, Y. Xie, M. Beidaghi, J. Lu, B.C. Hosler, L. Hultman, P.R.C. Kent, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional, Ordered, Double Transition Metals Carbides (MXenes), *ACS Nano*, 9 (2015) 9507-9516.

- [44] M. Naguib, V.N. Mochalin, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials, *Advanced Materials*, 26 (2014) 992-1005.
- [45] M. Ghidui, M. Naguib, C. Shi, O. Mashtalir, L. Pan, B. Zhang, J. Yang, Y. Gogotsi, S.J. Billinge, M.W. Barsoum, Synthesis and characterization of two-dimensional Nb₄C₃ (MXene), *Chemical communications*, 50 (2014) 9517-9520.
- [46] P. Li, Y. Bu, H. Ai, Z. Cao, Acid-Base Behavior Study of Glycinamide Using Density Functional Theory, *The Journal of Physical Chemistry A*, 108 (2004) 4069-4079.
- [47] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂, *Advanced materials*, 23 (2011) 4248-4253.
- [48] M.R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C.E. Ren, Y. Dall'Agnese, P. Rozier, P.L. Taberna, M. Naguib, P. Simon, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide, *Science*, 341 (2013) 1502-1505.
- [49] J. Halim, M.R. Lukatskaya, K.M. Cook, J. Lu, C.R. Smith, L.-Å. Näslund, S.J. May, L. Hultman, Y. Gogotsi, P. Eklund, Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 2374-2381.
- [50] X. Xie, Y. Xue, L. Li, S. Chen, Y. Nie, W. Ding, Z. Wei, Surface Al leached Ti₃AlC₂ as a substitute for carbon for use as a catalyst support in a harsh corrosive electrochemical system, *Nanoscale*, 6 (2014) 11035-11040.
- [51] M. Ghidui, M.R. Lukatskaya, M.-Q. Zhao, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance, *Nature*, 516 (2014) 78-81.
- [52] Y. Zhu, J. Liu, T. Guo, J.J. Wang, X. Tang, V. Nicolosi, Multifunctional Ti₃C₂T_x MXene Composite Hydrogels with Strain Sensitivity toward Absorption-Dominated Electromagnetic-Interference Shielding, *ACS Nano*, 15 (2021) 1465-1474.
- [53] F. Liu, J. Zhou, S. Wang, B. Wang, C. Shen, L. Wang, Q. Hu, Q. Huang, A. Zhou, Preparation of High-Purity V₂C MXene and Electrochemical Properties as Li-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2017) A709.
- [54] F. Liu, A. Zhou, J. Chen, J. Jia, W. Zhou, L. Wang, Q. Hu, Preparation of Ti₃C₂ and Ti₂C MXenes by fluoride salts etching and methane adsorptive properties, *Applied Surface Science*, 416 (2017) 781-789.
- [55] U. Yorulmaz, A. Özden, N.K. Perkgöz, F. Ay, C. Sevik, Vibrational and mechanical properties of single layer MXene structures: a first-principles investigation, *Nanotechnology*, 27 (2016) 335702.
- [56] B. Soundiraraju, B.K. George, Two-dimensional titanium nitride (Ti₂N) MXene: synthesis, characterization, and potential application as surface-enhanced Raman scattering substrate, *ACS nano*, 11 (2017) 8892-8900.
- [57] A. Feng, Y. Yu, L. Mi, Y. Yu, L. Song, Comparative study on electrosorptive behavior of NH₄HF₂-etched Ti₃C₂ and HF-etched Ti₃C₂ for capacitive deionization, *Ionics*, 25 (2019) 727-735.
- [58] V. Natu, R. Pai, M. Sokol, M. Carey, V. Kalra, M.W. Barsoum, 2D Ti₃C₂T_z MXene Synthesized by Water-free Etching of Ti₃AlC₂ in Polar Organic Solvents, *Chem*, 6 (2020) 616-630.
- [59] A. Feng, Y. Yu, F. Jiang, Y. Wang, L. Mi, Y. Yu, L. Song, Fabrication and thermal stability of NH₄HF₂-etched Ti₃C₂ MXene, *Ceramics International*, 43 (2017) 6322-6328.
- [60] H. Shi, P. Zhang, Z. Liu, S. Park, M.R. Lohe, Y. Wu, A. Shaygan Nia, S. Yang, X. Feng, Ambient-Stable Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Enabled by Iodine Etching, *Angewandte Chemie International Edition*, 60 (2021) 8689-8693.
- [61] X. Xie, Y. Xue, L. Li, S. Chen, Y. Nie, W. Ding, Z. Wei, Surface Al leached Ti₃AlC₂ as a substitute for carbon for use as a catalyst support in a harsh corrosive electrochemical system, *Nanoscale*, 6 (2014) 11035-11040.
- [62] S. Zhang, P. Huang, J. Wang, Z. Zhuang, Z. Zhang, W.-Q. Han, Fast and Universal Solution-Phase Flocculation Strategy for Scalable Synthesis of Various Few-Layered MXene Powders, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11 (2020) 1247-1254.
- [63] Y. Chen, Q. Kang, P. Jiang, X. Huang, Rapid, high-efficient and scalable exfoliation of high-quality boron nitride nanosheets and their application in lithium-sulfur batteries, *Nano Research*, 14 (2021) 2424-2431.
- [64] C. Xu, L. Wang, Z. Liu, L. Chen, J. Guo, N. Kang, X.-L. Ma, H.-M. Cheng, W. Ren, Large-area high-quality 2D ultrathin Mo₂C superconducting crystals, *Nature materials*, 14 (2015) 1135-1141.
- [65] O. Mashtalir, M. Naguib, V.N. Mochalin, Y. Dall'Agnese, M. Heon, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides, *Nature communications*, 4 (2013) 1716.

- [66] M.D. Levi, M.R. Lukatskaya, S. Sigalov, M. Beidaghi, N. Shpigel, L. Daikhin, D. Aurbach, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Solving the capacitive paradox of 2D MXene using electrochemical quartz-crystal admittance and in situ electronic conductance measurements, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015) 1400815.
- [67] F. Han, S. Luo, L. Xie, J. Zhu, W. Wei, X. Chen, F. Liu, W. Chen, J. Zhao, L. Dong, Boosting the yield of MXene 2D sheets via a facile hydrothermal-assisted intercalation, *ACS applied materials & interfaces*, 11 (2019) 8443-8452.
- [68] F. Li, Y. Liu, X. Shi, H. Li, C. Wang, Q. Zhang, R. Ma, J. Liang, Printable and stretchable temperature-strain dual-sensing nanocomposite with high sensitivity and perfect stimulus discriminability, *Nano letters*, 20 (2020) 6176-6184.
- [69] O.J. Kewate, S. Punniyakoti, Ti₃AlC₂ MAX phase and Ti₃C₂TX MXene-based composites towards supercapacitor applications: A comprehensive review of synthesis, recent progress, and challenges, *Journal of Energy Storage*, 72 (2023) 108501.
- [70] K. Maleski, V.N. Mochalin, Y. Gogotsi, Dispersions of two-dimensional titanium carbide MXene in organic solvents, *Chemistry of Materials*, 29 (2017) 1632-1640.
- [71] J. Xuan, Z. Wang, Y. Chen, D. Liang, L. Cheng, X. Yang, Z. Liu, R. Ma, T. Sasaki, F. Geng, Organic-base-driven intercalation and delamination for the production of functionalized titanium carbide nanosheets with superior photothermal therapeutic performance, *Angewandte Chemie*, 128 (2016) 14789-14794.
- [72] Y. Wu, P. Nie, J. Wang, H. Dou, X. Zhang, Few-layer MXenes delaminated via high-energy mechanical milling for enhanced sodium-ion batteries performance, *ACS applied materials & interfaces*, 9 (2017) 39610-39617.
- [73] M. Naguib, R.R. Unocic, B.L. Armstrong, J. Nanda, Large-scale delamination of multi-layers transition metal carbides and carbonitrides "MXenes", *Dalton transactions*, 44 (2015) 9353-9358.
- [74] M. Khazaei, A. Ranjbar, M. Arai, T. Sasaki, S. Yunoki, Electronic properties and applications of MXenes: a theoretical review, *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (2017) 2488-2503.
- [75] M. Ashton, K. Mathew, R.G. Hennig, S.B. Sinnott, Predicted surface composition and thermodynamic stability of MXenes in solution, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 3550-3556.
- [76] M.A. Hope, A.C. Forse, K.J. Griffith, M.R. Lukatskaya, M. Ghidui, Y. Gogotsi, C.P. Grey, NMR reveals the surface functionalisation of Ti₃C₂ MXene, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) 5099-5102.
- [77] Y. Liu, H. Xiao, W.A. Goddard III, Schottky-barrier-free contacts with two-dimensional semiconductors by surface-engineered MXenes, *Journal of the American Chemical Society*, 138 (2016) 15853-15856.
- [78] M. Mirzaee, C. Dehghanian, Effect of Different Types of Electrochemical Methods on the Super Capacitor Properties of Thin Graphene Oxide Reduced by Electrochemical Method, *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 9 (2020) 35-42.
- [79] Y. Wang, Y. Wang, Recent progress in MXene layers materials for supercapacitors: High-performance electrodes, *SmartMat*, 4 (2023) e1130.