

超级电容器关键材料与器件专刊



高倍率型MXene基复合薄膜电极的氧化重构制备与界面调控

程梦婷¹, 王涵杰¹, 郭威¹, 张秋禹¹, 于畅²

(¹西北工业大学化学与化工学院, 陕西 西安 710072; ²大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: MXene因其独特的层状可调结构、丰富的表面官能团以及优异的导电性, 近年来在电化学储能领域展现出巨大的应用潜力。然而, 其层状结构易于堆叠, 且表面终端基团在含氧环境中稳定性不足, 使其在高扫描速率下比容量衰减严重。本研究以 $Ti_3C_2T_x$ MXene为结构基元, 以芳纶纳米纤维(ANF)为界面有机相, 通过水热氧化重构与界面组装有效增强了MXene的高倍率储能特性。研究表明, 水热处理后的MXene(ht- $Ti_3C_2T_x$)呈现部分氧化及表面脱氟的特点, 所构筑的ht- $Ti_3C_2T_x$ /ANF电极在2 mV/s下比容量达到407.9 F/g, 在500 mV/s高扫描速率下比容量仍保持在246.1 F/g, 容量保持率达60.3%, 显著优于未处理的 $Ti_3C_2T_x$ /ANF电极。此外, 该复合电极在20 A/g的大电流密度下仍可保持220.0 F/g的高比电容, 表现出优异的倍率性能。动力学分析表明, ht- $Ti_3C_2T_x$ /ANF的**b**值提高至0.90, 电荷转移阻抗显著降低, 表明其表面反应控制赝电容行为。此外, 电容贡献率随着扫描速率提升, 由2 mV/s时的86.7%提升至50 mV/s时的96.8%。同时, 其双电层电容提升至44.7 mF/cm², 表明其具有更大的电化学活性比表面积和更快的离子传输速度。该薄膜兼具良好的力学性能, 其抗拉强度为46 MPa, 韧性达0.64 MJ/m³, 并且其具有低的红外发射率(约13%), 在-10~200℃内保持稳定的红外隐身性能。这一策略为构筑兼具高倍率性能与多功能特性的MXene基储能电极材料提供了可行途径。

关键词: MXene; 芳纶纳米纤维; 界面工程; 超级电容器; 电化学储能

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0166

中图分类号: TQ 152

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1640-11

Oxidation reconstruction preparation and interface regulation of high-rate MXene-based composite thin film electrodes

CHENG Mengting¹, WANG Hanjie¹, GUO Wei¹, ZHANG Qiuyu¹, YU Chang²

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, Shaanxi, China; ²School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: MXene has exhibited considerable potential in the field of electrochemical energy storage in recent years owing to its unique layered tunable structure, abundant surface functional groups, and excellent conductivity. However, its layered structure is prone to stacking, and the surface terminal groups lack stability in oxygen-containing environments, leading to severe specific capacity decay at high scan rates. In this study, $Ti_3C_2T_x$ MXene was used as the structural unit, and aramid nanofibers (ANF) served as the interfacial organic

收稿日期: 2026-02-25; 修改稿日期: 2026-03-21。

基金项目: 国家自然科学基金项目(22375161, 52202301)。

第一作者: 程梦婷(2001—), 女, 硕士研究生, 研究方向为MXene基复合薄膜电极的设计构筑, E-mail: cmt@mail.nwpu.edu.cn; 王涵杰(2004—), 女, 本科生, 研究方向为MXene表界面改性及储能增强机制, E-mail: hanjie@mail.nwpu.edu.cn; 通信作者: 郭威, 副教授, 研究方向为电化学储能电极表界面设计调控, E-mail: weiguo-nwpu@nwpu.edu.cn; 张秋禹, 教授, 研究方向为功能与智能高分子材料的设计与合成, E-mail: qyzhang@nwpu.edu.cn; 于畅, 教授, 研究方向为能量储存与转换材料与器件, E-mail: chang.yu@dlut.edu.cn。

引用本文: 程梦婷, 王涵杰, 郭威, 等. 高倍率型MXene基复合薄膜电极的氧化重构制备与界面调控[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1640-1650.

Citation: CHENG Mengting, WANG Hanjie, GUO Wei, et al. Oxidation reconstruction preparation and interface regulation of high-rate MXene-based composite thin film electrodes[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1640-1650.

phase. Through hydrothermal oxidation reconstruction and interfacial assembly, the high-rate energy storage characteristics of MXene were effectively enhanced. The results showed that hydrothermally treated MXene (ht-Ti₃C₂T_x) exhibited partial oxidation and surface defluorination characteristics. The constructed ht-Ti₃C₂T_x/ANF electrode achieved a specific capacity of 407.9 F/g at 2 mV/s and maintained a specific capacity of 246.1 F/g even at a high scan rate of 500 mV/s, with a capacity retention rate of 60.3%, markedly superior to the untreated MXene electrode. Furthermore, the composite electrode maintained a high specific capacitance of 220.0 F/g even at a high current density of 20 A/g, demonstrating excellent rate performance. Kinetic analysis indicated that the b-value of ht-Ti₃C₂T_x/ANF increased to 0.90, and the charge transfer impedance decreased considerably, indicating pseudo-capacitive behavior controlled by surface reactions. The capacitance contribution increased from 86.7% at 2 mV/s to 96.8% at 50 mV/s. Simultaneously, the double-layer capacitance increased to 44.7 mF/cm², indicating a larger electrochemically active specific surface area and faster ion transport capability. Moreover, the film exhibited good mechanical properties, with a tensile strength of 46 MPa and a toughness of 0.64 MJ/m³. The film also had a low infrared emissivity (approximately 13%) and maintained stable infrared stealth performance within the temperature range of -10°C to 200°C. This strategy provides a feasible approach for constructing MXene-based energy storage electrode materials with both high-rate performance and multifunctional characteristics.

Keywords: MXenes; aramid nanofibers; interfacial engineering; supercapacitors; electrochemical energy storage

超级电容器凭借其高安全性、长循环寿命和高功率等优点，已成为电化学储能领域的重要组成部分。其中，电极材料的性能直接决定了超级电容器的综合性能。MXene 作为一种新型二维过渡金属碳化物/氮化物，通式为 M_{n+1}X_nT_x (n=1~4, M 为过渡金属, X 是碳或氮, T_x 是表面末端基团)。凭借其高体积电容、类金属导电性、可调化学性质及结构优势，已成为极具发展潜力的电极材料^[1-7]。然而，MXene 在实际应用中仍面临结构易堆叠、表面易氧化及惰性端基覆盖等问题，易导致层间结构坍塌、界面反应动力学迟缓，最终表现为高扫描速率下结构失稳与质量比容量严重衰减等现象。

针对高扫描速率下结构失稳、质量比容量显著衰减问题，急需从表面化学状态与层间结构调控入手，开展理论与技术研究^[8]。水热处理作为一种温和和有效的界面工程策略，可在溶剂热条件下借助活性添加剂的介导作用，选择性地减少 MXene 表面—F 等惰性端基含量，同时诱导层间区域发生可控收缩与结构的有序重排^[9]。该结构演变不仅有助于暴露更多电化学活性位点，还能优化层间离子传输，显

著缩短离子扩散弛豫时间，进而为提升材料倍率性能与结构稳定性奠定基础^[10]。Tian 等^[11]使用氨作为氮源，通过溶剂热合成方法制备了表面富含氨基的 MXene 薄片，该材料展现出了 936.0 C/cm³ 的卓越体积电容。无氧吡啶分子的小尺寸、低沸点和低黏度有利于其在层间的快速迁移。无氧的吡啶分子中氮原子不仅可以作为亲核试剂或配体参与多种反应，如金属配位反应和亲核取代反应，从而实现 MXene 的有效氮掺杂，而且可以有效提高该材料在富氧环境中的稳定性。Xie 等^[12]通过高流动性、高氮含量、无氧吡啶辅助溶剂热法合成了 Ti₃C₂(Py-Ti₃C₂) 薄膜，该材料在 10 A/g 电流密度下容量保持率达 81.9%。Shang 等^[13]通过水热法和还原剂乙二胺 (EDA) 制作了一种 3D 多孔 MXene 水凝胶，氧化石墨烯 (GO) 上的环氧基团开环后形成的一O 与 MXene 纳米片表面官能团反应，促进二者交联；同时，MXene 纳米片因富含—OH 和—F 官能团而带负电，引入阳离子可有效减弱层间静电排斥，抑制层间堆叠，进而提升电化学性能。因此，通过水热/溶剂热体系引入含氮物种，可实现

对MXene层间距、表面终端基团及电子结构的协同优化,优化了材料离子传输动力学与循环稳定性。现有方法虽解决了层间堆叠问题,但是没有构建稳定层状结构,长期循环后易发生结构坍塌,针对MXene表面的化学调控及层间结构的有序重构机制仍有待进一步探究。已有研究^[14]表明,通过引入聚合物网络,可以与MXene形成连续协同的界面交联结构,缓解其在电化学或外场作用过程中层间滑移、重堆积及结构松弛等问题,达到稳定层状骨架并维持高效传输通道的效果。围绕该前沿领域的理论与技术研究可为构筑高倍率、多功能MXene基复合电极提供新的设计思路。

基于上述研究思路,本工作以 $Ti_3C_2T_x$ MXene为基本对象,以芳纶纳米纤维(ANF)为结构导向剂,通过水热氧化重构与界面组装相结合的策略,构建了同时具备高导电性和结构韧性的复合薄膜。重点探讨了水热诱导的 $Ti_3C_2T_x$ 脱氟效应及其层间距调控机制,并分析了二者对电化学储能动力学行为的影响规律。结果表明,经ANF介导的 $Ti_3C_2T_x$ 界面重构及层间有序重排后, $Ti_3C_2T_x$ 基电极的倍率性能显著改善。ANF的引入与水热处理促使材料形成更规整的层间结构及更小的层间距,有效缩短离子传输路径,优化界面传输动力学。所构筑的ht- $Ti_3C_2T_x$ /ANF(ht为水热处理后)电极以表面电容控制为主要的储能机理,其在500 mV/s扫描速率下的容量保持率高达60.3%,显著优于 $Ti_3C_2T_x$ /ANF电极(14.6%)。此外,ht- $Ti_3C_2T_x$ /ANF薄膜在保持46 MPa抗拉强度的同时,韧性达0.64 MJ/m³,表现出良好的延展性;其红外发射率在6~14 μm波段降至约13%,并在-10~200℃宽温域内表现出稳定的热伪装能力。本工作报道的集红外隐身、储能与优异力学性能于一体的多功能MXene基复合结构设计策略,为突破传统材料的性能局限性及推动其高效应用提供了新的思路。

1 实验材料与方法

1.1 试剂

钛碳化铝(Ti_3AlC_2),吉林省一一科技有限公司;芳纶纳米纤维(Kevlar),美国杜邦公司;硫脲(CH_4N_2S)、聚四氟乙烯,上海Adamas试剂有限公司;活性炭(YP-50F),佛山玻尔炭材料科技有限公司;二甲基亚砜(DMSO),广东光华科

技股份有限公司;浓硫酸、浓盐酸,成都科隆化学制品有限公司;氟化锂(LiF),上海麦克林生化科技有限公司;氢氧化钾(KOH),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 材料合成

将5 g LiF与100 mL HCl水溶液(9 mol/L)加入特氟龙瓶中混合5 min,再加入5 g Ti_3AlC_2 ,于40℃反应36 h。将所得溶液反复用去离子水清洗,取上清液,直至上清液pH=6~7,停止清洗。将底下沉积物加水摇匀,收集至丝口瓶中,手摇1 h,制得 $Ti_3C_2T_x$ 水分散液。取10 mL $Ti_3C_2T_x$ 水分散液(1 mg/mL),加入1 g 硫脲,搅拌溶解后得到均匀前驱液。将其置于高压反应釜中,于160℃反应24 h。产物经洗涤、再分散后,得到ht- $Ti_3C_2T_x$ 分散液。取ANF/DMSO分散液,边搅拌边滴加超纯水至总体积为500 mL,搅拌30 min后,经真空抽滤并持续水洗以置换去除DMSO,所得滤饼再分散于超纯水中,制得ANF水分散液。将ht- $Ti_3C_2T_x$ 分散液按质量比为6:4加入ANF分散液中,搅拌混合后经真空抽滤成膜,室温干燥后剥离,得ht- $Ti_3C_2T_x$ /ANF复合薄膜。

1.3 结构表征

采用多晶X射线衍射(XRD)仪在 $2\theta=5^\circ\sim 50^\circ$ 内进行材料的层间距及物相表征。通过X射线光电子能谱(XPS)对材料表面的元素及其化学状态进行分析。通过扫描电子显微镜(SEM)对样品的微观形貌进行表征。采用拉曼光谱仪(Raman)分析 $Ti_3C_2T_x$ /ANF复合体系的结构特征及其变化。

1.4 电化学测试

采用Swagelok三电极体系对 $Ti_3C_2T_x$ /ANF与ht- $Ti_3C_2T_x$ /ANF薄膜电极进行电化学表征,其中所制备的薄膜为工作电极,活性炭为对电极,Ag/AgCl为参比电极,电解液为3 mol/L H_2SO_4 溶液。进一步地,为测试ht- $Ti_3C_2T_x$ /ANF薄膜电极在实际器件中的性能,采用Swagelok二电极体系对其进行电化学表征,其中所制备的薄膜为负极,活性炭为正极,电解液为3 mol/L H_2SO_4 溶液。通过循环伏安法(CV)在-0.5~0.3 V电位窗口内以2~500 mV/s的扫描速率测试,依据CV曲线形状、氧化还原峰位置及峰电流变化定性分析储能机理,并根据特定扫描速率下CV曲线的积分面积计算面积比电容和质量比电容。恒电流充放电(GCD)测试在-0.5~0.3 V

电位窗口内进行，电流密度为1~50 A/g，通过放电曲线计算质量比电容。此外，利用电化学工作站进行电化学阻抗谱（EIS）测试，电极构成与电解液条件同上，通过分析阻抗谱评估电极导电性、电荷传输效率及离子扩散速率，为得到材料倍率性能提供依据。

1.5 力学性能及热伪装性能测试

1.5.1 力学性能测试

采用Instron型拉伸试验机（拉伸模式）对薄膜电极进行力学性能测试，选用的传感器量程为200 N。测试前，使用标准裁刀将薄膜样品裁切为长条形，样品尺寸为40 mm×2 mm，试样夹距为15 mm，拉伸速率为2 mm/min。每组样品准备5个平行试样。测试开始前，将样品上下两端牢固地夹持在试验机的机械夹具中，并确保其处于垂直且无初始应力的状态。测试过程中，系统自动记录载荷与位移的原始数据，并基于样品的初始横截面积和标距长度，生成应力-应变曲线。

1.5.2 红外热伪装性能测试

采用带有PIKE InfraRed 660型红外积分球附件的傅里叶变换红外光谱仪（Thermo scientific NICOLET iS20）测试材料在中红外波段（3~14 μm）的红外反射率和透射率。为评估Ti₃C₂T_x复合材料的红外隐身效果，使用红外热成像仪（FLUKE Ti450）分别测试样品在加热台上的表面辐射温度及加热台的表面温度，并获取相应的红外热成像照片。

2 结果与讨论

2.1 结构表征与形貌表征

为探究水热法处理对Ti₃C₂T_x及其复合薄膜微观结构的影响，本文采用X射线光电子能谱、X射线衍射以及扫描电子显微镜等技术，对水热处理前后Ti₃C₂T_x/ANF薄膜的组成和结构进行了系统表征。XPS分析结果揭示了水热处理对Ti₃C₂T_x/ANF薄膜表面化学状态的调控作用。如图1(a)所示，相较Ti₃C₂T_x和未水热处理的Ti₃C₂T_x/ANF，ht-Ti₃C₂T_x/ANF的C 1s谱中288.2 eV处的C—F峰明显减弱，而285.4 eV处的C—N峰相对增强^[6]，表明硫脲参与的水热过程诱导Ti₃C₂T_x表面发生脱氟反应，并引入含氮官能团。这一变化也通过F 1s谱中C—F峰强度明显降低进一步验证[图1(b)]。同时，C—Ti、

C—Ti—O、C=C及C—C等特征峰的结合能位置与强度基本保持不变^[6]，表明ANF的引入和水热处理未破坏Ti₃C₂T_x的主体结构及ANF的芳香碳骨架。如图1(c)所示，O 1s谱中吸附水对应的峰（~534.9 eV）明显减弱^[7]，表明了层间水分子的部分去除及由此引起的层间距轻微收缩的出现。Ti 2p谱进一步显示[图1(d)]，归属于Ti—C键的峰（455.4 eV）保持稳定^[6]，而Ti—O峰（458.9 eV）强度增强，这表明Ti₃C₂T_x表面在水热过程中发生了一定程度的氧化。

拉曼光谱表明[图1(e)]，两种薄膜在300~700 cm⁻¹均呈现Ti₃C₂T_x的典型拉曼特征峰，且水热处理后未发生消失，表明Ti₃C₂T_x主体结构在水热处理过程中保持稳定；相比之下，ht-Ti₃C₂T_x/ANF出现了明显的D带（约1323 cm⁻¹）及G带（1580 cm⁻¹），分别对应无序碳结构与sp²杂化碳原子的面内振动^[9]。XRD表征结果显示[图1(f)]，水热处理后（004）、（006）、（008）、（010）、（012）等晶面高阶衍射峰强度整体增强，同时（002）峰明显变尖且强度提升，表明Ti₃C₂T_x片层的有序性与结构完整性增强，这促进了其在复合薄膜中的取向排列与有序堆叠。与此同时，从Ti₃C₂T_x到Ti₃C₂T_x/ANF再到ht-Ti₃C₂T_x/ANF薄膜，对应的层间距逐渐缩小。Ti₃C₂T_x的（002）衍射峰由6.02°向高角度移动至6.40°和6.43°，对应的层间距由1.47 nm减小至1.38 nm和1.37 nm，这一变化主要归因于层间水分子的去除及部分含氧官能团的减少。图1(g)、(h)和(i)进一步表明，纳米芳纶的引入以及水热处理使ht-Ti₃C₂T_x/ANF薄膜形成稳定的、致密的层状结构。上述结构变化在有效去除层间水分子，形成稳定层状结构的同时，还可以缩短离子传输路径以及增加离子传输通道，进而使其在高扫描速率下可以稳定充放电。此外，这种变化也有助于提高薄膜的力学承载能力，从而改善其整体力学性能。

2.2 电化学分析

为评估水热处理对Ti₃C₂T_x/ANF复合薄膜电化学性能的影响，采用Swagelok三电极体系在3 mol/L H₂SO₄电解液中对其进行循环伏安（CV）测试。如图2(a)所示，Ti₃C₂T_x/ANF电极在低扫描速率（2 mV/s）下呈现类矩形的CV曲线，但随着扫描速率升高，曲线形状发生明显畸变，电容迅速衰减；相比之下，ht-Ti₃C₂T_x/ANF在2~500 mV/s内始

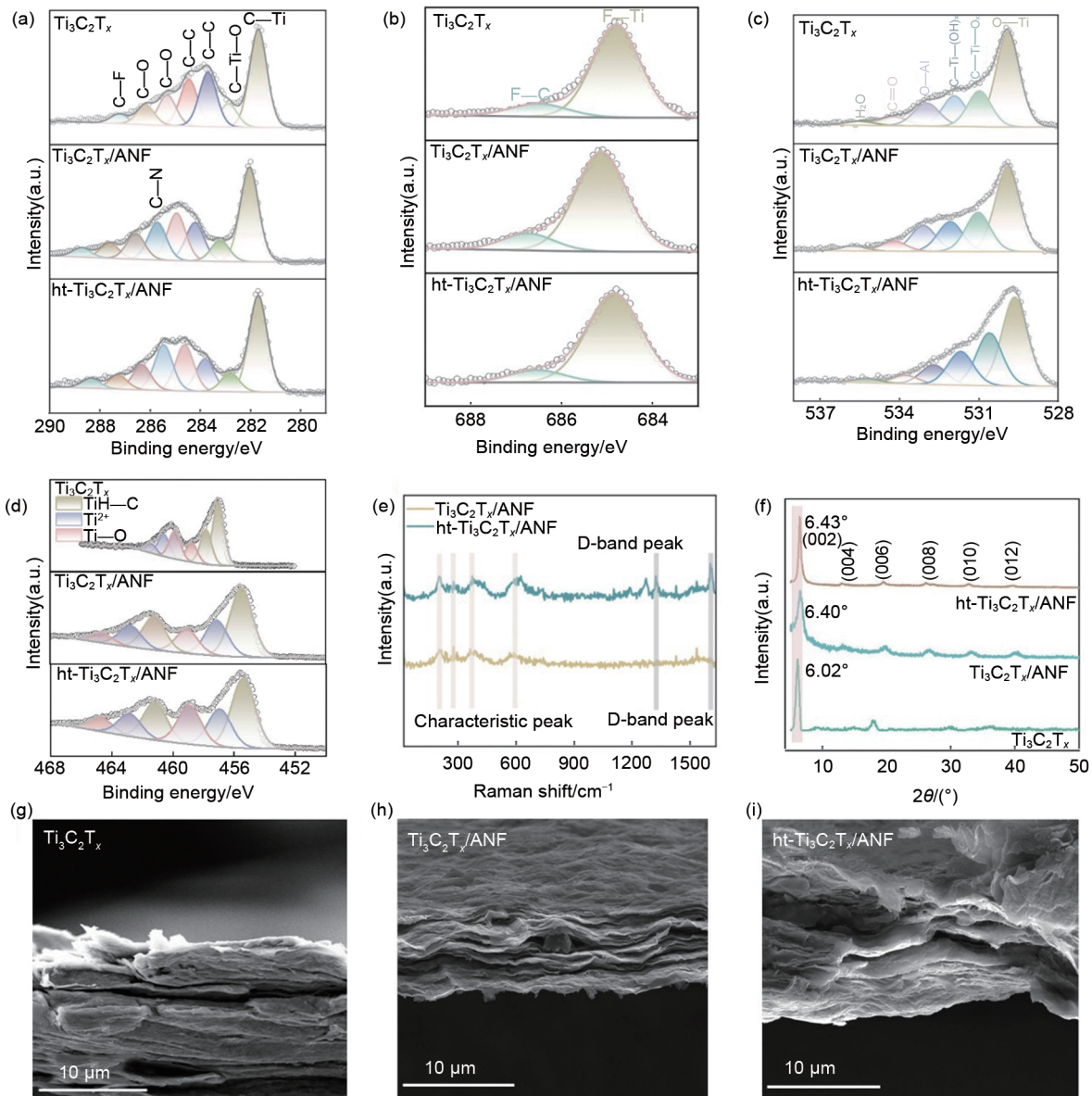


图1 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 、 $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 薄膜的 C 1s (a)、F 1s (b)、O 1s (c)、Ti 2p (d) XPS 谱图；(e) 水热处理前后 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 薄膜的拉曼谱图；(f) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 、 $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 薄膜的 XRD 图； $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜 (g)、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 薄膜 (h)、 $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 薄膜 (i) 的截面 SEM 照片

Fig. 1 C 1s (a), F 1s (b), O 1s (c), and Ti 2p (d) spectra of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$, and $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ films, (e) Raman spectra of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ films before and after hydrothermal treatment, (f) XRD patterns of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$, and $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ films, SEM image of the cross-section of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (g), $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ (h), and $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ (i) films

终保持良好的类矩形特征，展现出优异的倍率性能与结构稳定性[图 2(b)]。如图 2(c)所示，在 500 mV/s 下， $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 的 CV 曲线具有更规整的轮廓和更大的积分面积。在 2 mV/s 时， $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 的比电容为 407.9 F/g，即使在 500 mV/s 下比容量仍保持在 246.1 F/g，容量保持率达 60.3%[图 2(d)、(e)]；而 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 在高扫描速率下比容量急剧衰减至

66.8 F/g，保持率仅为 14.6%。上述结果表明，水热处理显著提升了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 复合电极的倍率性能。

进一步对两种电极进行了恒电流充放电测试。如图 2(f)~(h)所示， $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 电极的 GCD 曲线呈现近对称三角形，并存在明显的平台特征，对应 CV 中的法拉第氧化还原反应。在高电流密度下， $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 仍保持规整的充放电轮廓且放电时

间显著延长, 表明其具有优异的电荷存储与动力学性能^[20]。定量分析表明, 在 10 A/g 下, ht-Ti₃C₂T_x/ANF 的比电容为 237.5 F/g, 明显高于 Ti₃C₂T_x/ANF 的 134.9 F/g; 当电流密度提高至 20 A/g 时, 其比电容仍保持在 220.0 F/g, 而 Ti₃C₂T_x/ANF 急剧下降至 79.3 F/g[图 2(i)]。这一结果表明, 水热处理显著优化了 Ti₃C₂T_x/ANF 复合电极在高倍率条件下的结构稳定性与电荷传输动力学。

进一步对电极的导电性与电化学动力学进行分析。如图 3(a) 所示, ht-Ti₃C₂T_x/ANF 电极的电导率达

到 545.7 S/cm, 明显高于 Ti₃C₂T_x/ANF 的 439.1 S/cm, 表明水热处理有利于降低电荷传输阻抗, 进而提升其倍率性能。如图 3(b) 所示, 循环稳定性测试 (50 mV/s) 表明, ht-Ti₃C₂T_x/ANF 和 Ti₃C₂T_x/ANF 均可稳定循环超过 4000 次, 容量保持率高达 93%, 展现出优异的循环稳定性。为探究 ht-Ti₃C₂T_x/ANF 电极的储能机制, 采用循环伏安法分析其电极过程动力学。*b* 值是区分电容控制行为和扩散控制行为的关键参数: 当 *b* 值接近 1 时, 表明储能过程以表面控制的赝电容行为为主; 当 *b* 值接近 0.5 时, 则扩散控制的

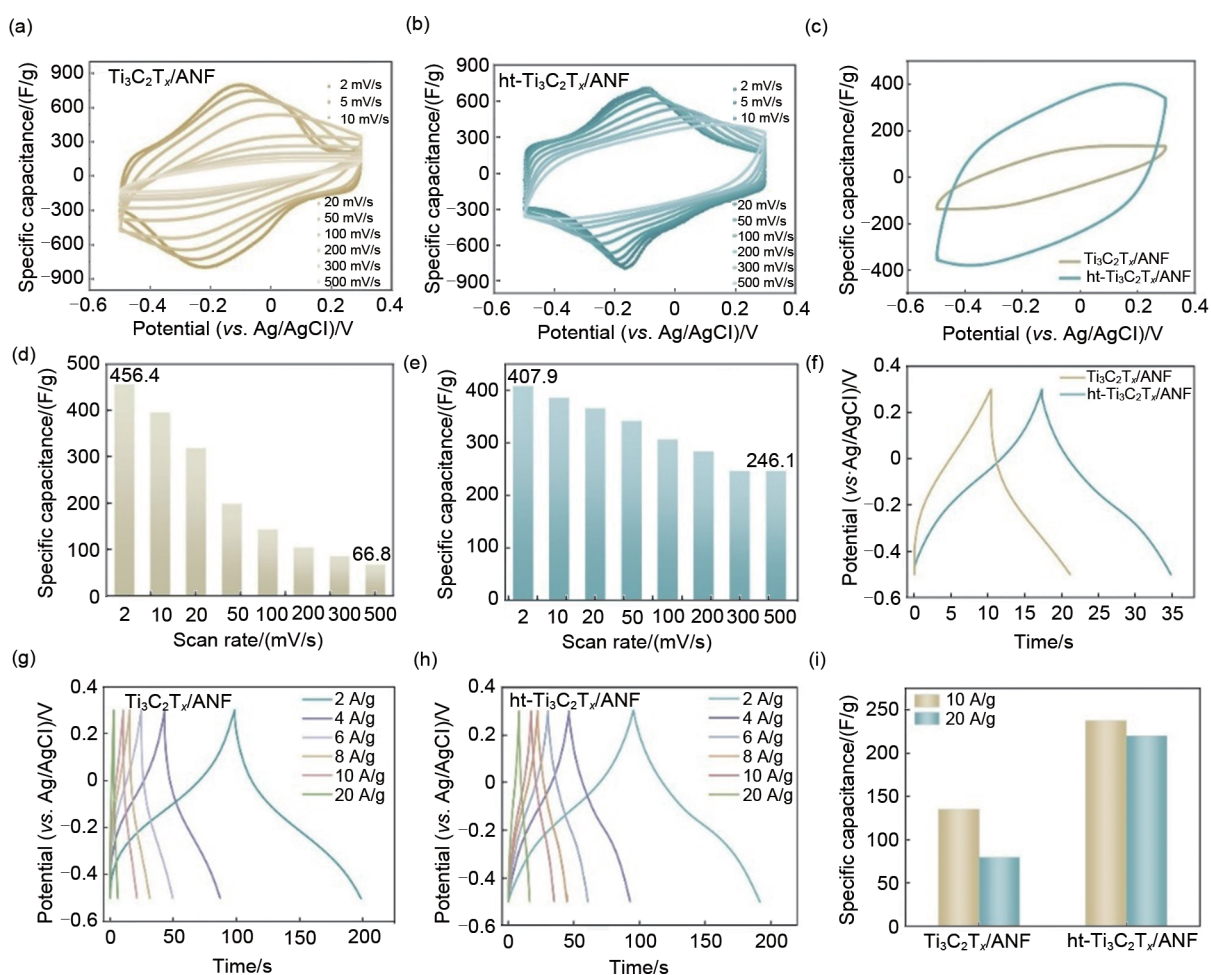


图 2 (a) Ti₃C₂T_x/ANF 电极在不同扫描速率下的 CV 曲线; (b) ht-Ti₃C₂T_x/ANF 电极在不同扫描速率下的 CV 曲线; (c) 两个电极在 500 mV/s 扫描速率的 CV 曲线对比; Ti₃C₂T_x/ANF (d) 和 ht-Ti₃C₂T_x/ANF 电极 (e) 在不同扫描速率下的质量比容量及在 10 A/g 电流密度下 (f) 的 GCD 曲线对比; Ti₃C₂T_x/ANF (g) 和 ht-Ti₃C₂T_x/ANF 电极 (h) 在不同电流密度下的 GCD 曲线及大电流密度下 (i) 的质量比电容对比

Fig. 2 (a) CV curves of Ti₃C₂T_x/ANF electrode at different scan rates, (b) CV curves of ht-Ti₃C₂T_x/ANF electrode at different scan rates, (c) comparison of CV curves of the two electrodes at a scan rate of 500 mV/s, (d) mass specific capacity of Ti₃C₂T_x/ANF and (e) ht-Ti₃C₂T_x/ANF electrodes at different scan rates, and (f) comparison of GCD curves at a current density of 10 A/g, (g) GCD curves of Ti₃C₂T_x/ANF and (h) ht-Ti₃C₂T_x/ANF electrodes at different current densities, and (i) comparison of mass specific capacitance at high current densities

电池行为为主^[21]。如图3(c)所示,对ht-Ti₃C₂T_x/ANF电极进行了*b*值与动力学分析,在2~500 mV/s扫描速率范围内,ht-Ti₃C₂T_x/ANF的*b*值为0.90,明显高于Ti₃C₂T_x/ANF的0.66,表明水热处理提高了以表面控制为主的赝电容贡献率。为定量评估电化学活性比表面积(ECSA),在0.15~0.3 V的非法拉第区间内对两种电极进行CV测试,并通过拟合不同扫描速率下的电流计算双电层电容(*C_{dl}*)。如图3(g)~(i)所示,ht-Ti₃C₂T_x/ANF在10~50 mV/s扫描速率下表现出更接近理想矩形的CV曲线及更大的积分面积。由非法拉第电流拟合得到[图3(i)]

ht-Ti₃C₂T_x/ANF的*C_{dl}*为44.7 mF/cm²,明显高于Ti₃C₂T_x/ANF的23.5 mF/cm²,表明水热处理有效增大了电极的ECSA,提供了更多电化学活性位点。这一结果进一步得到了电化学阻抗谱数据的支持。如图3(d)、(e)所示,ht-Ti₃C₂T_x/ANF在相同3 mol/L H₂SO₄溶液体系中相比Ti₃C₂T_x/ANF具有更低的电荷转移电阻*R_{ct}*,再度验证了水热处理有效增大了电极的ECSA。低频区水热处理后电极*Z'*- $\omega^{-1/2}$ 拟合斜率由0.28降至0.12,指示其离子扩散与电荷传动力学显著加快^[22]。此外,如图3(f)所示,ht-Ti₃C₂T_x/ANF的弛豫时间常数 τ 仅为1.5 s,明显低

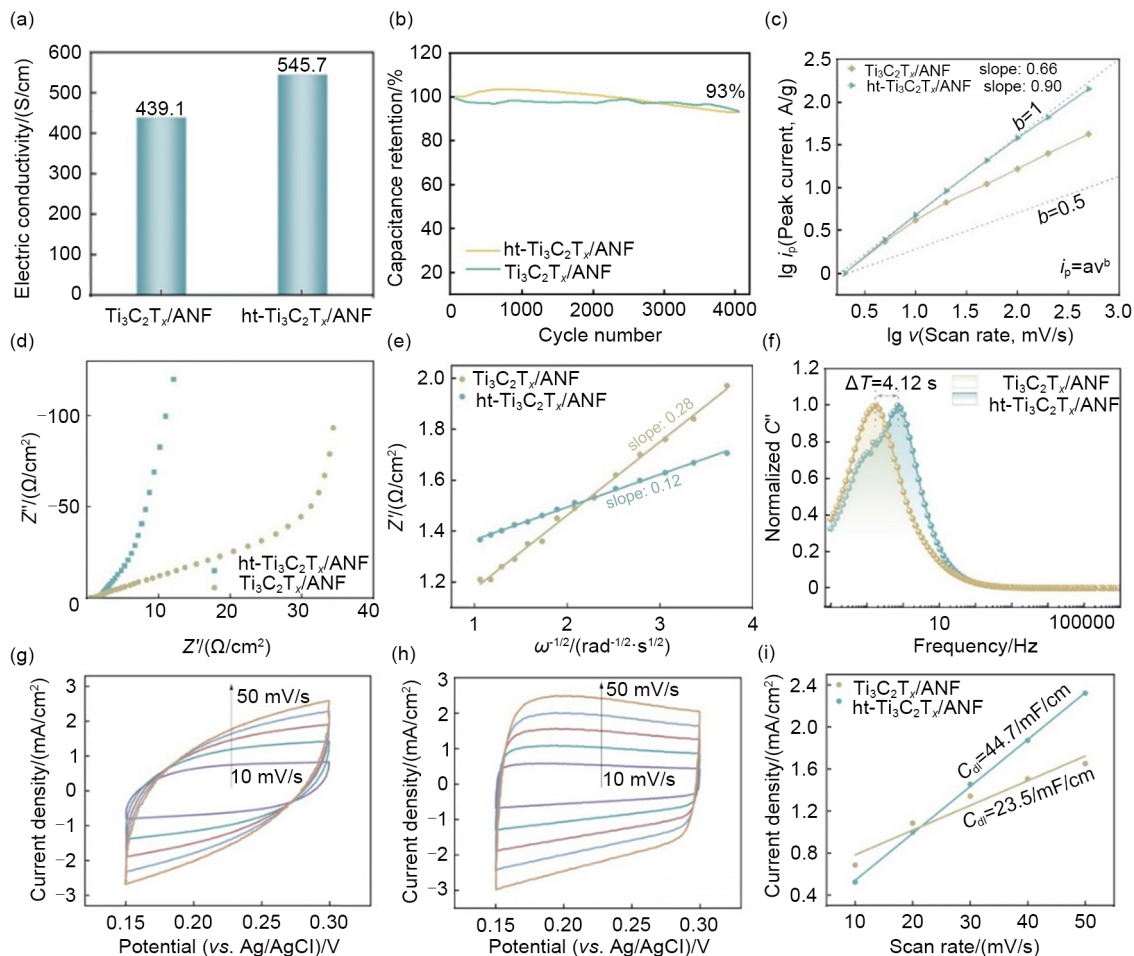


图3 (a) Ti₃C₂T_x/ANF和ht-Ti₃C₂T_x/ANF电极的电导率;(b) Ti₃C₂T_x/ANF和ht-Ti₃C₂T_x/ANF电极在50 mV/s扫描速率下的长循环容量保持率;(c) Ti₃C₂T_x/ANF和ht-Ti₃C₂T_x/ANF电极的*b*值;(d) Ti₃C₂T_x/ANF和ht-Ti₃C₂T_x/ANF电极的电化学阻抗谱;(e) *Z'*与 $\omega^{-1/2}$ 之间的线性关系;(f) 充放电过程中两电极的弛豫时间分布;Ti₃C₂T_x/ANF电极(g)和ht-Ti₃C₂T_x/ANF电极(h)在0.15~0.3 V之间的不同扫描速率CV曲线;(i) 扫描速率和电流密度的线性关系

Fig. 3 (a) Conductivity of Ti₃C₂T_x/ANF and ht-Ti₃C₂T_x/ANF electrodes, (b) long cycle capacity retention of Ti₃C₂T_x/ANF and ht-Ti₃C₂T_x/ANF electrode at a scan rate of 50 mV/s, (c) the *b*-values of Ti₃C₂T_x/ANF and ht-Ti₃C₂T_x/ANF electrodes, (d) electrochemical impedance spectroscopy of Ti₃C₂T_x/ANF and ht-Ti₃C₂T_x/ANF electrodes, (e) the linear relationship between *Z'* and $\omega^{-1/2}$, (f) relaxation time distribution of two electrodes during charging and discharging process, CV curves of Ti₃C₂T_x/ANF electrode (g) and ht-Ti₃C₂T_x/ANF electrode (h) at different scan rates between 0.15—0.3 V, (i) linear relationship between scan rate and current density

于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 的5.62 s, 进一步证实其优异的表面电荷转移能力^[23]。上述动力学提升主要归因于水热诱导的层间距调控, 以及ANF对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层重堆叠的有效抑制, 二者协同作用缩短了离子扩散路径并暴露了更多活性位点, 与先前的SEM图像分析结果一致^[24]。

如图4(a)~(f)所示, 进一步研究了 $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 电极在不同扫描速率(2 mV/s、5 mV/s、10 mV/s、20 mV/s及50 mV/s)下的电容贡献率。结果表明, $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 的表面电容贡献率随着扫描速率由2 mV/s时的86.7%提升至50 mV/s时的96.8%, 该变化与先前测定的 b 值结论一致, 证实其为表面控制为主的快速储能机制^[25-26]。该行为可归因于水热诱导的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 表面官能团调控及其与

ANF之间增强的界面耦合, 二者协同作用提升了高效活性位点的暴露率, 从而显著改善了电极高倍率储能性能。此外, 为了了解 $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 薄膜在实际器件中的应用情况, 以 $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 薄膜和商业活化活性炭(AC)分别为负极和正极组装成非对称储能器件 $\text{AC}//\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$, 并对其在3 mol/L H_2SO_4 溶液体系中进行电化学性能测试。CV和GCD测试结果表明, 该储能器件可在1.4 V的电压窗口下稳定工作[图4(g)、(i)]。如图4(h)所示, 在1 mV/s时, 器件的比电容为310.5 F/g, 即使在30 mV/s下仍保持在131.6 F/g, 容量保持率达42.4%。经测算, 该器件在2 A/g下展现出49.4 Wh/kg的高能量密度, 在8 A/g时仍保持在14.5 Wh/kg。

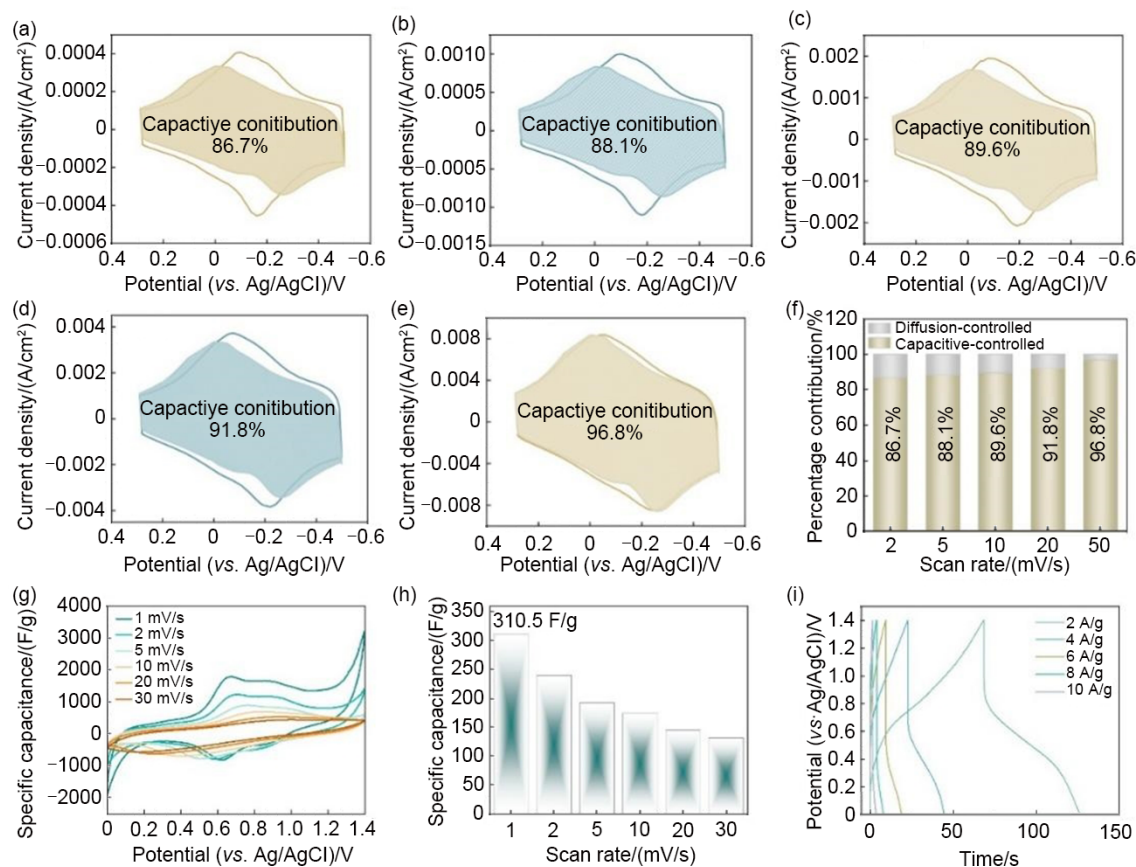


图4 $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 电极在2 mV/s (a)、5 mV/s (b)、10 mV/s (c)、20 mV/s (d)和50 mV/s (e)扫描速率下的电容贡献拟合结果及电容贡献柱状图(f); (g) $\text{AC}//\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 在二电极体系下在不同扫描速率下的CV曲线; (h)不同扫描速率下的质量比电容和(i)不同电流密度下的GCD曲线

Fig. 4 Capacitance contribution fitting results of $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ electrode at (a) 2 mV/s, (b) 5 mV/s, (c) 10 mV/s, (d) 20 mV/s, (e) 50 mV/s scan rates, and (f) capacitance contribution bar graph, (g) CV curves of the $\text{AC}//\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ device under different sweep speeds, (h) the corresponding specific capacitances, and (i) GCD curves under different current densities

2.3 力学性能和热伪装性能

为实现该材料在需要红外隐身或者抑制发热的电子设备中应用,在明确其储能性能的基础上,进一步研究了其红外热伪装能力及力学性能,以验证其在红外特征调控与复杂服役条件下的强适用性储能潜力。为此,对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 与 $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 薄膜的力学性能进行了系统表征。如图 5(a)所示,尽管经历了 160°C 水热处理, $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 薄膜仍表现出更优的延展性,在 3% 应变下保持 42.7 MPa 的应力;相比之下, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 薄膜虽在较低应变 (1.48%) 下应力达到 75.8 MPa,但变形能力有限,难以满足柔性器件需求。如图 5(b)所示, $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 的抗拉强度为 46 MPa,韧性达 0.64 MJ/m^3 ,在保持较高强度的同时显著改善了韧性,实现了强度与韧性的同步提升。

进一步研究了薄膜的红外隐身性能。如图 5(c)所示,在 $6\sim 14 \mu\text{m}$ 红外窗口内, $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 薄膜的平均发射率降低至约 13%,明显优于未处理的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 薄膜,展现出更强的红外热伪装能力。为评估其在实际热源条件下的隐身效果,将薄膜覆盖于 200°C 加热台表面后,如图 5(d)所示,其表面辐射温度可稳定维持在 $85\sim 98^\circ\text{C}$ 内,且有效持续时间超过 120 min,表明其具有优异的红外热伪装稳定性。此外,如图 5(e)所示,在约 -10°C 、 50°C 及 200°C 的温度条件下, $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 薄膜均能有效屏蔽目标红外辐射,展现出良好的宽温域红外隐身稳定性。得益于该材料良好的红外隐身性能、力学和储能性能,其有望在军用领域中,在减少红外暴露的同时为通信、探测及无人平台等提供瞬时大功率支撑;在民用领域,有望在改善电子设备运行过热问题的同时实现快速充放电。

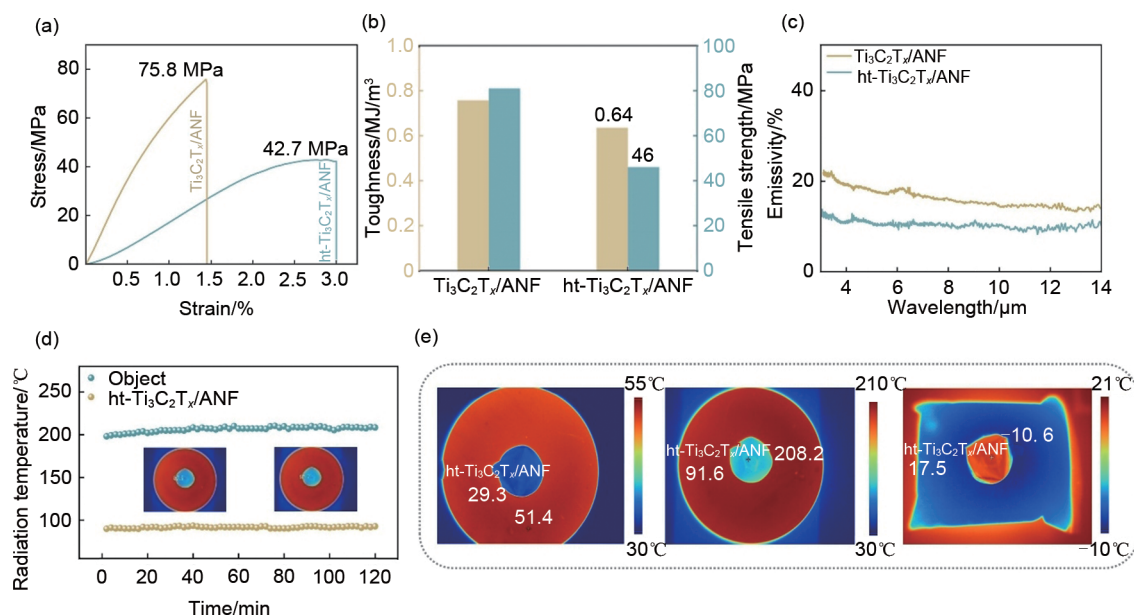


图 5 (a) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 和 $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 复合薄膜的应力-应变曲线; (b) 两种薄膜的抗拉强度和断裂韧性数值; (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 和 $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 复合薄膜的红外发射率对比; (d) $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 的红外热伪装长循环图; (e) $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 在超低温、常温和高温下的热成像图

Fig. 5 (a) Stress strain curves of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ and $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ composite films, (b) tensile strength and fracture toughness values of two films, (c) comparison of infrared emissivity between $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ and $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ composite films, (d) infrared long cycle diagram of $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$, (e) thermal images of $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ under ultra-low, room and high temperatures

3 结论

本工作提出了一种水热诱导表面调控与芳纶纳米纤维界面协同强化的策略,构建了兼具超高倍率性能与优良结构韧性的复合薄膜。研究表明,水热处理后的 $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 复合薄膜在保持

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 本征结构稳定性的同时,诱导了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层间水分子及部分 $-\text{F}$ 官能团脱除,同时 ANF 作为纳米填充剂进入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层之间,通过增强界面相互作用有效抑制了纳米片重新堆叠,从而协同改善了复合薄膜的层状结构有序性与界面微环境。基于以上结构优势, $\text{ht-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ANF}$ 电极在 500 mV/s 扫描速

率下的容量仍可达 246.1 F/g, 保持率为 60.3%, 且导电性由 439.1 S/cm 提升至 545.7 S/cm。此外, 该复合薄膜兼具优异的力学性能 (韧性达 0.64 MJ/m³) 与红外热伪装能力 (在 6~14 μm 波段平均发射率降至约 13%), 展现该复合薄膜在特殊使役场景下具有巨大的应用潜力。本工作提出的表界面协同调控策略为构筑兼具优异电化学性能与多场景适应性的 Ti₃C₂T_x 基柔性电极材料提供了新的思路。

参考文献

- [1] CAO Z Q, FU J M, WU M Z, et al. Synchronously manipulating Zn²⁺ transfer and hydrogen/oxygen evolution kinetics in MXene host electrodes toward symmetric Zn-ions micro-supercapacitor with enhanced areal energy density[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 40: 10-21. DOI:10.1016/j.ensm.2021.04.047.
- [2] LUKATSKAYA M R, BAK S M, YU X Q, et al. Probing the mechanism of high capacitance in 2D titanium carbide using *in situ* X-ray absorption spectroscopy[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(15): 1500589. DOI:10.1002/aenm.201500589.
- [3] LUKATSKAYA M R, KOTA S, LIN Z F, et al. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides[J]. *Nature Energy*, 2017, 2: 17105. DOI:10.1038/nenergy.2017.105.
- [4] ZHENG S H, ZHANG C F, ZHOU F, et al. Ionic liquid pre-intercalated MXene films for ionogel-based flexible micro-supercapacitors with high volumetric energy density[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(16): 9478-9485.
- [5] LI K, WANG X H, LI S, et al. An ultrafast conducting Polymer@MXene positive electrode with high volumetric capacitance for advanced asymmetric supercapacitors[J]. *Small*, 2020, 16(4): 1906851. DOI:10.1002/sml.201906851.
- [6] WU Y D, FU J M, HE N N, et al. Surface terminals reconstruction: The way to widen the output voltage of MXene-based aqueous symmetrical micro-supercapacitors[J]. *Nano Research*, 2023, 16(5): 6780-6788. DOI:10.1007/s12274-022-5262-x.
- [7] SARYCHEVA A, GOGOTSI Y. Raman spectroscopy analysis of the structure and surface chemistry of Ti₃C₂T_x MXene[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(8): 3480-3488.
- [8] JIN L Y, CAO W J, WANG P, et al. Interconnected MXene/graphene network constructed by soft template for multi-performance improvement of polymer composites[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 133. DOI: 10.1007/s40820-022-00877-7.
- [9] HAN F, LUO S J, XIE L Y, et al. Boosting the yield of MXene 2D sheets *via* a facile hydrothermal-assisted intercalation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(8): 8443-8452.
- [10] WANG C D, SHOU H W, CHEN S M, et al. Mxene synthesis: HCl-based hydrothermal etching strategy toward fluoride-free MXenes (adv. mater. 27/2021)[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(27): 2170209. DOI:10.1002/adma.202170209.
- [11] TIAN Y P, QUE B W, LUO Y Y, et al. Amino-rich surface-modified MXene as anode for hybrid aqueous proton supercapacitors with superior volumetric capacity[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 495: 229790. DOI:10.1016/j.jpowsour.2021.229790.
- [12] XIE Y Y, CHEN G L, TANG Y, et al. Unraveling the ionic storage mechanism of flexible nitrogen-doped MXene films for high-performance aqueous hybrid supercapacitors[J]. *Small*, 2024, 20(51): 2405817. DOI:10.1002/sml.202405817.
- [13] SHANG T X, LIN Z F, QI C S, et al. 3D macroscopic architectures from self-assembled MXene hydrogels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(33): 1903960. DOI:10.1002/adfm.201903960.
- [14] WANG J H, JIANG D G, ZHANG Y, et al. High-strength nacre-like composite films based on pre-polymerised polydopamine and polyethyleneimine cross-linked MXene layers *via* multi-bonding interactions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 653: 229-237. DOI:10.1016/j.jcis.2023.09.074.
- [15] MIRTALEB A, SCEKIC M, WANG R G. Synergistic SnSe₂@Ti₃C₂T_x MXene heterostructured separator for highly efficient polysulfide adsorption, catalytic redox acceleration, and enhanced electrochemical stability in advanced lithium-sulfur batteries[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2026, 9(2): e70173. DOI: 10.1002/eem.2.70173.
- [16] FU X P, LIANG M X, NING Y T, et al. Ultrafast, targeting fluorine-capture electrochemical nanosystem assembled with polyemeraldine salt-modulated Ti₃C₂T_x MXene[J]. *Nano Letters*, 2025, 25(13): 5210-5219.
- [17] ZHU R J, LIU X, LU H L, et al. Solid-state N-type ionic thermoelectric based on polyanions enabled by water state regulation *via* MXenes[J]. *Advanced Materials*, 2026, 38(11): e17406. DOI:10.1002/adma.202517406.
- [18] LUO Y J, QUE W X, TANG Y, et al. Regulating functional groups enhances the performance of flexible microporous MXene/bacterial cellulose electrodes in supercapacitors[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(18): 11675-11687.
- [19] HASAN M Z, LUO L, XU C H, et al. Sustainable MXene-based wearable sensor reinforced with microcrystalline cellulose for human motion monitoring in subzero environments with integrated machine learning[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2026, 377: 124872. DOI:10.1016/j.carbpol.2025.124872.
- [20] BONILLA Á, GENTILE A, FERRARA C, et al. Dual role of Ti₃C₂T_x MXene in Li-S batteries: Cathode additive and separator modifier for enhanced performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025: e19742. DOI:10.1002/adfm.202519742.
- [21] SINHA R, KIRAN P S, KUMAR K V, et al. MXene/Biomass-derived activated carbon composite for supercapacitor applications[J]. *Carbon*, 2025, 236: 120101. DOI:10.1016/j.carbon.2025.120101.
- [22] ZHAO M Q, REN C E, LING Z, et al. Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(2): 339-345. DOI: 10.1002/adma.201404140.
- [23] KURRA N, AHMED B, GOGOTSI Y, et al. MXene-on-paper coplanar microsupercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*,

- 2016, 6(24): 1601372. DOI:10.1002/aenm.201601372.
- [24] VERMA S, PADHA B, YOUNG S J, et al. 3D MXenes for supercapacitors: Current status, opportunities and challenges[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2023, 72: 100425. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2023.100425.
- [25] AMIRI A, CHEN Y J, BEE TENG C, et al. Porous nitrogen-doped MXene-based electrodes for capacitive deionization[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 731-739. DOI: 10.1016/j.ensm.2019.09.013.
- [26] GÜNGÖR A, NAMVARI M, BEN AYED A, et al. Electrochemical and defect characterization of APTES-functionalized $Ti_3C_2T_x$ MXene for supercapacitor devices[J]. *Small*, 2025, e05698. DOI: 10.1002/sml.202505698.
- [27] CHAVHAN M P, KRYEZIU A, GANGULY S, et al. Monolithic metal-based/porous carbon nanocomposites made from dissolved cellulose for use in electrochemical capacitor[J]. *Green Carbon*, 2024, 2(1): 109-117. DOI: 10.1016/j.greenca.2024.01.001.
- [28] HALEEM A, ULLAH M, KIRAN L, et al. Recent advancements and assessments in MXene-based composites stability for efficient solar-heating water evaporation: A systematic and comprehensive review[J]. *Green Carbon*, 2025, 3(3): 282-300. DOI:10.1016/j.greenca.2025.01.001.
- [29] 尚蒙娅, 郑露寒, 高慧星, 等. MXene/硬脂酸定型相变复合材料的太阳能光热储能性能[J]. *储能科学与技术*, 2026, 15(2): 374-381.
- SHANG M Y, ZHENG L H, GAO H X, et al. Solar photothermal energy storage performance of MXene/stearic acid shape-stabilized composite phase change materials[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2026, 15(2): 374-381.
- [30] 王宇作, 卢颖莉, 邓苗, 等. 超级电容器自放电的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(7): 2114-2125.
- WANG Y Z, LU Y L, DENG M, et al. Research progress of self-discharge in supercapacitors[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(7): 2114-2125.
- [31] 郭铁柱, 周迪, 张传芳. MXenes胶体氧化的调控策略及其对超级电容器性能的影响[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(4): 1165-1174. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0480.
- GUO T Z, ZHOU D, ZHANG C F. Strategies for improving MXene colloidal stability and impact on their supercapacitor performance [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(4): 1165-1174. DOI:10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0480.
- [32] 邢甫旭, 覃琪, 王龙康, 等. 赝电容超级电容器的理论模拟研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(8): 3004-3018.
- XING F X, QIN Q, WANG L K, et al. Recent advances in theoretical and computational simulations of pseudocapacitors[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(8): 3004-3018.