

多维协同MXene/CNT/NiCoS复合电极的制备及其柔性超电性能研究

闫丽茹, 范宴齐, 刘洋, 孙士帅

天津理工大学理学院, 天津市量子光学与智能光子学重点实验室, 天津

收稿日期: 2026年2月28日; 录用日期: 2026年3月24日; 发布日期: 2026年4月7日

摘要

本研究构建了一种MXene/CNT/NiCoS多维协同复合电极材料。通过真空抽滤将一维碳纳米管(CNT)插入二维MXene层间形成导电网络, 再经水热法在复合结构中生长NiCoS纳米块, 充分发挥MXene的柔性基底、CNT的导电桥梁与NiCoS的赝电容活性三重优势。所制图案化柔性超级电容器在 0.5 mA/cm^2 电流密度下面积比电容达 270.71 mF/cm^2 , 在 4.6 mW/cm^2 功率密度下能量密度为 $156.2 \text{ } \mu\text{Wh/cm}^2$ 。器件表现出优异的机械柔性: 180° 弯曲电容保持率96%, 5000次循环后保持率88.5%, 连续弯折2000次后仍保持84%, 展现了在便携式柔性储能领域的应用潜力。

关键词

超级电容器, 复合材料, 碳纳米管

Preparation of Multi-Dimensional Synergistic MXene/CNT/NiCoS Composite Electrode and Investigation on Its Flexible Supercapacitor Performance

Liru Yan, Yanqi Fan, Yang Liu, Shishuai Sun

Tianjin Key Laboratory of Quantum Optics and Intelligent Photonics, School of Science, Tianjin University of Technology, Tianjin

Received: February 28, 2026; accepted: March 24, 2026; published: April 7, 2026

文章引用: 闫丽茹, 范宴齐, 刘洋, 孙士帅. 多维协同 MXene/CNT/NiCoS 复合电极的制备及其柔性超电性能研究[J]. 材料科学, 2026, 16(4): 35-44. DOI: 10.12677/ms.2026.164070

Abstract

In this study, a multi-dimensional synergistic MXene/CNT/NiCoS composite electrode material was constructed. One-dimensional carbon nanotubes (CNTs) were inserted into the interlayers of two-dimensional MXene via vacuum filtration to form a conductive network. NiCoS nano-blocks were then grown in the composite structure through a hydrothermal process, which fully exploits the triple advantages of MXene as a flexible substrate, CNT as a conductive bridge, and NiCoS as a pseudocapacitive active material. The as-prepared patterned flexible supercapacitor achieves an areal capacitance of 270.71 mF/cm² at a current density of 0.5 mA/cm² and an energy density of 156.2 μWh/cm² at a power density of 4.6 mW/cm². The device exhibits outstanding mechanical flexibility: 96% capacitance retention after 180° bending, 88.5% retention after 5000 cycles, and 84% retention even after 2000 consecutive bending cycles, demonstrating its promising application potential in portable flexible energy storage.

Keywords

Supercapacitor, Composite Material, Carbon Nanotube

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

近年来, 将不同维度纳米材料进行复合以突破单一材料的性能局限, 已成为超级电容器电极材料领域的研究热点。在众多复合体系中, 碳纳米管(CNT)因其良好的柔性和优异的导电性, 在超级电容器领域的应用已趋于成熟, 常被用作理想的柔性导电填料[1] [2]。将 CNT 引入 MXene 基体制备的 MXene/CNT 气凝胶电极比表面积高达 301 m²/g, 在 0.04 mA/cm² 电流密度下展现出 746.68 mF/cm² 的面积比电容, 充分说明 CNT 的插入可有效防止 MXene 片层堆叠, 提升电极结构的开放性和离子可及性[3]。在赝电容活性材料的选择上, 三元金属硫化物 NiCoS 相较于二元硫化物表现出更优的电化学活性, 其丰富的氧化还原反应位点和较高的理论电容值使其成为提升电极能量密度的理想选择。研究表明通过在 Cu 纳米网络中电沉积 NiCoS, 所制 Cu@NiCoS 电极在功率密度为 10 μW/cm² 时实现了 0.48 μWh/cm² 的能量密度, 验证了 NiCoS 在纳米结构间隙中便捷生长并提升整体电化学性能的可行性[4]。

基于上述研究基础, 本工作设计了一种多维协同的电极材料体系: 以二维 MXene 为基底, 引入一维碳纳米管作为层间支撑与导电桥梁, 并通过水热反应在复合结构中生长 NiCoS 纳米块, 构建出兼具高导电性、大比表面积和丰富电化学活性位点的图案化柔性电极。具体采用两步法制备多维复合电极材料, 首先通过真空抽滤将多壁碳纳米管均匀插入手风琴状 MXene 的纳米片层之间形成三维导电网络骨架, 随后以水热法在 MXene/CNT 复合结构的层间及表面原位生长 NiCoS 纳米块, 最终获得 MXene/CNT/NiCoS 三元复合电极。该设计充分发挥了各维度的结构优势: MXene 提供柔性基底和赝电容贡献, CNT 构建导电网络并扩大层间距, NiCoS 纳米块则提供丰富的法拉第反应位点。电化学测试结果表明, 所制备的图案化柔性超级电容器在 0.5 mA/cm² 电流密度下面积比电容达到 270.71 mF/cm², 在 4.6 mW/cm² 功率密度下器件能量密度可达 156.2 μWh/cm²; 值得关注的是该器件展现出优异的机械柔性, 180°弯曲状态下电容保持率达 96%, 5000 次充放电循环后电容保持率为 88.5%, 即使在 180°极端弯曲条件下连续弯折 2000 次

电容仍能保持初始值的 84%，这一优异的柔性和循环稳定性表明多维复合结构有效缓解了电极在机械变形过程中的结构损伤，保障了长期使用可靠性。本研究构建的 MXene/CNT/NiCoS 多维复合电极材料通过多组分协同实现了电化学性能与机械柔性的同步提升，展现出作为下一代便携式柔性储能器件电极材料的良好应用前景。

2. 实验部分

2.1. 材料的制备

在材料配比优化实验中，将商业化 MXene 与多壁碳纳米管分别按质量比 1:2、1:1 和 2:1 分散于 30 mL 去离子水中，通过真空抽滤获得复合滤渣。通过实验筛选出最佳 MXene-CNT 复合粉末后，进一步通过水热法生长 NiCoS 纳米结构。按 NiCoS 化学计量比分别称取 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ，溶解于乙二醇与去离子水体积比 1:1 的混合溶剂中，控制 Ni^{2+} 浓度为 0.02 mol/L。将之前制备的最优化比例 MXene-CNT 粉末加入上述溶液，超声分散 2 小时使其均匀悬浮。随后将混合体系转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中，密封后置于鼓风干燥箱，在 120°C 下反应 6 小时。自然冷却至室温后，依次用去离子水和乙醇洗涤产物，经真空抽滤收集固体，再于 60°C 真空干燥 12 小时，获得 MXene/CNT/NiCoS 复合粉末。将上述制备的活性材料与导电炭黑按质量比 10:1 置于研钵中充分研磨混合，随后倒入 1~2 mL 松油醇中持续搅拌 30 分钟，得到均匀分散的液体 A；另取聚氨酯作为粘结剂，与松油醇以体积比 1:5 混合，在 40°C 加热条件下搅拌 15 分钟，冷却至室温形成粘稠液体 B；最后在搅拌状态下将液体 B 缓慢滴入液体 A 中，获得活性材料电极浆料，密封静置待用。

2.2. 器件的组装

使用塑封机将光敏干膜(0.025 mm)涂覆在 PET (0.05 mm)基板上。随后，将印有所需图案的透明印刷纸放在干膜上，形成透明的掩膜。将整个带有掩膜的衬底暴露在紫外光下 4 分钟，直到干膜未被遮挡的区域从浅蓝变为深蓝，这意味着未被遮挡的区域的溶解度发生变化，可以使用显影剂去除浅蓝区域，同时保留深蓝区域。由于浅蓝区域由目标图案掩膜形成，将其去除将在 PET 表面形成与目标图案相对应的凹陷区域。在 5 分钟的超声波清洗后，将干膜干燥，然后使用蒸发器在其上沉积薄膜电极。在蒸发银纳米薄膜时，蒸发过程的真空度为 4.0×10^{-3} Pa，蒸发流速为 2.0 Å/s。银纳米薄膜厚度约为 100 nm。在金属膜电极的基础上，使用涂覆辊将 MXene/CNT/NiCoS 浆料涂覆至凹线填满。随后，在 60°C 下真空干燥 1 h 后去除干膜。最后，在互联电极间距区域沉积 PVA-KOH 凝胶电解质，适当干燥以形成隔离层，然后用密封胶密封组成微型柔性超级电容器。其中凝胶电解质的配制过程如下：称取 3 g 聚乙烯醇(PVA)溶于 30 mL 去离子水中，置于 90°C 水浴锅中持续搅拌至 PVA 完全溶解，溶液澄清透明后停止加热，取出冷却至室温。另取 3 g 氢氧化钾(KOH)溶于 10 mL 去离子水中，在搅拌条件下逐滴加入冷却后的 PVA 凝胶中，滴加完毕后继续室温搅拌 1 小时，得到均匀的 PVA/KOH 凝胶电解质，用于组装柔性超级电容器器件。

2.3. 材料的表征

X 射线衍射(XRD, SmartLab 9KW)和 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB250Xi)分别用来分析电极材料晶体结构、表面元素组成及价态信息。材料的形貌通过扫描电子显微镜(SEM, Tescan MIRA LMS)来进行表征。使用本实验方法直接制备的器件的 CV、GCD 和 EIS 在双电极系统中使用电化学工作站(AUTOLAB PGSTAT 302N)进行测试。此外，使用 LAND 电池测试系统(LAND Electronics, Wuhan)对器件的循环稳定性进行测试。用流变仪测量了浆料的流变学特性，通过静态柔性测试，将柔性超级电容器器件以一定弯曲角度进行弯曲，测量其容量保持率，以衡量器件在保持弯曲应力的情况下性能损耗情况。

之后通过动态柔性测试，将器件反复弯曲至一定角度并测量其容量保持率，以模拟器件在穿戴时不断进行柔性变形后性能的损耗情况。

3. 结构与讨论

复合材料的形貌通过 SEM 表示，首先对 MXene-CNT 前驱体粉末进行表征。如图 1(a), 图 1(b)所示, MWCNT 形貌与 MXene 形貌均为标准的管线状与手风琴状。将二者按比例进行真空抽滤后, 在 MXene:CNT 为 1:2 时, CNT 为多数, 此时 CNT 不会插入 MXene 层中, 而是会将其包裹, 挤压 MXene 层使其无法张开(图 1(c)、图 1(d)), 这显然会影响材料整体电子传输效率[3]; 在 MXene:CNT 为 1:1 时, MXene 与 CNT 两者含量相当, 无法通过抽滤结合到一起, 反而开始各自团聚(图 1(e)、图 1(f)); 在 MXene:CNT 为 2:1 时, MXene 占多数, 此时 CNT 可以按照实验预期悬挂在 MXene 外壁上以及进入其层间缝隙中, 而且没有完全遮蔽 MXene, 可以增大整体材料比表面积以提升电化学性能[5]。最终, 本实验 MXene-CNT 前驱体中 MXene:CNT 比例确定为 2:1。从力学与传输机理来看, 2:1 的最优配比下, CNT 未过量包裹也未团聚, 恰好以单根或束状嵌入 MXene 层间, 既能撑开片层扩大离子传输通道, 又能在电极受弯曲应力时, 利用 CNT 自身高抗拉强度抵消部分形变作用力, 防止 MXene 片层褶皱、断裂, 同时搭建起高效电子传导通路, 为后续 NiCoS 负载后的性能提升奠定结构基础。

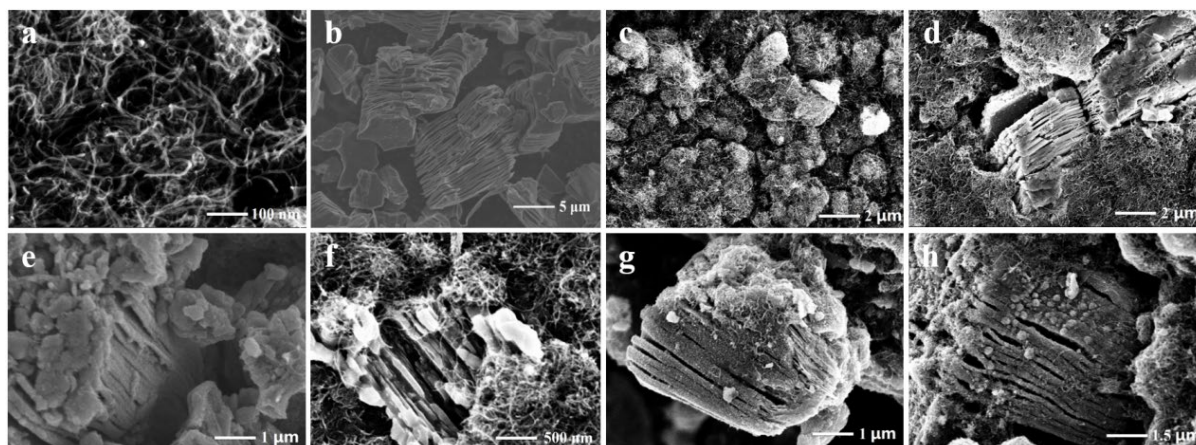


Figure 1. (a) MXene morphology and (b) Morphology of MWCNT, with MXene to CNT ratios of 1:2 (c, d.), 1:1 (e, f.), and 2:1 (g, h.) after vacuum filtration

图 1. (a) MWCNT 形貌与(b) MXene 形貌, MXene 与 CNT 比例分别为 1:2 (c, d.)、1:1 (e, f.)和 2:1 (g, h.)真空抽滤后的形貌图

之后在比例确定为 2:1 的前驱体上水热生长 NiCoS。如图 2(a)~(c)所示 CNT 悬挂在 MXene 外壁上以及进入其层间缝隙中, NiCoS 纳米块则生长在 MXene-CNT 的表面与插层中, 此外, 从图 2(d)中的 Mapping 图可以看出, Ni、Co 和 S 元素分布在复合材料的表面与插层中, 这证实了 MXene/CNT/NiCoS 复合电极材料插层结构的成功制备。

我们使用 XPS 对 MXene-CNT 前驱体粉末和 MXene/MWCNT/NiCoS 复合材料粉末进行了表征, 如图 3(a)所示。Ti₃C₂T_x 的主要峰和 MXene-CNT 前驱体中 MWCNTs 额外的 N 1s 峰表明了 Ti₃C₂T_x 和 MWCNTs 的潜在键合。图 3(b)展示了 MXene 的 C 1s 精细光谱, 位于 288.6、286.4、284.9 和 281.9 eV 的峰可能分别归属于 C-O、C-O、C-C 和 C-Ti 基团。图 3(c)中 MWCNTs 的 C 1s 光谱显示了位于 284.8 eV 处的 C-C 峰和从 -NH₂ 基团导致的 285.7 eV 处的轻微的 C-N 峰信号[6]。对于 MXene-CNT 前驱体, C 1s 光谱(图 3(d))可以拟合成五个潜在的峰, 分别对应于 C=O、C-O、C-C、C-N 和 C-Ti, 进一步证明了 MXene-

CNT 前驱体的成功合成。

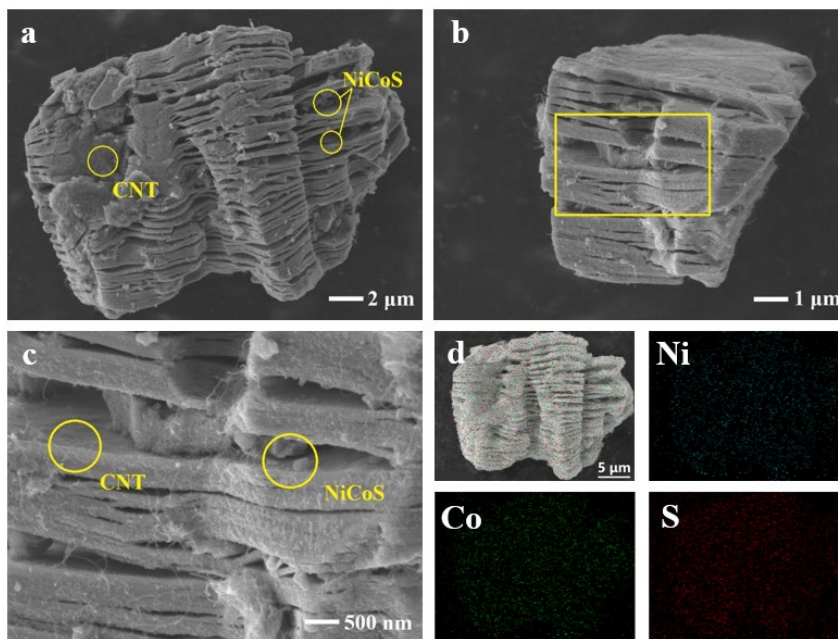


Figure 2. (a) (b) (c) Morphology and enlarged images of MXene/MWCNT/NiCoS powder, and (d) mapping
图 2. (a) (b) (c) MXene/MWCNT/NiCoS 粉末形貌和放大图以及(d) mapping 图

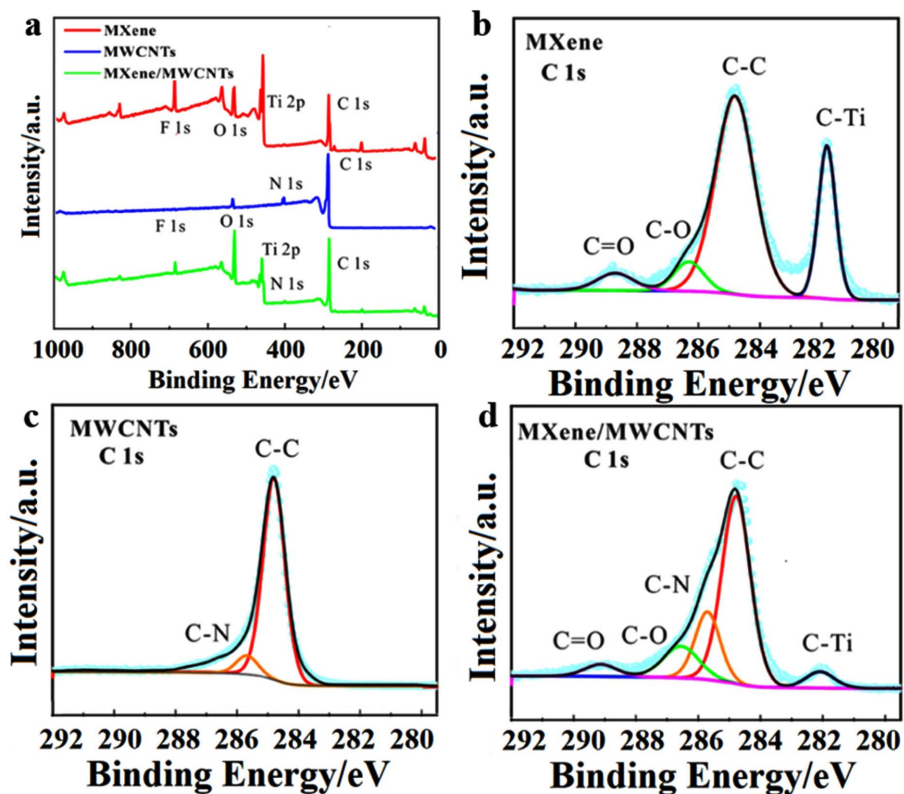


Figure 3. (a) XPS pattern of precursor and (b) MXene XPS diagram, (c) MWCNTs XPS diagram and (d) Precursor XPS diagram
图 3. (a) 前驱体 XPS 图和(b) MXene XPS 图、(c) MWCNTs XPS 图及(d) 前驱体 XPS 图

MXene/MWCNT/NiCoS 复合材料粉末的 XRD 和 XPS 表征则如图 4 所示。在图 4(a)中, NiCoS 表现出 NiCo₂S₄ 相的典型特征, 2θ 分别为 31.3°、38.4°、50.5°和 55.2°, 对应晶面分别为(311), (400), (511)和 (440)。其余 32.3°、57.9°、59.4°、62.2°、66.3°、和 70.9°处的特征峰与 NiCo₂S₄ 相(JCPDF No. 43-1477)一致, 对应于(222)、(531)、(620)、(533)、(711)和(642)晶面[7]。如图 4(b)所示, NiCoS 的 Ni 2p 光谱显示了两个自旋轨道分别位于 875.1 eV 和 857.1 eV 处的双峰, 以及两个分别位于 881 和 862.7 eV 处的卫星峰。双峰表示 Ni²⁺ 的氧化态的存在。如图 4(c)所示, NiCoS 的 Co 2p 光谱显示了两个自旋轨道的双峰, 分别位于 797.9 eV 和 783.3 eV 处, 以及两个卫星峰, 分别位于 802.9 和 783.3 eV 处。双峰表示 Co²⁺ 和 Co³⁺ 的氧化态的存在[8]。NiCoS 的 XPS 分析结果表明了 Ni 和 Co 的不同价态的存在, 可以通过多次氧化还原反应增强电化学性能。如图 4(d)所示, NiCoS 的 S 2p 光谱显示了 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2} 两个峰, 分别位于 161.4 eV 和 162.6 eV 处, 代表了典型的金属 - 硫键[9]。

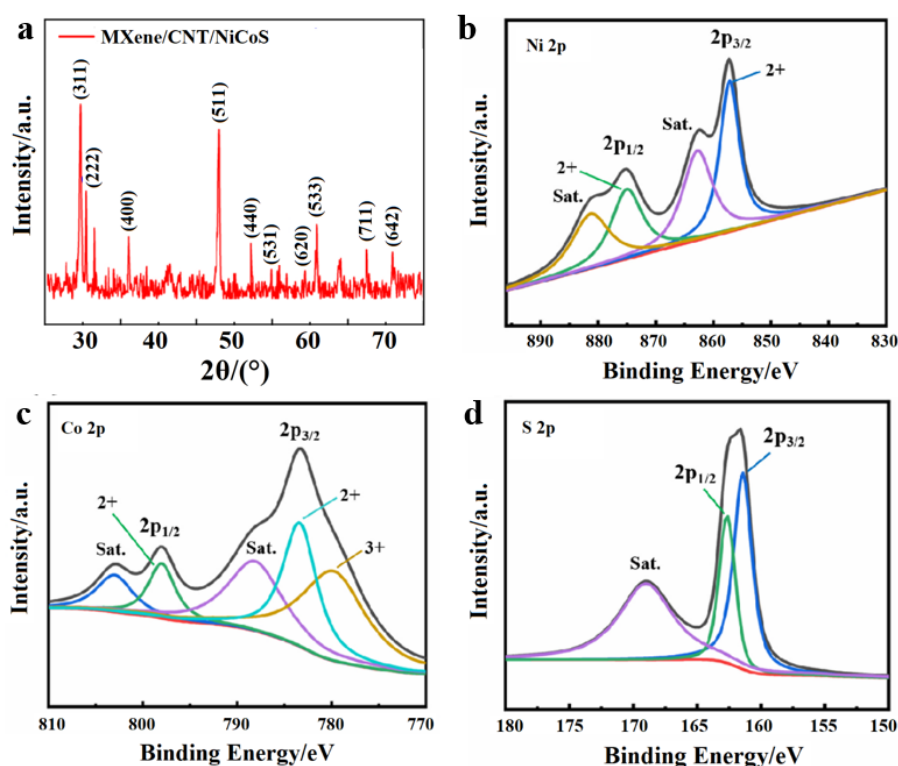


Figure 4. (a) MXene/MWCNT/NiCoS XRD and XPS plots (b) Ni 2p, (c) Co 2p and (d) S 2p
 图 4. (a) MXene/MWCNT/NiCoS XRD 图和 XPS 图 (b) Ni 2p、(c) Co 2p 及 (d) S 2p

本实验用叉指电极为例对制备的前驱体浆料图案化超级电容器器件进行了电化学表征。图 5(a)显示了不同配比条件下前驱体的循环伏安(CV)曲线, 扫描速率从 5 到 100 mV/s, 电压窗口为 0~0.8 V。CV 曲线呈现出典型的电双层电容器(EDLC)准矩形形状, 表明具有良好的电容储能能力和快速的离子扩散速率[10]。图 5(b)显示了该器件的恒流充放电(GCD)曲线, 在 0.5~1.0 mA/cm² 的充放电电流密度下呈现出粗糙的三角形形状。MXene 与 CNT 质量比为 2:1 时面积比电容最大, 在 0.5 mA/cm² 的电流密度下, 比电容为 171.24 mF/cm², 有效的电容面积为 0.48 cm²。由此可证明加入 CNT 对于材料电化学性能有一定贡献。在功率密度为 3.1 mW/cm² 和 5.4 mW/cm² 时, 提供的能量密度分别为 137.2 μWh/cm² 和 31.6 μWh/cm²。对单个器件进行了循环寿命测试, 在 1.0 mA/cm² 的电流密度下, 该器件经过 5000 个循环后保持 88% 的容量保持率(图 5(c))。

将 MXene/MWCNT/NiCoS 材料制成浆料后制成图案化柔性超级电容器器件。图 5(d)显示了不同 Ni²⁺ 浓度条件下 MXene/MWCNT/NiCoS 的循环伏安(CV)曲线, 扫描速率从 5 到 100 mV/s, 电压窗口为 0~0.8 V。CV 曲线呈现出电池型电极材料双电层电容和赝电容混合的形状[11]。图 5(e)是该器件的恒流充放电(GCD)曲线, 在 0.5~1.0 mA/cm² 的充放电电流密度下呈现出三角形形状。Ni²⁺浓度为 0.02 mol/L 时面积比电容最大, 根据公式计算, 在 0.5 mA/cm² 的电流密度下, 比电容为 270.71 mF/cm², 有效的电容面积同样为 0.48 cm²。结果大于前驱体器件面积比电容, 证明 NiCoS 在前驱体层间插入能够提升材料电化学性能[12]。使用公式计算了单个器件的能量密度和功率密度。在功率密度为 4.6 mW/cm² 和 5.6 mW/cm² 时, 提供的能量密度分别为 152.6 μWh/cm² 和 33.7 μWh/cm²。对单个器件进行了循环寿命测试, 在 1.0 mA/cm² 的电流密度下, 该器件经过 5000 个循环后保持 88.5%的容量保持率(图 5(f)), 同时循环过程稳定。

最后本实验对 MXene-CNT 前驱体器件和 MXene/MWCNT/NiCoS 器件的 EIS 进行测试(图 5(h)、图 5(i)), MXene-CNT 前驱体器件的 Rs 为 8.5 Ω, Rct 为 17.4 Ω。MXene/MWCNT/NiCoS 器件的 Rs 为 7.8 Ω, Rct 为 16.8 Ω。这一变化的物理本质可从多维协同结构的角度的深入理解: (1) 导电网络的优化: 一维 MWCNT 穿插于二维 MXene 片层之间, 有效防止了 MXene 的再堆叠, 同时构建了长程连续的电子传输通路, 这是 Rs 降低的主要原因; (2) 界面反应能垒的降低: NiCoS 纳米材料原位生长于 MXene 表面, 形成了紧密的异质结界面, 这种“点-面”接触显著降低了离子嵌入/脱出过程中的电荷转移阻力, 导致 Rct 减小; (3) 离子传输通道的拓展: 多维材料的相互穿插构建了丰富的纳米孔道, 为电解液离子的快速扩散提供了便利, 这与低频区阻抗行为的改善相吻合。实验结果说明 CNT 与 NiCoS 同 MXene 组成插层结构后能对材料转移电子的能力进行一定增强, 从而进一步提高器件的储能能力[13]。

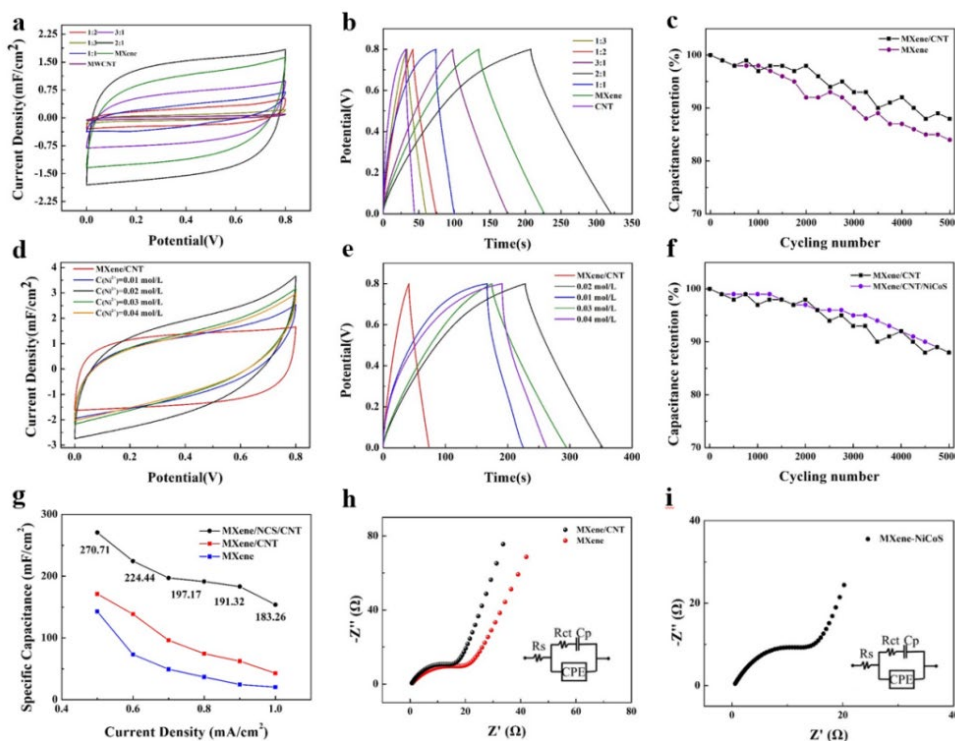


Figure 5. Precursor (a) at different proportions CV and (b) Cyclic stability of GSD and (c) precursor slurries, (d) of MXene/MWCNT/NiCoS at different Ni²⁺ concentrations CV and (e) GSD and (f) Slurry cycling stability, (g) Area specific capacitance comparison chart, and h. Precursor EIS and MXene/MWCNT/NiCoS EIS

图 5. 不同比例下前驱体(a) CV 和(b) GSD、(c) 前驱体浆料循环稳定性, 不同 Ni²⁺浓度下 MXene/MWCNT/NiCoS 的(d) CV 和(e) GSD 及(f) 浆料循环稳定性, (g) 面积比电容对比图和 h.前驱体 EIS 及 MXene/MWCNT/NiCoS 复合材料 EIS

本实验用流变仪测量了 MXene/MWCNT/NiCoS 浆料的流变学特性, 如图 6 所示。图 6(a)显示了 MXene/MWCNT/NiCoS 浆料的表观粘度作为剪切速率的函数。随着剪切速率的降低, 浆液的粘度增加, 表现出剪切变稀的非牛顿流体行为[14]。在 0.04 s^{-1} 的初始剪切速率下, 油墨具有高粘度 ($>10^4 \text{ Pa s}$), 可以打印出精细的图案, 从而防止整个设备短路[15]。图 6(b)进一步显示了振荡频率扫描结果, 其中 G' 和 G'' 都是频率无关的。同时, 可以观察到, 在整个频率范围内, G' (约 $5 \times 10^3 \text{ Pa}$) 高于 G'' (约 $4 \times 10^2 \text{ Pa}$)。这将使得浆料能够在涂布或印刷过程中稳定流动[16]。

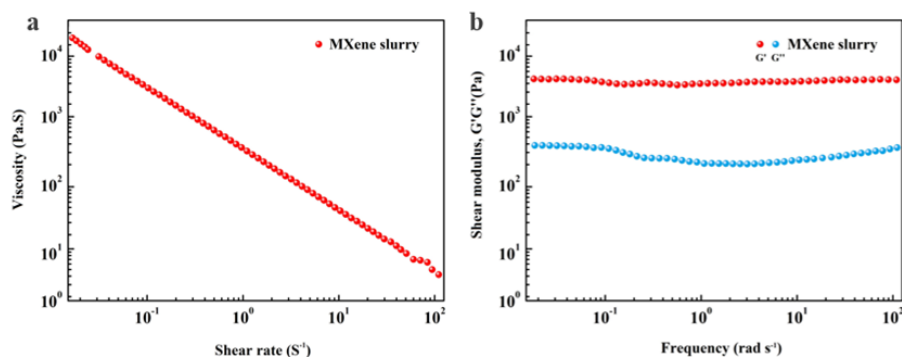


Figure 6. (a) Apparent viscosity of MXene/MWCNT/NiCoS slurry as a function of shear rate (b) The storage modulus (G') and loss modulus (G'') of MXene slurry as functions of frequency

图 6. (a) MXene/MWCNT/NiCoS 浆料的表观粘度随剪切速率变化的图像; (b) MXene 浆料的储存模量(G')和损耗模量(G'')随频率变化的图像

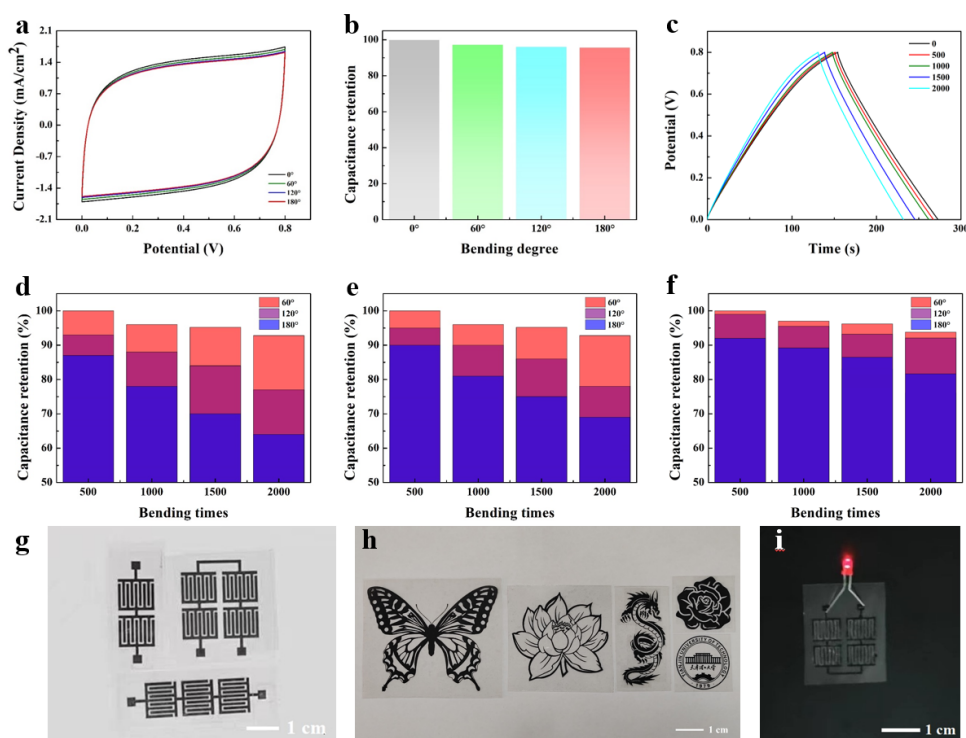


Figure 7. (a) Static flexibility testing of (b) (c) MXene/MWCNT/NiCoS slurry; (d) Dynamic flexibility testing of (e) (f) slurry; (g) devices are used to create circuits; (h) Customized patterns; (i) Lighting up circuits

图 7. (a) (b) (c) MXene/MWCNT/NiCoS 浆料的静态柔性测试; (d) MXene、(e) MXene-CNT 和(f) MXene/MWCNT/NiCoS 浆料的动态柔性测试; (g) 器件制成电路; (h) 定制图案; (i) 点亮图案

为了进一步评估该图案化柔性超级电容器在应用中的柔性和电化学性能,我们将单个器件弯曲到特定角度,并初步对其抗柔性疲劳的电化学性能进行静态测试。如图 7 所示,在 50 mV/s 的扫描速率下从 0°弯曲到 180°后,器件的 CV(图 7(a))和 GCD(图 7(c))曲线没有表现出任何显著变化,在 180°下弯曲较长时间(12 h)后,电容保持率保持在 91%(图 7(b))。这表明由 MXene/MWCNT/NiCoS 形成的插层结构具有一定的抗弯曲能力[17]。之后本实验对同一批次制备的多个比电容基本相同的单个器件进行了动态柔性疲劳电阻测试,以进一步测试器件的柔性。如图 7(f)所示,我们以 60°、120°和 180°的三个典型角度依次将设备弯曲 500、1000、1500 和 2000 次。横向比较,在 2000 次弯曲时 MXene/MWCNT/NiCoS 器件电容保持率在 60°时为 96%,在 120°时为 93%,在 180°时为 84%。明显优于 MXene 器件(图 7(d), 2000 次弯曲至 180°为容量保持率为 65%)和 MXene-CNT 器件(图 7(e), 2000 次弯曲至 180°为容量保持率为 72%)的容量保持率,同时综合图 7(d)~(f)可以看到在加入 NiCoS 之后,容量保持率随弯曲角度以及弯曲次数增加而大幅降低的情况明显有所改善,这表明 MXene/MWCNT/NiCoS 浆料和所得器件可以抵抗一定的内部弯曲作用力[18],从而增强柔性。最后,利用第三章方法依旧能够将复合材料器件制成电路(图 7(g))和各种各样的图案(图 7(h)),并且电路也能点亮以期未来进行与其他器件的链接(图 7(i))。

4. 结论

通过真空抽滤制备 MXene-CNT 前驱体粉末之后通过水热法合成具有插层结构的 MXene/CNT/NiCoS 复合材料粉末。NiCoS 纳米块附着在 CNT 上插入手风琴状 MXene 的层间缝隙中可以增强整体材料的导电能力和比表面积以提升电化学性能,同时这种插层结构也具备一定的抗弯曲能力从而有利于器件的柔性。制成器件后, MXene/CNT/NiCoS 复合材料图案化柔性超级电容器在 0.5 mA/cm² 时具有 270.71 mF/cm² 的比电容。基于本研究中的转印技术制备的柔性微型超级电容器不仅表现出令人满意的电化学性能,而且具有良好的机械弯曲特性。当器件经受 180°弯曲时,比电容保持在 96%,在经过 5000 次循环后保持在 88.5%。即使在连续弯曲 180° 2000 次后,电容保持率仍然为 84%。在 4.6 mW/cm² 的功率密度下,所提供的能量密度为 156.2 μWh/cm²。制备的柔性微型超级电容器单元可以定制图形,为图案化柔性超级电容器的浆料探求提供了一定思路。

基金项目

天津市科学技术普及项目(24KPXMRC00060)资助项目。

参考文献

- [1] Li, L., Hu, C., Liu, W. and Shen, G. (2021) Progress and Perspectives in Designing Flexible Microsupercapacitors. *Micromachines*, **12**, Article 1305. <https://doi.org/10.3390/mi12111305>
- [2] Lu, B., Liu, F., Sun, G., Gao, J., Xu, T., Xiao, Y., *et al.* (2019) Compact Assembly and Programmable Integration of Supercapacitors. *Advanced Materials*, **32**, Article ID: 1907005. <https://doi.org/10.1002/adma.201907005>
- [3] Lyu, S., Chang, H., Zhang, L., Wang, S., Li, S., Lu, Y., *et al.* (2023) High Specific Surface Area MXene/SWCNT/cellulose Nanofiber Aerogel Film as an Electrode for Flexible Supercapacitors. *Composites Part B: Engineering*, **264**, Article ID: 110888. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110888>
- [4] Soram, B.S., Thangjam, I.S., Dai, J.Y., Kshetri, T., Kim, N.H. and Lee, J.H. (2020) Flexible Transparent Supercapacitor with Core-Shell Cu@Ni@NiCoS Nanofibers Network Electrode. *Chemical Engineering Journal*, **395**, Article ID: 125019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125019>
- [5] Bellani, S., Petroni, E., Del Rio Castillo, A.E., Curreli, N., Martín-García, B., Oropesa-Nuñez, R., *et al.* (2019) Scalable Production of Graphene Inks via Wet-Jet Milling Exfoliation for Screen-Printed Micro-Supercapacitors. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1807659. <https://doi.org/10.1002/adfm.201807659>
- [6] Gong, J., Li, J., Yang, J., Zhao, S., Yang, Z., Zhang, K., *et al.* (2018) High-Performance Flexible In-Plane Micro-Supercapacitors Based on Vertically Aligned CuSe@Ni(OH)₂ Hybrid Nanosheet Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*,

- 10, 38341-38349. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b12543>
- [7] Yuan, M., Wang, L., Liu, X., Du, X., Zhang, G., Chang, Y., *et al.* (2023) 3D Printing Quasi-Solid-State Micro-Supercapacitors with Ultrahigh Areal Energy Density Based on High Concentration MXene Sediment. *Chemical Engineering Journal*, **451**, Article ID: 138686. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138686>
- [8] Liu, G., Zheng, L., Sun, Y., Zhang, M. and Xiong, C. (2022) Preparation of Flexible Conductive Composite Electrode Film of PEDOT:PSS/Aramid Nanofibers via Vacuum-Assisted Filtration and Acid Post-Treatment for Efficient Solid-State Supercapacitor. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 22454-22468. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.074>
- [9] Li, T., Li, S., Li, X., Xu, Z., Zhao, J., Shi, Y., *et al.* (2020) A Leaf Vein-Like Hierarchical Silver Grids Transparent Electrode Towards High-Performance Flexible Electrochromic Smart Windows. *Science Bulletin*, **65**, 225-232. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.11.028>
- [10] Baig, M.M., Gul, I.H., Baig, S.M. and Shahzad, F. (2022) 2D MXenes: Synthesis, Properties, and Electrochemical Energy Storage for Supercapacitors—A Review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **904**, Article ID: 115920. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115920>
- [11] Patra, A., Mane, P., Polaki, S.R., Chakraborty, B. and Rout, C.S. (2022) Enhanced Charge Storage Performance of MXene Based All-Solid-State Supercapacitor with Vertical Graphene Arrays as the Current Collector. *Journal of Energy Storage*, **54**, Article ID: 105355. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105355>
- [12] Weng, M., Zhou, J., Ye, Y., Qiu, H., Zhou, P., Luo, Z., *et al.* (2023) Self-Chargeable Supercapacitor Made with MXene-Bacterial Cellulose Nanofiber Composite for Wearable Devices. *Journal of Colloid and Interface Science*, **647**, 277-286. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.05.162>
- [13] Wang, S., Wang, J., Liao, S., Chen, J. and Wei, Q. (2022) Hierarchical Core-Shell Polypyrrole@NiCo Layered Double Hydroxide Arrays Grown on Stainless Steel Yarn with High Flexibility for 1D Symmetric Yarn-Shaped Supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, **926**, Article ID: 166811. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166811>
- [14] Chen, W., Xiao, H., Hou, L., Xu, X., Kong, L., Zhou, X., *et al.* (2023) A Flexible Composite Film Electrode and Supercapacitor Based on Combined Effect between Graphene Oxide and Graphene. *Materials Science and Engineering: B*, **297**, Article ID: 116724. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116724>
- [15] Hu, J., Stein, A. and Bühlmann, P. (2016) Rational Design of All-Solid-State Ion-Selective Electrodes and Reference Electrodes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **76**, 102-114. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.11.004>
- [16] Qiao, Y., Sun, W., Yu, F., Yu, J., Yao, P., Zhu, C., *et al.* (2023) Exploration of High Performance and Highly Flexible Supercapacitor Configuration with MXene/1T-MoS₂ Composite Paper Electrode. *Electrochimica Acta*, **464**, Article ID: 142929. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142929>
- [17] Liu, L., Yang, J., Zhang, H., Ma, J., Zheng, J. and Wang, C. (2023) Recent Advances of Flexible MXene Physical Sensor to Wearable Electronics. *Materials Today Communications*, **35**, Article ID: 106014. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106014>
- [18] Cai, Y., Shen, J., Ge, G., Zhang, Y., Jin, W., Huang, W., *et al.* (2017) Stretchable Ti₃C₂T_x MXene/Carbon Nanotube Composite Based Strain Sensor with Ultrahigh Sensitivity and Tunable Sensing Range. *ACS Nano*, **12**, 56-62. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b06251>