

Od MAX do MXena: razvoj, svojstva i primjena nove grupe 2D materijala

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



G. Ljubek,^{a*} A. Brzić^b i M. Kraljić Roković^{b*}

^a Sveučilište u Zagrebu Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

^b Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Trg Marka Marulića 19, 10 000 Zagreb

Sažetak

Prva struktura MXena, $Ti_3C_2T_x$, dobivena je 2011. godine uklanjanjem aluminijskog sloja iz Ti_3AlC_2 MAX faze. Taj postupak, poznat kao kemijsko jetkanje, otvorio je put daljnjem razvoju i sintezi različitih vrsta MXene materijala. Istraživanja su pokazala da MXeni posjeduju jedinstvenu strukturu od nekoliko atomskih slojeva karbida i nitrida prijelaznih metala što rezultira izvanrednim svojstvima. Karakterizira ih visoka električna provodnost, izvanredna mehanička čvrstoća, hidrofilnost i velika specifična površina. Zbog tih osobina, MXeni su prepoznati kao inovativni materijali u područjima poput pohrane energije, gdje se upotrebljavaju u superkondenzatorima i baterijama te u katalizi, senzorima, zaštiti od elektromagnetskog zračenja, pročišćavanju vode, biomedicini, elektronici, mazivima i sl. Razvijene su različite metode sinteze MXena, a mogućnost funkcionalizacije površine dodatno proširuje njihovu primjenu, čineći ih jednom od najperspektivnijih grupa dvodimenzionalnih materijala. Ovaj pregledni rad pruža detaljan uvid u sintezu, svojstva i primjenu MXena, kao i buduće istraživačke smjerove čime se potvrđuje njihov značaj u razvoju naprednih materijala i inovativnih tehnologija.

Ključne riječi

Dvodimenzionalni materijali, MAX faza, MXene, $Ti_3C_2T_x$

1. Uvod

Razvoj dvodimenzionalnih (2D) materijala započeo je otkrićem grafena i njegovih derivata.¹ Istraživanja koja su pokazala da grafen odlikuju odlična mehanička, električna i toplinska svojstva te dobra kemijska stabilnost i velika teoretska specifična površina, omogućila su njegovu primjenu u brojnim područjima.^{2–5} Time je otvoren put razvoju već postojećih 2D materijala, kao što su metalni dihalogenidi i bor nitrid, i otkriću novih 2D materijala.^{6,7} Mnogi od tih materijala ostali su u granicama akademskog interesa, međutim pojedini su, zbog svojih izvanrednih svojstava, ipak pronašli put prema praktičnim primjenama. Tako su 2D karbidi i nitridi prijelaznih metala, poznati kao MXeni^{**}, postali jedna od najbrže rastućih grupa 2D materijala s velikim potencijalom za primjenu u superkondenzatorima, mikro-superkondenzatorima, baterijama, gorivim i solarnim ćelijama, kompozitnim materijalima, fotokatalizi, biosenzorima, foto detektorima, itd.^{8–13} Općenito, MXeni se sastoje od slojeva karbida/nitrida prijelaznih metala s nasumično raspoređenim funkcijskim skupinama na površini. Prikazuju se kemijskom formulom $M_{n+1}X_nT_x$ ($n = 1–4$), gdje je M prijelazni metal (Ti, Zr, Ta, Nb, V, Mo, itd.), X ugljik i/ili dušik, a T funkcijske skupine koje sadrže F, OH, O i/ili Cl.¹³ MXeni se dobivaju selektivnim uklanjanjem A slojeva iz prekursora koji se naziva MAX faza (kemijske formule $M_{n+1}AX_n$), gdje je A element iz 13 ili 14 skupine

periodnog sustava, npr. Al, Si ili Ga.¹⁴ Nakon uklanjanja A elementa iz MAX faze zaostaju slabo povezani MX slojevi odnosno višeslojni MXeni (engl. *multilayer MXene*, *ml-MXene*), koji se dalje mogu jednostavno odvojiti u delaminirani MXene (engl. *delaminated MXene*, *d-MXene*) i konačno monoslojni MXene (engl. *monolayer MXene*). Prvi MXene, $Ti_3C_2T_x$, dobili su 2011. godine grupa Y. Gogotsi i Barsoum, uklanjanjem Al sloja iz Ti_3AlC_2 MAX faze u fluorovodičnoj kiselini.¹⁵ Nakon toga uslijedile su sinteze različitih struktura poput Ti_2CT_x , V_2CT_x , Nb_2CT_x , $Nb_4C_3T_x$, Mo_2C , itd.,^{13,16–18} a teoretski je predviđeno postojanje više od stotinu MXena (slika 1). Te materijale odlikuje velika električna provodnost ($6000 - 8000 \text{ S cm}^{-1}$), odlična mehanička svojstva, sposobnost interkalacije kationa i hidrofilnost koja osigurava dobru topljivost u vodi. Osim toga struktura MXena omogućuje brz transport iona unutar 2D/3D kanala. 2D kanali se nalaze između slojeva MXena i u njima se ioni kreću usporedno sa slojevima materijala. 3D kanali nastaju modifikacijom slojeva MXena što omogućuje dodatni transport iona kroz slojeve.^{19,20} Dodatno, otvorena je mogućnost funkcionalizacije MXene površine s pojedinačnim (O, Cl, F, S, itd.) ili mješovitim (O/OH/F) funkcijskim skupinama, čime MXeni postaju jedna od najvećih i najraznolikijih grupa 2D materijala.^{21–24}

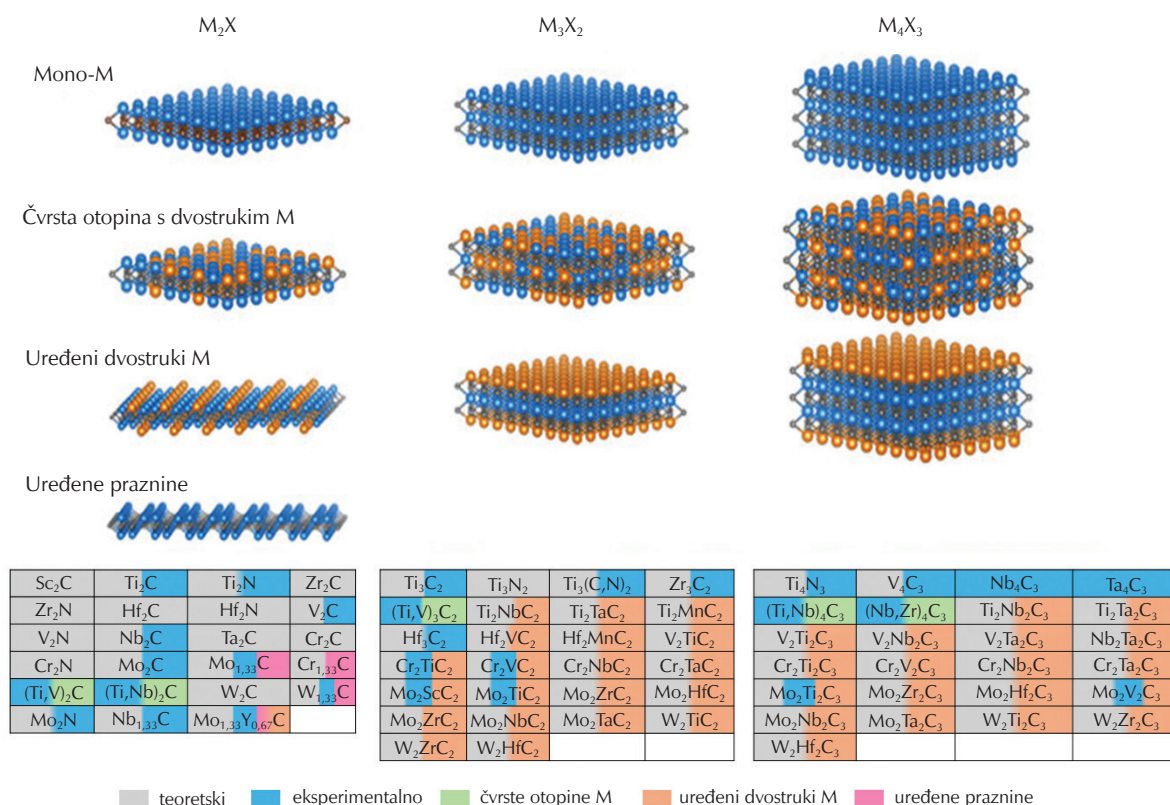
U ovom radu prikazan je kratak pregled sinteze, svojstva i primjene MXene materijala. Opisana je kemijska metoda sinteze MXena iz MAX faze, a razmatrane su i alternativne metode koje imaju cilj poboljšati sigurnost procesa, skratiti njegovo trajanje kao i dobivanje dovoljne količine visokokvalitetnog produkta. Rad dodatno istražuje izvanredna svojstva MXena i njegov potencijal za primjenu u raznim znanstvenim i industrijskim područjima, čime se naglašava svestranost MXena i njegov značajan doprinos razvoju novih tehnologija.

* Autori za dopisivanje:

Dr. sc. Gabrijela Ljubek, e-pošta: gabrijela.ljubek@rgn.unizg.hr

Prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, e-pošta: mkralj@fkit.unizg.hr

** Pojam MXene se ne prevodi na hrvatski jezik već se upotrebljava u izvornom obliku. Razlog tome je što je riječ "MXene" specifičan naziv za određenu grupu materijala koja se pojavila u novoj znanstvenoj literaturi za koju ne postoji standardizirani hrvatski prijevod.



Slika 1 – Kemijska raznolikost svih postojećih MXene sustava, uključujući konvencionalne MXene ($M_{n+1}X_n$ ($n = 1, 2, 3, 4$)), MXene čvrstih otopina s dvostrukim M, MXene s uređenim dvostrukim M izvan ravnine, MXene s uređenim dvostrukim M u ravnini te MXene s uređenim prazninama, slika preuzeta i prilagođena prema ref. 25

Fig. 1 – Chemical diversity of all existing MXene systems, including conventional MXene ($M_{n+1}X_n$ ($n = 1, 2, 3, 4$)), double-M solid solutions MXene, out-of-plane ordered MXene, in-plane ordered double-M MXene, and divacancy ordered MXene systems, image adapted from ref. 25

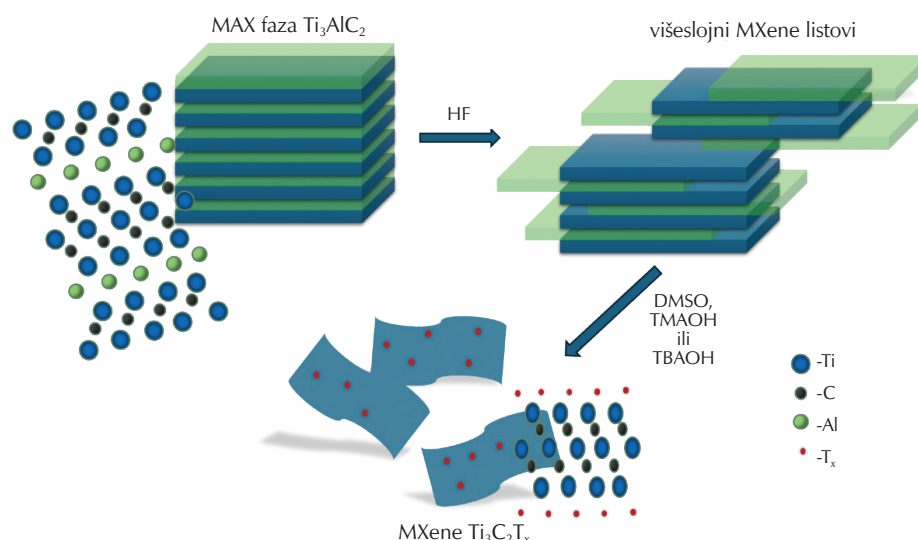
2. Sinteza MXena

MXene je moguće dobiti na različite načine, a odabir metode sinteze bitno će utjecati na njihova fizikalno-kemijska svojstva, što određuje područje daljnje primjene. Općenito, MXeni se mogu dobiti metodom sinteze, gdje se iz složenije strukture dobiva jednostavnija struktura (engl. *top-down method*) ili, ako se kreće od atoma (iona) i/ili molekula, radi se o metodi sinteze gdje se iz jednostavnije strukture dobiva složenija struktura (engl. *bottom-up method*). Zbog velikog broja znanstvenih radova koji se odnose na sintezu MXena, u ovom radu naglasak je stavljen samo na najznačajnije *top-down* metode. *Top-down* metodama MXeni se dobivaju selektivnim uklanjanjem A sloja iz MAX faze. S obzirom na to da je veza između M i A atoma u MAX fazi jaka, direktna mehanička eksfolijacija MX sloja nije moguća.²⁶ Međutim, veza između M i A sloja atoma je metalnog karaktera, i slabija je od ionske i/ili kovalentne veze između M i X atoma.²⁷ Uzimajući u obzir razliku u energiji veza i njihovoj kemijskoj reaktivnosti, moguće je provesti selektivno uklanjanje A sloja bez narušavanja veze M–X.²⁸ Uklanjanje A sloja rezultira eksfolijacijom 2D MX slojeva i njihovom spontanom površinskom modifikacijom različitim skupinama kao što su $-O$, $-F$, $-OH$ ili $-H$ što će ovisiti o uvjetima pri kojima se odvija sinteza.²⁹

2.1. Kemijska sinteza

Kemijska sinteza MXena komercijalno je dostupna metoda koja uključuje: (1) sintezu prekursora odnosno MAX faze, (2) selektivno uklanjanje A sloja iz MAX faze i eksfolijaciju prekursora do slabo povezanih višeslojnih MXene slojeva te (3) delaminaciju višeslojnih MXena do mono- ili nekoliko slojnih MXene listova (slika 2).

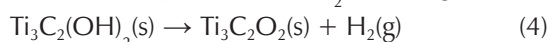
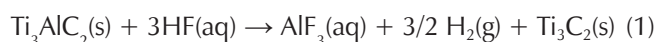
U procesu uklanjanja A sloja iz MAX faze najčešće se primjenjuje fluorovodična kiselina. HF se pokazala kao vrlo učinkovit i selektivan reagens, međutim zbog visoke korozivnosti i zdravstvenih rizika potreban je velik oprez pri sintezi MXena tom metodom. Također, primjena HF u sintezi MXena najčešće rezultira formiranjem višeslojnih MXene (*ml*-MXene) listova s morfologijom u obliku harmonike, zbog razvoja vodika za vrijeme sinteze.³⁰ Dobivene *ml*-MXene potrebno je dodatno raslojiti u mono sloj ili sloj s nekoliko listova procesom interkalacije organskih molekula poput dimetil sulfoksida (DMSO), tetrabutilamonijeva hidroksida (TBAOH), tetrametilamonijeva hidroksida (TMAOH) ili *n*-butilamina.^{31,32} Zadnji korak rezultira stabilnom koloidnom otopinom, gdje ne dolazi do agregacije MXene listova zbog negativnog naboja na njihovoj površini (zeta potencijala iznosi -30 mV pri pH 7,0).³³ Metoda s HF uspješno je primijenjena za dobivanje MXena poput $Nb_2CT_{x'}$, $Ti_2CT_{x'}$, $Ti_3C_2T_{x'}$ i $V_2CT_{x'}$.^{15,26,34}



Slika 2 – Shema kemijske sinteze MXena; tretiranje MAX faze HF kiselinom koje rezultira uklanjanjem A slojeva iz MAX faze i eksfolijacijom do višeslojnih MXene listova te konačan proces delaminacije do jednog sloja MXena

Fig. 2 – Illustration of the chemical synthesis of MXene; treatment of the MAX phase with HF acid resulting in the removal of A layers from the MAX phase and exfoliation into multilayered MXene sheets, followed by delamination processes to achieve a single layer of MXene

Uzimajući $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene za primjer, reakcije koje se odvijaju tijekom njegove sinteze s HF su sljedeće:¹⁵



Tijekom kemijske sinteze MXena upotrebljavaju se različite koncentracije HF, ovisno o vrsti početne MAX faze.^{15,28,35} Tako se 5 – 30 w% HF primjenjuje za Ti_3AlC_2 MAX fazu, a čak 50 w% HF za V_2AlC .^{36,37} S obzirom na to da visoke koncentracije HF mogu izazvati opekline te oštetiti organe i tkiva, ulažu se napor kako bi se izbjegla ili barem smanjila njezina upotreba. U skladu s tim razvijene su metode koje kao reagens upotrebljavaju smjesu fluoridnih soli (LiF, NaF, KF, CoF_2 itd.) i klorovodične kiseline (HCl).³⁸⁻⁴² U odnosu na metodu s HF, upotreba smjese fluoridna sol-HCl smatra se blagim pristupom (engl. *minimally intensive layer delamination*, MILD). Najveću djelotvornost u uklanjanju Al iz MAX faze dosad je pokazao LiF ($c = 7,5 \text{ mol dm}^{-3}$) s HCl ($c = 9 \text{ mol dm}^{-3}$). Pri tome *in situ* nastaje HF, dolazi do uklanjanja Al, a Li^+ kation i molekule vode se istodobno interkaliraju u strukturu MXena. Interkalacija solvatiranih kationa povećava udaljenost između slojeva i osigurava spontano raslojavanje do mono sloja ili *ml*- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ bez dodatne upotrebe organskih molekula.^{43,44} Nastaje spoj LiF-HCl- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nalik glini zbog promjene u reološkim svojstvima uslijed interkalacije Li^+ .^{45,46} Dobiveni MXene pokazao je hidrofilna svojstva i visok negativni zeta potencijal od –30 do –80 mV, što osigurava dobru topljivost u vodi i jednostavnu daljnju obradu. Nadalje, MXeni dobiveni

ovom metodom imaju do četiri puta manje –F funkcijskih skupina u odnosu na one dobivene uz čisti HF. To je bitno ako se dobiveni materijal želi upotrijebiti u baterijama ili superkondenzatorima, jer je poznato da MXeni, koji na svojoj površini imaju mnogo –F funkcijskih skupina, mogu uskladištiti manje naboja i pokazuju lošija elektrokemijska svojstva.⁴⁷⁻⁵³ Trenutačno je MILD metoda primjenjiva za dobivanje samo nekoliko MXena (Ti_2CT_x , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Nb_2CT_x , V_2CT_x , Mo_2CT_x), ali osigurava bolju kontrolu veličine listova i njihovu kvalitetu.⁵⁴⁻⁵⁸ MILD metodom je moguće dobiti $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ listove lateralne dimenzije do 15 μm bez defekata na nanorazini.

Amonijev hidrogen difluorid (NH_4HF_2) otopljen u polarim organskim otapalima (npr. u propilen karbonatu) također je upotrebljen za dobivanje $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ iz Ti_3AlC_2 .⁵⁹⁻⁶¹ Velik razmak među dobivenim slojevima MXena, koji iznosi od 21 do 51 Å (ovisno o otapalu), rezultat je interkalacije solvatiranih NH_4^+ kationa između slojeva, što smanjuje međusobne interakcije slojeva i olakšava korak ultrazvučne delaminacije.⁶² Dodatno, sinteza MXena u organskom mediju doprinosi boljoj kemijskoj stabilnosti materijala i smanjuje mogućnost njegove oksidacije.

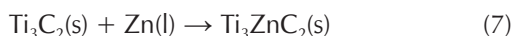
Kemijskom metodom moguće je uspješno ukloniti Al iz MAX faze, međutim postupak je dugotrajan ($> 24 \text{ h}$, ne uzimajući u obzir ponavljanje ciklusa ispiranja), a reagensi (HF, LiF/HCl i NH_4HF_2) koji se pri tome upotrebljavaju sadrže fluor koji štetno djeluje na ljudsko zdravlje i okoliš. Zbog toga se sinteza MXena smije odvijati samo u posebno opremljenim laboratorijima, a osim toga javlja se i problem tretiranja otpada zbog izrazite hipertoksičnosti fluora.^{15,45,63} Nadalje, dobiveni materijal zbog loših elektrokemijskih svojstva nije poželjno upotrebljavati u elektrokemijskim

izvorima energije. U skladu s tim, istražuju se i razvijaju nove “zelenije” metode dobivanja MXena koje ne uključuju fluor.

2.2. Alternativne metode sinteze MXena

Alternativne metode sinteze MXena uključuju jetkanje u rastaljenoj soli te mehanokemijska i elektrokemijska jetkanja.

Postupak s rastaljenim solima kao što su CuCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 , AgCl i sl. izbjegava upotrebu štetnih reagensa na bazi fluora i omogućuje dobivanje MXena s ravnomjerno raspoređenim funkcijskim skupinama. Za razliku od pristupa temeljenih na HF-u, metoda jetkanja rastaljenim solima predstavlja kontinuirani proces koji ne zahtijeva dodatne intervencije tijekom provođenja te ne predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje i okoliš. Tom metodom je po prvi puta 2019. godine iz Ti_3AlC_2 MAX faze sintetiziran $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Sinteza je provedena u suvišku rastaljenog ZnCl_2 pri 550 °C, gdje je Ti_3AlC_2 najprije preveden u Ti_3ZnC_2 te potom u $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ s Cl^- funkcijskim skupinama.⁶⁴ Mehanizam sinteze uključuje reakciju (5) koja se može podijeliti na podreakcije (6) i (7):



U procesu je moguće upotrijebiti širok spektar soli koje se mogu odabrati na temelju redoks-potencijala metala soli i A elementa. U dosadašnjem istraživanju od aniona su upotrijebljeni kloridi i bromidi, a od metalnih iona Sn^{4+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , itd. Odabirom određenog halida (Cl^- , I^- , Br^-) moguće je kontrolirati funkcijske skupine na MXenu, a samim time i njegova svojstva. Tom metodom su uspješno sintetizirani $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ i Nb_2CT_x MXeni, dok sinteza V_2CT_x nije bila uspješna.⁶⁵

MXene nitrid je teže pripremiti od odgovarajućih MXene karbida, a glavni razlog je slabija M–N i jača M–A veza u nitridima. Ta manja stabilnost veze M–N uzrokuje i otapanje nitrida prilikom HF jetkanja, koje se inače primjenjuje za odgovarajuće karbide. *Gogotsi i sur.*⁶⁶ uspješno su proveli jetkanje Al u Ti_4AlN_3 iz rastaljenih soli LiF, NaF i KF u omjerima 29 : 12 : 59 w% pri 550 °C što je rezultiralo s $\text{Ti}_4\text{N}_3\text{T}_x$. Navedeni MXene također je dobiven jetkanjem faze Ti_4AlN_3 s CuCl_2 u eutektičkoj smjesi NaCl/KCl pri 700 °C na zraku.⁶⁵ S obzirom na to da su MXeni skloni oksidaciji pri visokim temperaturama te u prisustvu kisika pokušalo se modificirati proces. U navedenom slučaju je peletirana smjesa Ti_4AlN_3 i NaCl/KCl te je u loncu za žarenje prekrivena drugom smjesom koja je sadržavala soli NaCl/KCl te CuCl_2 . Na taj način je MAX faza zaštićena od oksidacije kisikom. Tijekom jetkanja došlo je do zamjene Al s Cu, a u daljnjem postupku je Cu uklonjen u procesu oksidacije.

Iako metoda s rastaljenim solima nudi brojne prednosti, ima i određene nedostatke. Visoke temperature (do 750 °C) i dugo trajanje reakcije (više od 24 h) predstavljaju značajne izazove, povećavajući troškove i zahtijeva-

jući specijaliziranu opremu. Kontrola brzine reakcije pri tim uvjetima također može biti otežana. Osim toga, nakon sinteze, potrebno je ukloniti nusprodukte poput bakra ili cinka, što zahtijeva dodatne korake obrade, a odabir soli je ograničen na one koje imaju odgovarajuća svojstva taljenja, termalnu stabilnost i specifična kemijska svojstva. Ti nedostaci povećavaju složenost procesa i predstavljaju glavnu prepreku u sintezi MXene materijala.

Mehanokemijska metoda sinteze temelji se na primjeni visokoenergetskog mljevenja u kugličnim mlinovima za pokretanje kemijskih reakcija pri nižim temperaturama. Taj pristup sintezi smanjuje ili u potpunosti uklanja upotrebu agresivnih kemikalija. Osim toga, omogućuje kraće vrijeme sinteze, niže energetske zahtjeve i dobivanje finih praškastih materijala s kontroliranim svojstvima. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ je pripremljen mehanokemijskim mljevenjem Ti_3AlC_2 MAX faze s anorganskim solim (LiCl i ZnCl_2) pri sobnoj temperaturi.⁶⁷ Navedene soli osiguravaju kloride koji u kombinaciji s mehaničkim naprezanjem mogu utjecati na Al–Ti veze unutar MAX faze. Budući je energija veze Al–Cl (502 kJ mol⁻¹) veća od energije veze Al–Ti (263,4 kJ mol⁻¹), Al može biti uklonjen pomoću Cl^- iona dodanog u obliku soli. Materijal dobiven mehanokemijskim postupkom ultrazvučno je tretiran u HCl ili etanolu da bi se dovršio proces raslojavanja. Karakterizacija je potvrdila uspješnost raslojavanja pri čemu je dobivena MXene struktura koja ne sadrži fluoride, što otvara mogućnost primjene tog materijala u elektrochemijskim izvorima energije. *Cho i sur.*⁶⁸ primijenili su mehanokemiju kao predtretman u kemijskoj sintezi $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXena. Istraženi su učinci trajanja mljevenja kuglicama i kemijskog jetkanja na fizikalno-kemijska svojstva, kao i elektrokemijska svojstva pripremljenog $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Pokazano je da mehanokemijski predtretman potiče uklanjanje Al i strukturne promjene u MAX fazi, čime se olakšava daljnji proces kemijskog jetkanja. MXene koji je bio mehanokemijski obrađen 6 h i kemijski jetkan u HF otopini 12 h pokazao je najbolja svojstva za primjenu u superkondenzatorima u usporedbi s uzorcima obrađenim mehanokemijski tijekom 24 i 48 h. Pri tome je dobiven specifični kapacitet od 146,3 F g⁻¹ i odlična stabilnost tijekom 5000 ciklusa punjenja/praznjenja. Mehanokemijskom metodom moguće je sintetizirati i kompozitne materijale s MXene materijalima. *Fan i sur.*⁶⁹ priredili su kompozit Pt/MXene (Nb_2CT_x) koji pokazuje superiorniju elektrokatalitičku aktivnost za razvijanje vodika i odličnu stabilnost u odnosu na čisti Nb_2CT_x i komercijalne Pt/C katalizatore. To se može pripisati visokoj disperziji Pt čestica i većoj dostupnosti aktivnih mjesta, što je postignuto mehanokemijskim tretmanom i tretmanom u inertnoj Ar atmosferi. Razvijena je i jednostavna metoda za pripremu $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanotočaka mehanokemijskom obradom $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ uz dodatak crvenog fosfora.⁷⁰ Kisikove funkcijske skupine na površini $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ snažno su kemijski reagirale s crvenim fosforom, što je potaknulo formiranje nanotočaka. Na taj način mogu se dobiti $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ nanotočke različitih veličina, a izvanredna je činjenica da je gotovo sav početni $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ materijal tom metodom pretvoren u nanotočke. Pripremljeni uzorci $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{P}$ kompozita upotrijebljeni su kao anodni materijal za natrij ionske baterije.

Elektrokemijska metoda dobivanja MXena pokazala se kao jednostavna, jeftina i ekološki prihvatljivija alternativa kemijskoj sintezi. *Sun i sur.*⁷¹ predložili su postupak elektrochemijskog raslojavanja Ti_2AlC MAX faze u 2 mol dm⁻³ otopini

Tablica 1 – Glavne metode sinteze MXena s njihovim prednostima i nedostacima
Table 1 – Main synthesis methods of MXenes with their advantages and disadvantages

Metoda sinteze	Prednosti	Nedostaci
HF jetkanje	– Visoka učinkovitost i selektivnost – Pogodno za širok raspon MXene spojeva	– Upotreba korozivnih i toksičnih kemikalija – Složen postupak zbrinjavanja otpada – Potrebno dodatno raslojavanje pomoću organskih molekula
MILD	– Manje agresivan kemijski proces u odnosu na HF jetkanje – Omogućuje spontanu delaminaciju bez dodatnih reagensa	– Ograničen izbor MXene spojeva koji se mogu sintetizirati
Rastaljene soli	– Ne upotrebljava HF što smanjuje ekološki i sigurnosni rizik – Bolja kontrola funkcijskih skupina – Pogodno za sintezu MXene nitrida	– Složen i energetski zahtjevan proces – Potrebne visoke temperature i dulje vrijeme reakcije – Zahtjeva dodatno uklanjanje nusprodukata
Mehanokemijsko jetkanje	– Izbjegava upotrebu tekućih reagensa – Jednostavan i ekološki prihvatljiv postupak	– Ograničena kontrola nad morfologijom dobivenog materijala – Potreba za dodatnim tretmanima
Elektrokemijsko jetkanje	– Brz, jednostavan i jeftin proces – Ekološki prihvatljiv postupak – Omogućuje selektivno uklanjanje slojeva	– Potrebna detaljna optimizacija eksperimentalnih parametara za postizanje zadovoljavajućih rezultata

HCl. Dobiven je MXene s $-\text{Cl}$, $-\text{O}$ i $-\text{OH}$ funkcijskim skupinama. Međutim, raslojavanje je bilo nepotpuno (dobiven je $ml\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$), dio MAX faze je djelomično prešao u CDC (engl. *carbide-derived carbon*), a sam proces trajao je 5 dana. Metodu su usavršili Pang i sur.⁷² povećanjem temperature reakcije na 50 °C, što je rezultiralo bržim raslojavanjem MAX faze u prisustvu razrijeđene HCl. Yang i sur.⁷³ uspjeli su učinkovito raslojiti MAX fazu u elektrolitu koji se sastojao od NH_4Cl i TMAOH. U radu je istaknuto da su prisutnost i koncentracija OH^- iona ključni za proces elektrokemijskog jetkanja. Najznačajniji pomak u elektrokemijskoj sintezi MXena napravili su Chen i sur.⁷⁴ razvijanjem jednostavne i brze metode za dobivanje $d\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, uz 92,2 % iskoristivost. Upotrijebili su vodeni elektrolit LiOH/LiCl , a proces se provodio uz primjenu napona od 5,5 V tijekom 5 h. Dobiveni produkt sadrži $-\text{Cl}$ funkcijske skupine te posjeduje odlična mehanička svojstva (čvrstoća od 20,52 MPa i modul elastičnosti od 13,4 GPa) i visoku električnu provodnost (1663 S cm^{-1}).

Na temelju prethodnih istraživanja još uvijek nije potpuno jasno je li kiseli ili bazični medij pogodniji za elektrokemijsko raslojavanje. Međutim, jasno je da prisutnost kloridnog iona ima ključnu ulogu u procesu raslojavanja zbog snažne veze $\text{Al}-\text{Cl}$.^{71–74} Ioni poput Li^+ , NH_4^+ i TMA^+ mogu se lako interkalirati između slojeva MXena, koji sadrže negativan površinski naboj, čime se potiče ekspanzija i proces jetkanja u dubljim slojevima MAX faze.

Metode sinteze MXene materijala koje su prethodno opisane obuhvaćaju različite pristupe, uključujući konvencionalnu sintezu uz upotrebu fluoridnih reagensa, kao i alternativne tehnike poput jetkanja u rastaljenim solima te mehanokemijskog i elektrokemijskog jetkanja. Svaka od tih metoda ima svoje specifične prednosti, ali i ograničenja. Prednosti se odnose na učinkovitost, kontrolu modifikacije svojstava i mogućnosti prilagodbe karakteristika materijala, dok ograničenja obuhvaćaju izazove u pogledu sigurnosti,

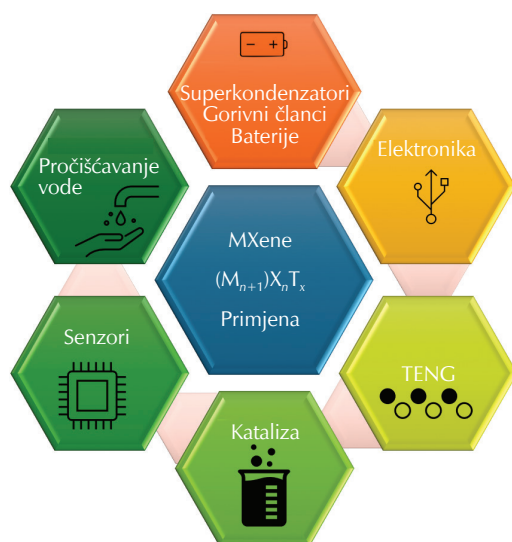
ekoloških utjecaja i složenosti procesa. U tablici 1 prikazana je usporedba tih metoda, s naglaskom na njihove glavne prednosti i nedostatke.

3. Svojstva i primjena MXena

MXeni posjeduju jedinstvena svojstva koja ih čine iznimno korisnima u različitim tehnološkim i industrijskim primjenama. Glavne karakteristike MXena su visoka električna provodnost, hidrofilnost, iznimna mehanička čvrstoća, velika teoretska specifična površina, slojevita struktura te sposobnost funkcionalizacije različitim površinskim skupinama (T_x). Osim toga, MXene materijali mogu biti stabilni do oko 1000 °C u inertnoj atmosferi (npr. dušik, argon), ovisno o sastavu i površinskim funkcijskim skupinama.⁷⁵ Navedeno omogućuje široku primjenu tih materijala u područjima poput pohrane energije, katalize, senzorima, zaštite od elektromagnetskih smetnji, pročišćavanju vode, biomedicini, elektronici, mazivima, zaštitnim premazima i slično (slika 3).

3.1. Primjena u uređajima za pohranu energije

Prva primjena MXena bila je kao elektrodni materijal u uređajima za pohranu energije (superkondenzatori, baterije i mikro-superkondenzatori) uz upotrebu vodenih (npr. H_2SO_4 , Li_2SO_4 i KOH) i organskih elektrolita (npr. DMSO, PC i acetonitril) te ionskih tekućina.^{29,76} $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ je MXene koji je najviše istraživani za pohranu energije, zbog svoje dobre električne provodnosti. Proučavanjem funkcijskih skupina na $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ otkriveno je da se zamjenom $-\text{F}$ skupina s $-\text{O}$ skupinama mogu postići veći kapacitet. Teoretski proračuni pokazuju kapacitete od 320 mA h g^{-1} za čisti MXene, 268 mA h g^{-1} za MXene s $-\text{O}$ funkcijskim skupinama te 130 mA h g^{-1} za MXene s $-\text{F}$ funkcijskim skupinama.



Slika 3 – Neke od najčešćih primjena MXene materijala
Fig. 3 – Applications of MXene materials

Konfiguracija s kisikom na površini omogućuje najveći kapacitet zbog stvaranja dva sloja Li-atoma između MXene slojeva. Teoretski proračuni teorije funkcionala gustoće predviđali su reverzibilno formiranje dvosloja Li-atoma između $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ listova, dok je *in-situ* rendgenska apsorpcijska spektroskopija eksperimentalno dokazala interkalaciju Li^+ .⁷⁷

Dosadašnja istraživanja pokazala su da $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ postiže volumetrijski specifični kapacitet do 1500 F cm^{-3} , što znatno nadmašuje kapacitete grafenskih elektroda ($200 - 300 \text{ F cm}^{-3}$), grafenskih kompozita ($165 - 305 \text{ F cm}^{-3}$), poroznog ugljika ($60 - 100 \text{ F cm}^{-3}$) i ugljikovih nanocjevčica (engl. *carbon nanotubes*, CNT) ($100 - 150 \text{ F cm}^{-3}$).^{38,74,78,79} Daljnja istraživanja MXene materijala usmjerena su na razumijevanje mehanizma pohrane naboja i unaprjeđenje kapacitivnih svojstava. MXeni obično imaju kombinirani mehanizam pohrane naboja, koji uključuje ne samo elektrostatsku pohranu na površini elektrode, kao kod idealnih elektrostatskih kondenzatora, već i na brze, reverzibilne redoks-reakcije vezane uz funkcijske skupine MXena.⁸⁰ MXeni također pokazuju odličnu stabilnost kapaciteta tijekom velikog broja ciklusa punjenja/praznjenja u vodenim elektrolitima.⁷⁶

Nadalje, od osobitog su interesa kompozitni materijali MXena s grafenom, reduciranim grafenovim oksidom (rGO), CNT, polimerima i oksidima prijelaznih metala, zbog sinergijskog učinka koji dovodi do poboljšanja kapacitivnih, mehaničkih i fleksibilnih svojstava u odnosu na njihove pojedinačne komponente. Tako samostojeća MXene/rGO elektroda pokazuje volumetrijski kapacitet od 1040 F cm^{-3} pri 2 mV s^{-1} , uz zadržavanje 61 % kapaciteta i dug životni vijek. Simetrični superkondenzator izrađen od tog kompozitnog materijala pokazuje volumetrijsku gustoću energije od $32,6 \text{ W h l}^{-1}$, što je jedna od najvećih vrijednosti zabilježenih za ugljikove i MXene materijale u vodenim elektrolitima. Fleksibilni rGO slojevi osiguravaju bolju električnu provodnost među $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ blokovima, čime poboljšavaju izvedbu superkondenzatora s kompozitnim elektrodama.^{9,81}

Polimeri, uključujući vodljive polimere, također su istraživani kao sastavni dio MXene kompozita. Od vodljivih polimera najčešće upotrebljavani su polipirrol (PPy), poli(3,4-etilendioksitofen) (PEDOT) i polianilin. Kompoziti $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PPy}$ postižu volumetrijski kapacitet od 1000 F cm^{-3} uz zadržavanje 92 % kapaciteta nakon 25 000 ciklusa, što se pripisuje povećanju udaljenosti među slojevima MXena i pseudokapacitivnim redoks-reakcijama na površini $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ i PPy.⁸² Li i sur.⁸³ razvili su jednostavnu i učinkovitu metodu za sintezu $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PEDOT:PSS}$ filma. Ključni korak uključivao je tretman s H_2SO_4 kojim je uklonjen dio izolacijskog PSS-a iz $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{PEDOT}$ filma, što je rezultiralo znatnim poboljšanjem vodljivosti kompozita. Vodljivi PEDOT povećao je razmak među $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ slojevima, time je omogućena veća izloženost površine elektroaktivnog materijala elektrolitu te su smanjeni putovi za difuziju iona. Osim toga, PEDOT je povećao električnu provodnost, čime su ubrzani elektrokemijski procesi. Dobiveni kompozit pokazuje volumetrijski kapacitet od 1065 F cm^{-3} pri 2 mV s^{-1} u 1 mol dm^{-3} otopini H_2SO_4 .

Oksidi prijelaznih metala, kao najčešći pseudokapacitivni materijali, široko su primjenjivani u kompozitima s $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ radi poboljšanja elektrokemijskih svojstava. Primjerice, kompozit $\text{MnO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ pokazuje značajan pseudokapacitivni učinak što je rezultat povećane specifične površine koja osigurava bolji kontakt s elektrolitom, rezultirajući specifičnim kapacitetom od 212 F g^{-1} . To je gotovo tri puta više od čistog $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Uz MnO_2 , istraženi su i drugi kompoziti MXena i oksida prijelaznih metala, poput TiO_2 , ZnO , MoO_3 i NiO , s ciljem daljnjeg unaprjeđenja elektrokemijskih karakteristika MXene materijala.

S razvojem mikroelektroničkih uređaja raste potreba za integraciju superkondenzatora na mikroskali, primjenjivih na fleksibilnim i krutim površinama. MXene materijali su uspješno iskorišteni u razvoju takvih uređaja. Interdigitalni mikro-superkondenzatori u čvrstom stanju izrađeni su metodom raspršivanja iz otopine, nakon čega je primijenjeno izravno lasersko rezanje. Prototipni uređaji interdigitalnih mikro-superkondenzatora sastojali su se od dva sloja $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ s različitim veličinama listića. Donji sloj, izrađen od većih MXene listića (lateralne dimenzije $3 - 6 \mu\text{m}$), služio je kao strujni kolektor, dok je gornji sloj, sastavljen od manjih listića (približno $1 \mu\text{m}$) s velikim brojem defekata i rubova, imao ulogu sloja za pohranu energije. U usporedbi s mikro-superkondenzatorima s platinskim strujnim kolektorima, uređaji s MXene strujnim kolektorima pokazali su znatno niži kontaktni otpor, veći kapacitet i bolju učinkovitost pri visokim brzinama nabijanja/izbijanja superkondenzatora. Postignuti su površinski kapaciteti od približno 27 mF cm^{-2} i volumetrijski kapaciteti od 357 F cm^{-3} pri brzini skeniranja od 20 mV s^{-1} . Uređaji su također pokazali izvanrednu cikličku stabilnost, zadržavajući 100 % kapaciteta nakon 10 000 ciklusa pri 50 mV s^{-1} te su očuvali svoja svojstva i pod mehaničkim savijanjem, što ukazuje na odličnu fleksibilnost.⁷⁶

3.2. Primjena u triboelektričnim nanogeneratorima

Triboelektrični efekt odnosi se na fenomen pri kojem materijal postaje električki nabijen nakon kontakta s drugim materijalom. Prilikom kontakta dvaju različitih materi-

jala, dolazi do adhezije, što omogućuje prijenos naboja s jednog materijala na drugi radi uravnoteženja njihovih elektrokemijskih potencijala. Nakon odvajanja materijala, jedan materijal ostaje pozitivno, a drugi negativno nabijen. Taj efekt posebno je izražen kod slabo vodljivih i izolatorskih materijala, gdje se preneseni naboji mogu zadržati kroz dulje vrijeme.

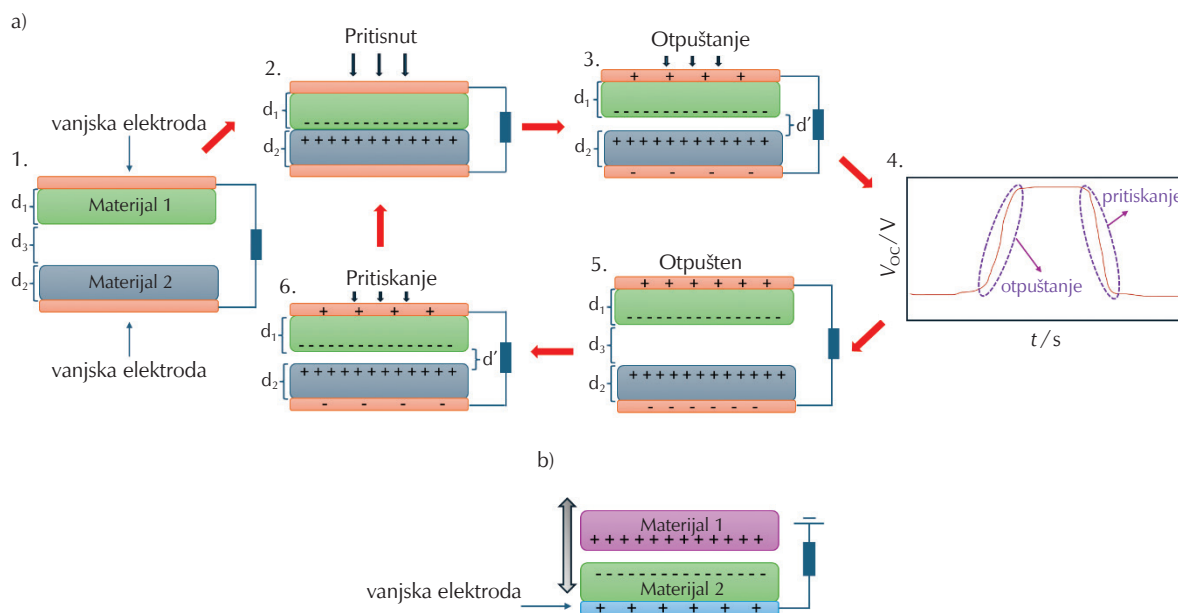
Triboelektrični nanogenerator (TENG) se koristi tim efektom za pretvorbu mehaničke energije u električnu. TENG se sastoji od dva tanka filma, organska ili anorganska, koji imaju različite triboelektrične polarnosti. Prilikom kompresije i opuštanja tih filmova, stvara se potencijalna razlika koja pokreće protok elektrona kroz vanjski krug između dviju elektroda smještenih na poledini filmova, čime se generira električna energija. To svojstvo omogućuje primjenu TENG-a u samonapajajućim sustavima, kao što su senzori, fleksibilna elektronika, nosivi uređaji i medicinski implan-tati.⁸⁴

TENG može raditi u dva moda: dvoelektrodnom i jed-noelektrodnom modu rada, kako je prikazano na slici 4. Osnovna razlika između ta dva moda je u konfiguraciji

elektroda: u dvoelektrodnom modu električni naboji induciraju potencijalnu razliku između dvije odvojene elektrode između kojih teče struja tijekom otpuštanja, dok je u jednoelektrodnom modu jedna elektroda povezana s uzemljenjem i struja teče između uzemljenja i elektrode koja je povezana s uzemljenjem.

U TENG-ovima, polimeri poput politetrafluoroetilena (PTFE), polidimetilsiloksana, kaptona i fluoriranog etilena propilena, često se upotrebljavaju da bi se postigle velike razlike u potencijalu. Ti su materijali atraktivni zbog svojih izvrsnih mehaničkih svojstava, plastičnosti i niske dielektrične konstante. Međutim, zbog svoje izolacijske prirode, njihova primjena je često ograničena na jednoelektrodne sustave.

MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ pokazuje izniman potencijal za primjenu u TENG-ovima, a najčešće se upotrebljava u dvoelektrodnom modu. Njegova dobra svojstva za tu namjenu posljedica su prisustva $-\text{F}$ i $-\text{O}$ funkcijskih skupina u strukturi materijala što ga čini sličnim PTFE-u. Tanki filmovi $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, nanoseni su na dva supstrata: staklo ili indijev-kositar oksid na polietilen tereftalatu (PET-ITO) pri čemu su dobi-



Slika 4 – Princip rada triboelektričnog generatora u a) dvoelektrodnom modu i b) jednoelektrodnom modu. U dvoelektrodnom modu rada generator se sastoji od dvaju različitih materijala koji dolaze u kontakt pri čemu dolazi do prijenosa naboja zbog triboelektričnog efekta. Razdvajanjem materijala generira se naboj na vanjskim elektrodama što inducira struju kroz vanjski krug. Na kraju, materijali ponovno dolaze u dodir, čime se ciklus ponavlja i omogućuje kontinuirano stvaranje električne energije. U jednoelektrodnom modu rada triboelektrični generator se koristi samo jednom elektrodom kao referentnim potencijalom i ta je elektroda spojena s uzemljenjem. Nakon što dođe do prijenosa naboja između dvaju različitih materijala i nakon njihova razdvajanja, na vanjskoj elektrodi se generira naboj koji inducira struju između vanjske elektrode i uzemljenja.

Fig. 4 – Operating principle of a triboelectric generator in a) two-electrode mode and b) one-electrode mode. In the two-electrode mode, the generator consists of two different materials that come into contact, resulting in charge transfer due to the triboelectric effect. Upon separation of the materials, an electric potential is generated on the external electrodes, inducing a current through the external circuit. Eventually, the materials come into contact once again, repeating the cycle and enabling continuous electricity generation. In the single-electrode operating mode, the triboelectric generator uses only one electrode as the reference potential and that electrode is connected to the ground. Upon charge transfer between two different materials and separation of the materials, a charge is generated on the external electrode, inducing a current between the external electrode and the ground.

vene dvije pločice koje su upotrijebljene kao elektroda u TENG-u. Elektroda (MXene/staklo) odvojena je od elektrode PET-ITO pomoću izolacijske staklene pločice debljine oko 1 mm da bi se spriječio kontakt u dvoelektrodnom modu i omogućilo stvaranje razlike potencijala pri razdvajanju materijala. Za usporedbu, konstruiran je TENG s PTFE-om. Testiranje je provedeno primjenom vertikalne kompresije silom od 15 N pri frekvenciji od 2 Hz pri čemu MXene i PET ili PTFE i PET dolaze u kontakt. Rezultati su pokazali da su oba TENG-a imala sličan odziv u jednelektrodnom načinu rada s naponom otvorenog kruga između –180 i 500 V. Kad PET strana PET-ITO elektrode dođe u kontakt s MXene stranom MXene/staklo elektrode, prisutne funkcijske skupine na MXenu uzrokuju prijenos naboja i stvaranje razlike potencijala. Nadalje, zamjenom stakla kod MXene/staklo elektrode s ITO-PET pločicom, TENG je pokazao fleksibilnost i učinkovitost u prikupljanju otpadne mehaničke energije iz jednostavnih ljudskih pokreta, poput tipkanja. Postignuti napon otvorenog kruga kretao se od –80 do +40 V, što je znatno više u usporedbi s drugim TENG-ovima za slične pokrete.⁸⁵ Može se zaključiti da $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ pokazuje sličan odziv kao PTFE u TENG-ovima, ali s dodatnim prednostima poput bolje električne vodljivosti, superiornih mehaničkih svojstva, manje štetnosti za okoliš i mogućnosti primjene u dvoelektrodnom sustavu.

3.3. Primjena u katalizi

MXene materijali se sve više istražuju zbog svoje izvrsne katalitičke aktivnosti u različitim kemijskim reakcijama. Konkretno, njihova upotreba u reakcijama razvijanja vodika (engl. *hydrogen evolution reaction*, HER), ključnom procesu za proizvodnju čistog vodika, pokazala je iznimne rezultate. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ je u kombinaciji s platinom i jednostječnim ugljikovim nanocijevima pokazao znatno smanjenje prenapona u reakciji razvijanja vodika, što je bitno za njegovu primjenu u održivim tehnologijama. Dobiven je slojeviti heterostrukturirani katalizator koji je pokazao veliku gustoću struje do 230 mA cm^{-2} pri –50 mV. Osim toga, katalizator je pokazao izvrsnu stabilnost tijekom deset dana upotrebe.⁸⁶

U katalizi redukcije dušika (engl. *nitrogen reduction reaction*, NRR) MXene materijali aktiviraju dušik te olakšavaju nastajanje amonijaka. Johnson i sur.⁸⁷ postigli su prinos amonijaka od $11,33 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ uz niski prenapon od –250 mV na 2D Ti_2NT_x nitridu primjenjujući Mars-van Krevelen mehanizam. Dopiranje MXene materijala dodatno je povećalo njihovu katalitičku učinkovitost. Na primjer, dopiranje Mo_2CT_x s Ru atomima povećalo je faradejsku učinkovitost na 25,77 % i prinos amonijaka na $40,57 \text{ } \mu\text{g h}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ u 0,5 mol dm^{–3} otopini K_2SO_4 (s obzirom na to da je u navedenom radu upotrijebljeno $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ katalizatora proizlazi da je prinos amonijaka po površini $12,17 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Pojedinačni Ru atomi, koji su vezani za MXene nanoslojeve, djeluju kao aktivni centri, čime se poboljšava adsorpcija i aktivacija dušika, što je ključno za industrijsku primjenu katalizatora u reakciji razvijanja dušika.⁸⁸ Ostali katalizatori poput Ru/Nb₂CO₂ i MXene/TiFeO_x također pokazuju iznimno visoku aktivnost i stabilnost u toj reakciji.^{88,90}

Osim toga, MXene materijali se upotrebljavaju za pripremu katalizatora u reakcijama redukcije kisika (engl. *oxygen reduction reaction*, ORR) i reakcijama razvijanja kisika (engl. *oxygen evolution reaction*, OER). Neki od primjera uključuju Pt nanočestice na Ti_2CT_x ,⁹¹ Au monoslojeve dekorirane na Mo_2C ⁹² te Ti_3C_2 -Ag kompozitne katalizatore⁹³ i Nb-MXene⁹⁴ za ORR, dok su Pt/Pd ugrađeni na $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ nanolistove⁹⁵ upotrijebljeni kao katalizatori za OER.

U fotokatalitičkoj razgradnji onečišćavajućih tvari, MXeni u kombinaciji s TiO_2 , poboljšavaju učinkovitost TiO_2 u razgradnji organskih tvari. Kompoziti poput ZnO-nanoštapići/MXene i Ag-nanopločice/ $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ pokazali su značajne rezultate u razgradnji onečišćavajućih tvari.^{96,97} U navedenim kompozitima, MXene ne samo da pojačava prijenos naboja, već također poboljšava apsorpciju svjetlosti i smanjuje rekombinaciju foto-induciranih elektrona i šupljina, što rezultira većom učinkovitošću fotokatalize. MXene se također pokazao kao pogodan materijal u fotoelektrochemijskim reakcijama redukcije CO₂, razvijanja vodika te sinteze amonijaka.⁹⁸

3.4. Ostala primjena

Elektronska i elektromagnetska svojstva MXena intenzivno se istražuju ponajprije zbog njihove visoke električne provodnosti te formiranja stabilnih disperzija u vodi što olakšava i njihovu obradivost i preradu. Posebno se ističe $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, koji ima najveću učinkovitost zaštite od elektromagnetskih valova među svim sintetičkim materijalima iste debljine.⁹⁹ MXene materijali također pokazuju izvanredne karakteristike u detekciji plinova, posebno s vrlo niskim granicama detekcije. Na primjer, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ima granicu detekcije od 0,011 ppb za aceton i 0,13 ppb za amonijak, što su među najnižim vrijednostima zabilježenim za senzore plinova. U omjeru signala i šuma nadmašuju druge 2D materijale što MXene materijale čini ključnim za razvoj visokoosjetljivih plinskih senzora.²⁵ Nadalje, zbog sposobnosti funkcionalizacije različitim kemijskim skupinama i slojevite morfologije, MXene materijali postaju iznimno korisni u procesima uklanjanja teških metala i organskih zagađivača iz vode, što ih čini atraktivnim za primjenu u tehnologijama pročišćavanja vode i zaštite okoliša. Istraživanja su pokazala da se kationi poput K⁺, Na⁺, Li⁺, Ni²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ i Al³⁺ mogu selektivno filtrirati iz vode uz visoku propusnost, mijenjanjem razmaka između MXene slojeva.¹⁰⁰ U kontekstu desalinizacije slane i morske vode istraživao je $\text{Mo}_{1,33}\text{CT}_x$ pri čemu je utvrđeno da se uklanjanje iona iz otopina može postići s niskom potrošnjom energije, za slučaj kad koncentracija odgovara koncentraciji morske vode (600 mM NaCl), bez potrebe za ionsko-izmjenjivačkim membranama.¹⁰¹ Primjena MXene materijala u biomedicini relativno je nova, no kako su Ti-, Nb- i Ta-bazirani MXeni pokazali netoksičnost, a za $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ dosad nije zabilježena citotoksičnost, raste mogućnost njihove upotrebe u dijagnostici, isporuci lijekova te biosenzorima.¹⁰² Dosad su razvijeni biosenzori temeljeni na MXene materijalima za detekciju raznih malih molekula, poput amonijaka (NH₃), vodikova peroksida (H₂O₂), glukoze te teških metala.¹⁰³

4. Zaključak i budućnost MXene materijala

MXene materijali predstavljaju jednu od najperspektivnijih klasa 2D materijala s velikim potencijalom za budući razvoj i primjenu. Dosad je svakako postalo jasno da je mogućnost sinteze različitih vrsta MXene materijala gotovo neograničena – kombinacija različitih metala i funkcijskih skupina omogućuje vrlo precizno dizajniranje materijala na atomskoj razini. Trenutačno je poznato preko 50 MXene struktura, a uzimajući u obzir čvrste otopine s različitim omjerima elemenata i različitim funkcijskim skupinama, broj eksperimentalno stvorenih MXena vjerojatno se približava stotini.¹⁰⁴ Svakako će se napretkom računalne stimulacije i umjetne inteligencije omogućiti predviđanje svojstava i uvjeta sinteze brojnih drugih MXena koji dosad nisu dobiveni u laboratoriju. Predviđa se proširenje na složenije strukture, poput oksinitrida, a dodatno proširenje grupe neoksidnih 2D materijala osiguravaju 2D boridi (MBenes) koji su dokumentirani, ali zasad ipak postoje kao posebna kategorija zbog različite kristalne strukture.

Zbog svojih izvanrednih svojstava kao što su visoka električna provodnost, velika specifična površina, hidrofilnost i odlična mehanička čvrstoća, MXeni imaju mogućnost široke primjene. Odlični su anodni materijali za litij-ionske i ostale vrste baterija, jer omogućuje brzu difuziju iona i imaju odličnu stabilnost tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja. Upotreba MXena u baterijama znatno poboljšava njihov kapacitet i dugotrajnost. U superkondenzatorima uspješno povećavaju specifičnu energiju što je dosad glavna prepreka za širu upotrebu superkondenzatora kao izvora energije velike specifične snage. Nadalje, MXeni nalaze svoju ulogu i u novim tehnologijama poput triboelektričnih nanogeneratorsa. Konačno, MXeni obećavaju transformaciju u područjima kao što su kataliza, fototermalna terapija, fleksibilna i nosiva elektronika i senzori, a pokazuju i izvanredna svojstva u zaštiti od elektromagnetskih zračenja. Njihova sposobnost apsorpcije svjetlosti u različitim dijelovima spektra čini ih iznimno zanimljivima za optoelektroničke primjene, dok će njihova svojstva u toplinskoj emisiji i refleksiji vjerojatno dovesti do novih tehnologija u energetici i zaštiti okoliša.

Zbog svoje izvanredne prilagodljivosti i širokog spektra primjena, MXeni će vjerojatno igrati ključnu ulogu u razvoju novih industrijskih tehnologija. Međutim, za ostvarenje potpune komercijalizacije MXena nužno je prevladati nekoliko izazova vezanih uz sintezu, osobito u pogledu troškovne učinkovitosti, stabilnosti materijala i ekološke prihvatljivosti. Ključno je razviti jeftinije i energetski učinkovitije metode sinteze koje omogućuju proizvodnju MXena po prihvatljivim cijenama. Iako je skalabilnost sinteze MXena potvrđena u laboratorijskim uvjetima, potrebno je dodatno optimizirati te procese za postizanje veće proizvodnje u industrijskim količinama. Također, smanjenje troškova sirovina, osobito za skuplje prekursore poput Ta, Hf i V, ključno je za omogućavanje šire primjene tih materijala.¹⁰⁵ Poboljšanje stabilnosti MXene materijala, u uvjetima visoke vlage i prisutnosti kisika, također predstavlja značajan izazov. Razvijanje novih tehnika površinske modifikacije i implementacija učinkovitijih zaštita od degradacije mogli bi povećati dugoročnu stabilnost MXena.¹⁰⁶ S obzirom na potencijalno negativne ekološke posljedice upotrebe određenih kemikalija u sintezi, nužno je nastaviti

istraživanja usmjerena na razvoj alternativnih metoda sinteze s minimalnim negativnim utjecajem na okoliš.

ZAHVALA

Autori zahvaljuju Zakladi Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti na potpori za projekt “Zelena sinteza 2D karbida prijelaznih metala: Inovativni pristup za održivu proizvodnju i primjenu”.

Popis kratica i simbola

List of abbreviations and symbols

2D	– dvodimenzionalan – two-dimensional
c	– koncentracija, mol dm ⁻³ – concentration, mol dm ⁻³
CDC	– ugljik dobiven iz karbida – carbide-derived carbon
CNT	– ugljikove nanocjevčice – carbon nanotubes
DMSO	– dimetil sulfoksid – dimethyl sulphoxide
d-MXene	– delaminirani MXene – delaminated MXene
HER	– reakcije razvijanja vodika – hydrogen evolution reaction
ITO	– indijev-kositar oksid – indium tin oxide
MILD	– minimalno intenzivna delaminacija slojeva – minimally intensive layer delamination
ml-MXene	– višeslojni MXene – multilayer MXene
NRR	– reakcije redukcije dušika – nitrogen reduction reaction
OER	– reakcije razvijanja kisika – oxygen evolution reaction
ORR	– reakcije redukcije kisika – oxygen reduction reaction
PEDOT	– poli(3,4-etilendioksitiofen) – poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PDDA	– poli(dijalildimetilamonij) klorid – poly(diallyldimethylammonium chloride)
PET	– polietilen tereftalat – polyethylene terephthalate
PSS	– poli(natrij 4-stirensulfonat) – poly(sodium 4-styrene sulfonate)
PPy	– polipirrol – polypyrrole
PTFE	– politetrafluoroetilena – polytetrafluoroethylene
PVA	– polivinil alkohola – polyvinyl alcohol
rGO	– reducirani grafen oksid – reduced graphene oxide
TBAOH	– tetrabutilamonijev hidroksid – tetrabutylammonium hydroxide

- TENG – triboelektrični nanogenerator
– triboelectric nanogenerator
- TMAOH – tetrametilamonijev hidroksid
– tetramethylammonium hydroxide

Literatura References

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* **306** (2004) 666–669, doi: <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
2. G. Ljubek, M. Kraljić Roković, One-step electrochemical synthesis of PEDOT-based composites for supercapacitor applications, *Rud.-Geol.-Naft. zb.* **38** (2023) 137–148, doi: <https://doi.org/10.17794/rgn.2023.1.12>.
3. A. R. Urade, I. Lahiri, K. S. Suresh, Graphene properties, synthesis and applications: A review, *JOM* **75** (2023) 614–630, doi: <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05505-8>.
4. V. B. Mbayachi, E. Ndayiragije, T. Sammani, S. Taj, E. R. Mbuta, A. U. Khan, Graphene synthesis, characterization and its applications: A review, *Results Chem.* **3** (2021) 100163, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100163>.
5. S. K. Tiwari, S. Sahoo, N. Wang, A. Huczko, Graphene research and their outputs: Status and prospect, *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **5** (2020) 10–29, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.006>.
6. H. Zhang, Ultrathin two-dimensional nanomaterials, *ACS Nano* **9** (2015) 9451–9469, doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05040>.
7. A. T. S. Wee, M. C. Hersam, M. Chhowalla, Y. Gogotsi, An update from flatland, *ACS Nano* **10** (2016) 8121–8123, doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b06087>.
8. C. Zhan, M. Naguib, M. Lukatskaya, P. R. C. Kent, Y. Gogotsi, D. Jiang, Understanding the MXene pseudocapacitance, *J. Phys. Chem. Lett.* **9** (2018) 1223–1228, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b00200>.
9. D. Xiong, X. Li, Z. Bai, S. Lu, Recent advances in layered $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for electrochemical energy storage, *Small* **14** (2018) 1703419, doi: <https://doi.org/10.1002/smll.201703419>.
10. Q. Li, Y. Li, W. Zeng, Preparation and application of 2D MXene-based gas sensors: A Review, *Chemosensors* **9** (2021) 225, doi: <https://doi.org/10.3390/chemosensors9080225>.
11. S. Y. Lin, X. T. Zhang, Two-dimensional titanium carbide electrode with large mass loading for supercapacitor, *J. Power Sources* **294** (2015) 354–359, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.082>.
12. Q. Jin, N. Zhang, C. C. Zhu, H. Gao, X. T. Zhang, Rationally designing $\text{S}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ as a cathode material with an interlayer for high-rate and long-cycle lithiumsulfur batteries, *Nanoscale* **26** (2018) 16935–16942, doi: <https://doi.org/10.1039/C8NR05749D>.
13. M. Hu, H. Zhang, T. Hu, B. Fan, X. Wang, Z. Li, Emerging 2D Mxenes for supercapacitors: status, challenges and prospects, *Chem. Soc. Rev.* **49** (2020) 6666–6693, doi: <https://doi.org/10.1039/D0CS00175A>.
14. M. Radović, M. W. Barsoum, MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **92** (2013) 20–27, url: <https://www.researchgate.net/publication/279040847>.
15. 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 Ti_3AlC_2 , *Adv. Mater.* **23** (2011) 4248–4253, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.
16. B. Ahmed, D. H. Anjum, M. N. Hedhili, Y. Gogotsi, H. N. Alshareef, H_2O_2 assisted room temperature oxidation of Ti_3C MXene for Li-ion battery anodes, *Nanoscale* **8** (2016) 7580–7587, doi: <https://doi.org/10.1039/C6NR00002A>.
17. M. Ghidui, M. Naguib, C. Shi, O. Mashtalir, L. M. Pan, B. Zhang, J. Yang, Y. Gogotsi, S. J. Billinge, M. W. Barsoum, Synthesis and characterization of twodimensional, Nb_4C_3 (MXene), *Chem. Commun.* **50** (2014) 9517–9520, doi: <https://doi.org/10.1039/C4CC03366C>.
18. J. Halim, S. Kota, M. R. Lukatskaya, M. Naguib, M.-Q. Zhao, E. J. Moon, J. Pitoock, J. Nanda, S. J. May, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, Synthesis and characterization of 2D molybdenum carbide (MXene), *Adv. Funct. Mater.* **26** (2012) 3118–3127, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201505328>.
19. Y. Wang, X. Wang, X. Li, Y. Bai, H. Xiao, Y. Liu, R. Liu, G. Yuan, Engineering 3D ion transport channels for flexible MXene films with superior capacitive performance, *Adv. Funct. Mater.* **29** (2019) 1900326, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201900326>.
20. B. Zhang, A. Boretto, S. Castelletto, Mxene pseudocapacitive electrode material for capacitive deionization, *Chem. Eng. J.* **435** (2022) 134959, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134959>.
21. J. Li, X. Yuan, C. Lin, Y. Yang, L. Xu, X. Du, J. Xie, J. Lin, J. Sun, Achieving high pseudocapacitance of 2D titanium carbide (MXene) by cation intercalation and surface modification, *Adv. Energy. Mater.* **7** (2017) 1602725, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201602725>.
22. M. Mozafari, M. Soroush, Surface functionalization of MXenes, *Mater. Adv.* **2** (2021) 7277–7307, doi: <https://doi.org/10.1039/D1MA00625H>.
23. R. Ibragimova, P. Erhart, P. Rinke, H.-P. Komsa, Surface functionalization of 2D MXenes: trends in distribution, composition, and electronic properties, *J. Phys. Chem. Lett.* **12** (2021) 2377–2384, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c03710>.
24. A. Champagne, J.-C. Charlier, Physical properties of 2D MXenes: from a theoretical perspective, *J. Phys. Mater.* **3** (2021) 032006, doi: <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab97ee>.
25. B. Anasori, Y. Gogotsi, 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) Structure, Properties and Applications Structure, Properties and Applications, Springer Int. Publ., Berlin, 2019.
26. 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, doi: <https://doi.org/10.1021/nn204153h>.
27. M. Magnuson, M. Mattesini, Chemical bonding and electronic-structure in MAX phases as viewed by X-ray spectroscopy and density functional theory, *Thin Solid Films* **621** (2017) 108–130, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.11.005>.
28. M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials, *Adv. Mater.* **26** (2014) 992–1005, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201304138>.
29. B. Anasori, M. R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nat. Rev. Mater.* **2** (2017) 16098, doi: <https://doi.org/10.1038/natrev-mats.2016.98>.
30. C. Kalaiselvi, N. K. Chandar, Accordion-like multilayer $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene sheets decorated 1D Mn_2O_3 nanorods-based nanocomposites: An efficient catalyst for swift removal of single and mixed dyes, *J. Phys. Chem. Solids* **182** (2023) 111591,

- doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111591>.
31. M. Naguib, R. R. Unocic, B. L. Armstrong, J. Nanda, Large-scale delamination of multi-layers transition metal carbides and carbonitrides "MXenes", *Dalton Trans.* **44** (2015) 9353–9358, doi: <https://doi.org/10.1039/C5DT01247C>.
 32. 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, *Nat. Commun.* **4** (2013) 1716, doi: <https://doi.org/10.1038/ncomms2664>.
 33. M. Faheem, A. Riaz, M. Alam, F. Wahad, M. Sohail, M. Altaf, S. M. Abbas, 2D nanostructured mxene-based silver nanoparticles for photocatalytic degradation of safranin dye, *Catalysts* **14** (2024) 201, doi: <https://doi.org/10.3390/catal14030201>.
 34. G. Guan, F. Guo, A Review of Nb₂CT_x MXene: synthesis, properties and applications, *Batteries* **9** (2023) 235, doi: <https://doi.org/10.3390/batteries9040235>.
 35. M. Benchakar, L. Lopias, C. Garnero, T. Bilyk, C. Morais, C. Canaff, N. Guignard, S. Morisset, H. Pazniak, S. Hurand, P. Chartier, J. Pacaud, V. Mauchamp, M. W. Barsoum, A. Habrioux, S. Célérier, One MAX phase, different MXenes: A guideline to understand the crucial role of etching conditions on Ti₃C₂T_x surface chemistry, *Appl. Surf. Sci.* **530** (2020) 147209, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147209>.
 36. M. Alhabeib, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, S. Sin, Y. Gogotsi, Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide (Ti₃C₂T_x MXene), *Chem. Mater.* **29** (2017) 7633–7644, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02847>.
 37. X. Sang, Y. Xie, M.-W. Lin, M. Alhabeib, K. L. Van Aken, Y. Gogotsi, P. R. C. Kent, K. Xiao, R. R. Unocic, Atomic defects in monolayer titanium carbide (Ti₃C₂T_x) MXene, *ACS Nano* **10** (2016) 9193–9200, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b05240>.
 38. 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, doi: <https://doi.org/10.1038/nature13970>.
 39. M. Wu, B. Wang, Q. Hu, L. Wang, A. Zhou, The synthesis process and thermal stability of V₂C MXene, *Materials* **11** (2018) 2112, doi: <https://doi.org/10.3390/ma11112112>.
 40. T. Zhang, L. Pan, H. Tang, F. Du, Y. Guo, T. Qiu, J. Yang, Synthesis of two-dimensional Ti₃C₂T_x MXene using HCl + LiF etchant: enhanced exfoliation and delamination, *J. Alloys Compd.* **695** (2017) 818–826, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.127>.
 41. 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, *Appl. Surf. Sci.* **416** (2017) 781–789, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.239>.
 42. C. B. Cockreham, V. G. Goncharov, E. Hammond-Pereira, M. E. Reece, A. C. Strzelecki, W. Xu, S. R. Saunders, H. Xu, X. Guo, D. Wu, Energetic stability and interfacial complexity of Ti₃C₂T_x MXenes synthesized with HF/HCl and CoF₂/HCl as etching agents, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** (2022) 41542–41554, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.2c09669>.
 43. T. S. Mathis, K. Maleski, A. Goad, A. Sarycheva, M. Anayee, A. C. Foucher, K. Hantanasirisaku, C. E. Shuck, E. A. Stach, Y. Gogotsi, Modified MAX phase synthesis for environmentally stable and highly conductive Ti₃C₂ MXene, *ACS Nano* **15** (2021) 6420–6429, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nano.0c08357>.
 44. M. Ghidui, J. Halim, S. Kota, D. Bish, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, Ion-Exchange and Cation Solvation Reactions in Ti₃C₂ MXene, *Chem. Mater.* **28** (2016) 3507–3514 <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01275>.
 45. S. Biswas, P. S. Alegonkar, MXene: evolutions in chemical synthesis and recent advances in applications, *Surfaces* **5** (2022) 1–34, doi: <https://doi.org/10.3390/surfaces5010001>.
 46. X. Zhang, Y. Yang and Z. Zhou, Towards practical lithium-metal anodes, *Chem. Soc. Rev.* **49** (2020) 3040–3071, doi: <https://doi.org/10.1039/C9CS00838A>.
 47. Y. Xie, M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, X. Yu, K.-W. Nam, X.-Q. Yang, A. I. Kolesnikov, P. R. C. Kent, Role of Surface Structure on Li-Ion Energy Storage Capacity of Two-Dimensional Transition-Metal Carbides, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 6385–6394, doi: <https://doi.org/10.1021/ja501520b>.
 48. Q. Tang, Z. Zhou, P. Shen, Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? Computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti₃C₂ and Ti₃C₂X₂ (X = F, OH) monolayer, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 16909–16916, doi: <https://doi.org/10.1021/ja308463r>.
 49. Y. Xie, Y. Dall'Agnese, M. Naguib, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, H. L. Zhuang, P. R. C. Kent, Prediction and characterization of mxene nanosheet anodes for non-lithium-ion batteries, *ACS Nano* **8** (2014) 9606–9615, doi: <https://doi.org/10.1021/nn503921j>.
 50. Z. Fan, Y. Wang, Z. Xie, D. Wang, Y. Yuan, H. Kang, B. Su, Z. Cheng, Y. Liu, Modified MXene/holey graphene films for advanced supercapacitor electrodes with superior energy storage, *Adv. Sci.* **5** (2018) 1800750, doi: <https://doi.org/10.1002/advs.201800750>.
 51. M. Lukatskaya, S.-M. Bak, X. Yu, X.-Q. Yang, M. Barsoum, Y. Gogotsi, Probing the mechanism of high capacitance in 2D titanium carbide using in situ X-ray absorption spectroscopy, *Adv. Energy Mater.* **5** (2015) 1500589, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201500589>.
 52. M. Hu, Z. Li, T. Hu, S. Zhu, C. Zhang, X. Wang, High-capacitance mechanism for Ti₃C₂T_x MXene by *in situ* electrochemical Raman spectroscopy investigation, *ACS Nano* **10** (2016) 11344–11350, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b06597>.
 53. B. Miao, T. Bashir, H. Zhang, T. Ali, S. Raza, D. He, Y. Liu, J. Bai, Impact of various 2D MXene surface terminating groups in energy conversion, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **199** (2024) 114506, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114506>.
 54. M. Dahlqvist, J. Lu, R. Meshkian, Q. Tao, L. Hultman, J. Rosen, Prediction and synthesis of a family of atomic laminate phases with Kagomé-like and in-plane chemical ordering, *Sci. Adv.* **3** (2017) e1700642, doi: <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700642>.
 55. T. Li, E. Jabari, K. McLellan, H. E. Naguib, Review of additive manufacturing with 2D MXene: techniques, applications, and future perspectives, *Prog. Addit. Manuf.* **8** (2023) 1587–1617, doi: <https://doi.org/10.1007/s40964-023-00424-9>.
 56. S. Jolly, M. P. Paranthaman, M. Naguib, Synthesis of Ti₃C₂T_x MXene from low-cost and environmentally friendly precursors, *Mater. Today Adv.* **10** (2021) 100139, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2021.100139>.
 57. A. Lipatov, M. Alhabeib, M. R. Lukatskaya, A. Boson, Y. Gogotsi, A. Sinitskii, Effect of synthesis on quality, electronic properties and environmental stability of individual monolayer Ti₃C₂ MXene flakes, *Adv. Electron. Mater.* **2** (2016) 1600255, doi: <https://doi.org/10.1002/aelm.201600255>.
 58. G. Choi, F. Shahzad, Y.-M. Bahk, Y. M. Jhon, H. Park, M. Alhabeib, B. Anasori, D.-S. Kim, C. M. Koo, Y. Gogotsi, M. Seo, Enhanced terahertz shielding of MXenes with nano-metallic materials, *Adv. Opt. Mater.* **6** (2018) 1701076, doi: <https://doi.org/10.1002/adom.201701076>.

59. 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, M. W. Barsoum, Transparent conductive twodimensional titanium carbide epitaxial thin films, *Chem. Mater.* **26** (2014) 2374–2381, doi: <https://doi.org/10.1021/cm500641a>.
60. L. H. Karlsson, J. Birch, J. Halim, M. W. Barsoum, P. O. Persson, Atomically resolved structural and chemical investigation of single MXene sheets, *Nano Lett.* **15** (2015) 4955–4960, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00737>.
61. L. Wang, H. Zhang, B. Wang, C. Shen, C. Zhang, Q. Hu, A. Zhou, B. Liu, Synthesis and electrochemical performance of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ with hydrothermal process, *Electron. Mater. Lett.* **12** (2016) 702–710, doi: <https://doi.org/10.1007/s13391-016-6088-z>.
62. V. Natsu, R. Pai, M. Sokol, M. Carey, V. Kalra, M. W. Barsoum, 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene synthesized by water-free etching of Ti_3AlC_2 in polar organic solvents, *Chem.* **6** (2020) 616–630, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.01.019>.
63. C. E. Shuck, K. Ventura-Martinez, A. Goad, S. Uzun, M. Shek-hirev, Y. Gogotsi, Safe synthesis of max and mxene: guidelines to reduce risk during synthesis, *ACS Chem. Health Saf.* **28** (2021) 326–338, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chas.1c00051>.
64. M. Li, J. Lu, K. Luo, Y. Li, K. Chang, K. Chen, J. Zhou, J. Rosen, L. Hultman, P. Eklund, Element Replacement Approach by Reaction with Lewis Acidic Molten Salts to Synthesize Nanolaminated MAX Phases and MXenes, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 4730–4737, doi: <https://doi.org/10.1021/jacs.9b00574>.
65. D. D. Kruger, H. García, A. Primo, Molten Salt Derived MXenes: Synthesis and Applications, *Adv. Sci.* **11** (2024) 2307106, doi: <https://doi.org/10.1002/advs.202307106>.
66. P. Urbankowski, B. Anasori, T. Makaryan, D. Er, S. Kota, P. L. Walsh, M. Zhao, V. B. Shenoy, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti_4N_3 (MXene), *Nanoscale* **8** (2016) 11385, doi: <https://doi.org/10.1039/C6NR02253G>.
67. M. Kralj Roković, G. Ljubek, M. Kralj, Fluorine-free mechanochemical synthesis of MXene, *Mater. Sci. Technol.* **39** (2023) 1645–1649, doi: <https://doi.org/10.1080/02670836.2023.2178173>.
68. I. Cho, A. R. Selvaraj, J. Bak, H. Kim, K. Prabakar, Mechanochemical pretreated $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ (MAX) phase to synthesize 2D- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene sheets for high-performance supercapacitors, *Nanomaterials* **13** (2023) 1741, doi: <https://doi.org/10.3390/nano13111741>.
69. X. Fan, P. Du, X. Ma, R. Wang, J. Ma, Y. Wang, D. Fan, Y. Long, B. Deng, K. Huang, H. Wu, Mechanochemical synthesis of $\text{Pt/Nb}_2\text{CT}_x$ MXene composites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution, *Materials* **14** (2021) 2426, doi: <https://doi.org/10.3390/ma14092426>.
70. T. Zhang, X. Jiang, G. Li, Q. Yao, J. Lee, A red-phosphorous-assisted ball-milling synthesis of few-layered $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene) Nanodot Composite, *Chem. Nano. Mat* **4** (2018) 56–66, doi: <https://doi.org/10.1002/cnma.201700232>.
71. W. Sun, S. A. Shah, Y. Chen, Z. Tan, H. Gao, T. Habib, M. Radovic, M. J. Green, Electrochemical etching of Ti_2AlC to Ti_2CT_x (MXene) in low-concentration hydrochloric acid solution, *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 21663–21668, doi: <https://doi.org/10.1039/C7TA05574A>.
72. S.-Y. Pang, Y.-T. Wong, S. Yuan, Y. Liu, M.-K. Tsang, Z. Yang, H. Huang, W.-T. Wong, J. Hao, Universal strategy for HF-free facile and rapid synthesis of two-dimensional mxenes as multifunctional energy materials, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 9610–9616, doi: <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02578>.
73. S. Yang, P. Zhang, F. Wang, A. G. Ricciardulli, M. R. Lohe, P. W. M. Blom, X. Feng, Fluoride-free synthesis of two-dimensional titanium carbide (MXene) using a binary aqueous system, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **57** (2018) 15491–15495, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201809662>.
74. J. Chen, M. Chen, W. Zjou, X. Xu, B. Liu, W. Zhang, C. Wong, Simplified synthesis of fluoride-free $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ via electrochemical etching toward high-performance electrochemical capacitors, *ASC Nano* **16** (2022) 2461–2470, doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c09004>.
75. L.-P. Yu, L. Xu, L. Lu, Z. Alhalili, X.-H. Zhou, Thermal Properties of MXenes and Relevant Applications, *Chem Phys Chem* **23** (2022) e202200203, doi: <https://doi.org/10.1002/cphc.202200203>.
76. Y.-Y. Peng, B. Akuzum, N. Kurra, M.-Q. Zhao, M. Alhabeab, B. Anasori, E. C. Kumbur, H. N. Alshareef, M.-D. Ger, Y. Gogotsi, All-MXene (2D titanium carbide) solid-state microsupercapacitors for on-chip energy storage, *Energy. Environ. Sci.* **9** (2016) 2847–2854, doi: <https://doi.org/10.1039/c6ee01717g>.
77. J. Pang, R. G. Mendes, A. Bachmatiuk, L. Zhao, H. Q. Ta, T. Gemming, H. Liu, Z. Liu, M. H. Rummeli, Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems, *Chem. Soc. Rev.* **48** (2019) 72–133, doi: <https://doi.org/10.1039/c8cs00324f>.
78. M. R. Lukatskaya, S. Kota, Z. Lin, M. Zhao, N. Shpigel, M. D. Levi, J. Halim, P. Taberna, M. W. Barsoum, P. Simon, Y. Gogotsi, Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides, *Nat. Energy* **2** (2017) 17105, doi: <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.105>.
79. R. Ma, Z. Chen, D. Hhao, X. Zhang, J. Zhuo, Y. Yin, X. Wang, G. Yang, F. Yi, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for electrode materials of supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* **9** (2021) 11501–11529, doi: <https://doi.org/10.1039/D1TA00681A>.
80. P. Simon, Two-dimensional MXene with controlled interlayer spacing for electrochemical energy storage, *ACS Nano* **11** (2017) 2393–2396, doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01108>.
81. J. Yan, C. E. Ren, K. Maleski, C. B. Hatter, B. Anasori, P. Urbankowski, A. Sarycheva, Y. Gogotsi, Flexible MXene/Graphene Films for Ultrafast Supercapacitors with Outstanding Volumetric Capacitance, *Adv. Funct. Mater.* **27** (2017) 1701264, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201701264>.
82. M. Boota, B. Anasori, C. Voigt, M.-Q. Zhao, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, Pseudocapacitive Electrodes Produced by Oxidant-Free Polymerization of Pyrrole between the Layers of 2D Titanium Carbide (MXene), *Adv. Mater.* **28** (2016) 1517–1522, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201504705>.
83. L. Li, N. Zhang, M. Zhang, X. Zhang, Z. Zhang, Flexible $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /PEDOT:PSS films with outstanding volumetric capacitance for asymmetric supercapacitors, *Dalton Trans.* **48** (2019) 1747–1756, doi: <https://doi.org/10.1039/c8dt04374d>.
84. Z. L. Wang, Triboelectric Nanogenerators as New Energy Technology for Self-Powered Systems and as Active Mechanical and Chemical Sensors, *ASC Nano* **7** (2013) 9533–9557, doi: <https://doi.org/10.1021/nn404614z>.
85. Y. Dong, S. S. K. Mallineni, K. Maleski, H. Behlow, V. N. Mochalin, A. M. Rao, Y. Gogotsi, R. Podila, Metallic MXenes: A new family of materials for flexible triboelectric nanogenerators, *Nano Energy* **44** (2018) 103–110, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.044>.
86. C. Cui, R. Cheng, H. Zhang, C. Zhang, Y. Ma, C. Shi, B. Fan, H. Wang, X. Wang, Ultrastable MXene@Pt/SWCNTs' nanocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Adv. Funct. Mater.* **39** (2020) 2000693, doi: <https://doi.org/10.1002/>

- adfm.202000693.
87. D. Johnson, B. Hunter, J. Christie, C. King, E. Kelley, A. Djire, Ti₂N nitride MXene evokes the Mars-van Krevelen mechanism to achieve high selectivity for nitrogen reduction reaction, *Sci. Rep.* **12** (2022) 657, doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-04640-7>.
 88. W. Peng, M. Luo, X. Xu, K. Jiang, M. Peng, D. Chen, T. S. Chan, Y. Tan, Spontaneous atomic ruthenium doping in Mo₂CT_x MXene defects enhances electrocatalytic activity for the nitrogen reduction reaction, *Adv. Energy Mater.* **10** (2020) 2001364, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202001364>.
 89. Q. Fang, Y. Gao, W. Zhang, F. Sun, J. Pan, G. Zhuang, S. Deng, Z. Yao, J. Wang, Oxygen groups enhancing the mechanism of nitrogen reduction reaction properties on Ru- or Fe-supported Nb₂C MXene, *J. Phys. Chem. C* **125** (2021) 14636–14645, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02477>.
 90. Y. Guo, T. Wang, Q. Yang, X. Li, H. Li, Y. Wang, T. Jiao, Z. Huang, B. Dong, W. Zhang, Highly efficient electrochemical reduction of nitrogen to ammonia on surface termination modified Ti₃C₂T_x MXene nanosheets, *ACS Nano* **14** (2020) 9089–9097, doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04284>.
 91. X. Xie, S. Chen, W. Ding, Y. Nie, Z. Wei, An extraordinarily stable catalyst: Pt NPs supported on two-dimensional Ti₃C₂X₂ (X = OH, F) nanosheets for oxygen reduction reaction, *Chem. Commun.* **49** (2013) 10112–10114, doi: <https://doi.org/10.1039/c3cc44428g>.
 92. C. Cheng, X. Zhang, Z. Fu, Z. Yang, Strong metal-support interactions impart activity in the oxygen reduction reaction: Au monolayer on Mo₂C (MXene), *J. Phys. Condens. Matter* **30** (2018) 475201, doi: <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aae7ab>.
 93. R. P. Pandey, K. Rasool, V. E. Madhavan, B. Aissa, Y. Gogotsi, K. A. Mahmoud, Ultrahigh-flux and fouling-resistant membranes based on layered silver/MXene (Ti₃C₂T_x) nanosheets, *J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 3522–3533, doi: <https://doi.org/10.1039/C7TA10888E>.
 94. M. Gandara, M. Nakagawa de Arruda, J. M. K. Assis, M. J. O. Martins, L. Rakočević, D. Mladenović, B. Šljukić, E. S. Gonçalves, Nb-MXene as promising material for electrocatalysis in energy conversion (OER/ORR) and storage, *Appl. Mater. Today* **40** (2024) 102356, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102356>.
 95. B. Cui, B. Hu, J. Liu, M. Wang, Y. Song, K. Tian, Z. Zhang, L. He, Solution-Plasma-Assisted Bimetallic Oxide Alloy Nanoparticles of Pt and Pd Embedded within Two-Dimensional Ti₃C₂T_x Nanosheets as Highly Active Electrocatalysts for Overall Water Splitting, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018) 23858–23873, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b06568>.
 96. X. Liu, C. Chen, MXene enhanced the photocatalytic activity of ZnO nanorods under visible light, *Mater. Lett.* **261** (2020) 127127, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127127>.
 97. Z. Othman, A. Sinopoli, H.R. Mackey, K.A. Mahmoud, Efficient photocatalytic degradation of organic dyes by Ag-NPs/TiO₂/Ti₃C₂T_x MXene composites under UV and solar light, *ACS Omega* **6** (2021) 33325–33338, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03189>.
 98. Y. Hou, H. Ma, J. Li, S. Li, J.-C. Wang, L.-B. Qu, T. Lou, C.-X. Cui, Visible-light-driven reduction of CO₂ to CO with highly active and selective earth-abundant metal porphyrin-conjugated organic polymers, *Langmuir* **40** (2024) 16113–16120, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c00998>.
 99. F. Shahzad, M. Alhabeb, C.B. Hatter, B. Anasori, S. Man Hong, C. M. Koo, Y. Gogotsi, Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes), *Science* **353** (2016) 1137–1140, doi: <https://doi.org/10.1126/science.aag2421>.
 100. C. E. Ren, K. B. Hatzell, M. Alhabeb, Z. Ling, K. A. Mahmoud, Y. Gogotsi, Charge- and size-selective ion sieving through Ti₃C₂T_x MXene membranes, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 4026–4031, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01895>.
 101. P. Srimuk, J. Halim, J. Lee, Q. Tao, J. Rosen, V. Presser, Two-dimensional molybdenum carbide (MXene) with divacancy ordering for brackish and seawater desalination via cation and anion intercalation, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **6** (2018) 3739–3747, doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04095>.
 102. K. Huang, Z. Li, J. Lin, G. Han, P. Huang, Two-dimensional transition metal carbides and nitrides (MXenes) for biomedical applications, *Chem. Soc. Rev.* **47** (2018) 5109–5124, doi: <https://doi.org/10.1039/c7cs00838d>.
 103. A. Sinha, Dhanjai, S. M. Mugo, J. Chen, K. S. Lokesh, 14 – MXene-based sensors and biosensors: next-generation detection platforms, in: C. M. Hussain (ed.), *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry, Modern Trends in Analysis*, Elsevier, 2020, pp. 361–372, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816699-4.00014-1>.
 104. Y. Gogotsi, The future of MXenes, *Chem. Mater.* **35** (2023) 8767–8770, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c02491>.
 105. C. Shuck, Y. Gogotsi, Taking MXenes from the Lab to Commercial Products, *Chem. Eng. J.* **401** (2020) 125786, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125786>.
 106. W. Cao, J. Nie, Y. Cao, C. Gao, M. Wang, W. Wang, X. Lu, X. Ma, P. Zhong, A review of how to improve Ti₃C₂T_x MXene stability, *Chem. Eng. J.* **496** (2024) 154097, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154097>.

SUMMARY

From MAX to MXenes: Development, Properties and Applications of a New Group of 2D Materials

Gabrijela Ljubek,^{a} Augustin Brzić,^b and Marijana Kraljić Roković^{b*}*

The first MXene structure, $Ti_3C_2T_x$, was synthesised in 2011 by removing the aluminium layer from the Ti_3AlC_2 MAX phase. This process, known as chemical etching, paved the way for further development and synthesis of diverse MXene materials. The research has shown that MXenes possess a unique structure of several atomic layers of transition metal carbides and nitrides, resulting in exceptional properties, including high electrical conductivity, outstanding mechanical strength, hydrophilicity and a large specific surface area. Due to these characteristics, MXenes are recognised as innovative materials in fields such as energy storage, including supercapacitors and batteries, as well as in catalysis, sensing, electromagnetic shielding, water purification, biomedicine, electronics, etc. Various MXene synthesis methods have been developed, and their surface functionalisation potential further expands their applications, establishing them as one of the most promising groups of two-dimensional materials. This review provides a comprehensive overview of MXene synthesis, properties, and applications, as well as future research directions, underscoring their significance in the development of advanced materials and innovative technologies.

Keywords

Two-dimensional materials, MAX phase, MXene, $Ti_3C_2T_x$

^a University of Zagreb Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, HR-10 000 Zagreb, Croatia

^b University of Zagreb Faculty of Chemical Engineering and Technology, Trg Marka Marulića 19, HR-10 000 Zagreb, Croatia

Review

Received February 5, 2025

Accepted April 12, 2025