基于 MXene 空气电极的印刷柔性锌空电池及其应用研究

马维娟^{1,2},胡海翔^{1,2},瞿锐^{1,2},胡堃^{1,2},李路海^{1,2},莫黎昕^{1,2*}

(1.北京印刷学院,北京 102600; 2.北京市印刷电子工程技术研究中心,北京 102600)

摘要:目的 探究承印材料和添加单层或少层 Mxene (SL Mxene) 对柔性锌空电池性能的影响,以及在 不同氧气含量环境下的表现。方法 利用丝网印刷在不同承印基材上制备柔性锌空电池,研究承印材料 对柔性锌空电池放电性能的影响。结果 得到了在 PE 防水膜上印刷的柔性锌空电池放电性能最佳,初始 开路电压最高,达到 5.5 V。在此基础上,探究 SL MXene 的质量分数对电池放电性能的影响。利用 HCl 与 HF 混合溶液对 Ti₃AlC₂进行刻蚀,并剥离得到 SL MXene,将 SL MXene 加入空气电极油墨中,发现 SL MXene 添加量超过 2%时,柔性锌空电池的放电电压保持平稳,放电电压不再改变,并且在弯折时电 池的放电电压保持平稳;弯折 200 次后,电池的放电电压保持 96%以上。结论 改变柔性锌空电池所处 环境中的氧气含量时,其放电电压表现出与氧气含量呈正相关的特性,表明其在氧气智能包装领域具有 应用潜力。

关键词:印刷锌空电池;柔性电子;MXene;氧气传感;智能包装

中图分类号: TB48; TB32; TQ152 文献标志码: A 文章编号: 1001-3563(2024)13-0042-08 DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.13.006

Flexible Zinc-air Batteries Based on MXene Air Electrodes and Their Applications

MA Weijuan^{1,2}, HU Haixiang^{1,2}, QU Rui^{1,2}, HU Kun^{1,2}, LI Luhai^{1,2}, MO Lixin^{1,2*}

(1. Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China; 2. Beijing Engineering Research Center of Printed Electronics, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the effect of substrate materials and the addition of single-layer MXene (SL MXene) on the performance of flexible zinc-air batteries, as well as the battery performance in environments with different oxygen contents. Flexible zinc-air batteries were prepared on different substrate materials through screen printing. The effect of substrate materials on the discharge performance of flexible zinc-air batteries was studied. It was found that the discharge performance was the best for batteries printed on PE waterproof film, with the highest initial open-circuit voltage reaching 5.5V. Based on this, the effect of the mass fraction of SL MXene on the battery discharge performance was investigated. SL MXene of a single layer or few layers was obtained by etching and peeling Ti_3AlC_2 using a mixed solution of HCl and HF. When SL MXene was added to the air electrode ink, it was found that the discharge voltage also remained stable during bending. And after 200 bending cycles, the discharge voltage remained above 96%. When the oxygen content in the environment of the flexible zinc-air battery varies, its discharge voltage shows a positive correlation with the oxygen content, indicating its potential application in the field of oxygen

收稿日期: 2024-05-07

基金项目: 2023 年度北京市教委-市自然基金委联合资助项目(23JB0032); 国家重点研发计划(2022YFC2305000/ 2022YFC2305005);北京市属高等学校高水平科研创新团队建设支持计划项目(BPHR20220107); 2023 年北京市大学生 创新创业训练项目(22150324082)

smart packaging.

KEY WORDS: printed zinc-air battery; flexible paper electronics; MXene; oxygen sensor; intelligent packaging

随着能源危机和环境问题的加剧,利用环保、可持续的能源替代化石燃料成为全球关注的焦点^[1]。其中,金属空气电池因其正极参与反应的物质是氧气,可不断地进行反应,同时具有成本低、理论能量密度大等优势而受到广泛关注^[2]。相较于锂空电池、镁空电池、铝空电池等,锌空电池具有价格低廉、稳定性好等优点,成为金属空气电池的研究热点^[34]。柔性锌空电池不仅具有优异的电学性能,还能满足日益增长的柔性电子器件供能需求,适应各种复杂的工作环境,是发展新一代柔性器件的重要组成部分。

近年来,印刷技术因其可大面积印刷、柔性化、 批量化生产等特点被广泛应用到柔性电子器件的制 造中。但是,利用印刷技术制造柔性锌空电池的研究 还比较少,为数不多的研究主要集中于电极油墨、凝 胶电解质以及印刷技术等方面^[5-9]。例如:Zhang 等^[5] 利用 3D 打印技术制备柔性锌空电池的正、负极,制 备所得正、负极具有多孔微结构,促进氧气在正极中 扩散的同时,使得负极锌的氧化反应进行得更加充 分。Chotipanich等^[10]通过向锌电极油墨中添加炭黑 以提高锌电极的导电性,添加 Na₂SiO₃或 Bi₂O₃抑制 锌颗粒表面的钝化,并提供有效的电解质通道。总体 来讲,承印基材作为柔性锌空电池的支撑体,同时发 挥了氧气扩散的作用,对印刷柔性锌空电池的性能起 着至关重要的作用,但目前还缺乏承印基材对印刷柔 性锌空电池性能影响的系统研究。

锌空电池的性能在很大程度上受到空气阴极缓 慢的氧反应动力学限制,因此高效、耐用的氧还原反 应(ORR)催化剂是提高锌空电池放电性能的关键^[11-12]。 目前的催化剂主要以贵金属、氮掺杂的碳材料等为 主,但这些催化剂面临成本相对较高、资源有限等问 题,阻碍了其在柔性锌空电池中的应用^[13-16]。MXene 即二维过渡金属碳化物、氮化物或碳氮化物,是一种 新型二维材料,具有导电性高、表面官能团可调节和 表面活性位点多等特点,使其在催化领域具有巨大的 应用潜力^[17-18]。2019年, Lin 等^[19]利用 HF 对 Ti₃AlC₂ 进行刻蚀,利用四丙基氢氧化铵对其进行剥离,获得 了厚度为 0.5~2.0 nm 的单层 MXene, 通过电化学性 能测试证实制备的 Ti₃C₂ MXene 具有良好的 ORR 活 性和稳定性。因此, 探究 MXene 对印刷柔性锌空电 池性能的影响规律对开发高性能柔性锌空电池具有 重要意义。

针对印刷柔性锌空电池面临的承印基材与其性 能关系缺乏系统研究,以及 MXene 作为 ORR 催化剂 应用效果不明的问题,本文系统研究不同承印基材以 及 MXene 空气电极对柔性锌空电池性能的影响规 律。通过 HF+HCl 刻蚀 Ti₃AlC₂,并对刻蚀产物剥离 制备 SL MXene,将制备的 SL MXene 加入空气电极 油墨中,利用丝网印刷在不同的承印基材上制备柔性 锌空电池,研究不同承印基材以及 SL MXene 含量对 印刷柔性锌空电池放电性能的影响规律。最后,模拟 气调包装实际应用场景,考察氧气含量对柔性锌空电 池的影响规律,为柔性锌空电池在氧气智能包装方面 的应用提供技术支撑。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

主要材料:400目 Ti₃AlC₂ MAX,佛山市新烯科 技有限公司;BP2000导电炭黑,卡博特高性能材料 (珠海)有限公司;KOH,分析纯,天津市光复科 技发展有限公司;0.3 mm PE 防水膜廊坊高瑞环保科 技有限公司;1056d和1443r杜邦纸,温州鸿上包装 有限公司;RC高光相纸,北京联创佳艺影像新材料 技术有限公司;GC4-0/300Bi/300In 锌粉,莱茵辛克 锌材料制造有限公司;LiCl,分析纯,天津市津东天 正精细化学试剂厂;8000C-9300纳米导电银浆,深圳 市向日葵电子材料有限公司;HF,分析纯,天津市津 东天正精细化学试剂厂;HCl,分析纯,北京化工厂。

主要仪器: VK-X200 激光共聚焦形貌测量显微 镜,基恩士有限公司; HC-3018 高速离心机,安徽中 科中佳科学仪器有限公司; D/MAX-TTRIII(CBO) X 射线衍射仪,德国布鲁克 AXS 有限公司; PGSTAT302N 电化学工作站,德国布鲁克 AXS 有限 公司; RTS-9 四探针方阻测试仪,广州四探针科技有 限公司; S-4800 超高分辨冷场发射扫描电子显微镜, 日立有限公司。

1.2 实验操作步骤

MXene 的制备(图 1a):将 10 mL 的 HCl、10 mL 的 HF 和 5 mL 的 H₂O 混合,向混合液中加入 1 g Ti₃AlC₂MAX,加热至 36 ℃,搅拌 12 h^[20-21];将分散 液在 3 500 r/min 下离心 1 min,保留下层沉淀,向离 心管中加入去离子水;多次重复上述操作至 pH=7, 得到多层 MXene;将 1 g LiCl 溶于 20 mL 去离子水 中,将多层 MXene 分散于上述溶液中,室温下搅拌 12 h;将分散液倒入离心管中,以 3 500 r/min 的转速 离心 1 min,保留下层沉淀,加入去离子水,摇匀后 再次离心,多次重复此操作至分散液可以黏附在离心 管壁上;将离心管中的分散液用氮气鼓泡 10 min,冰 浴超声 30 min,以 3 000 r/min 的转速离心 15 min, 取上层分散液,得到 SL MXene 分散液。 空气电极油墨的制备(图 1b):将不同质量的 SL MXene 分别分散于 2.7 g 去离子水中,超声 5 min; 将以上分散液与 2.4 g 乙二醇、0.3 g 丙三醇混合,加 入 1 g PVP 搅拌至其完全溶解后,加入 1.25 g 导电炭 黑,利用三辊研磨机研磨 3 次,分别得到 SL MXene 的质量分数为 0、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%的空 气电极油墨。

锌电极油墨的制备(图 1c):将 0.7 g PVP 溶于 1 g 异丙醇和 0.3 g 丙三醇的混合溶液中,加入 0.1 g 导电 炭黑和 5 g 锌粉,利用三辊研磨机研磨 3 次,得到锌 电极油墨。

凝胶电解质的制备(图 1d):将1g PVA 加入到 10g去离子水中,水浴加热至 85 ℃,搅拌 30 min; 将1g KOH溶于2 mL去离子水中,将溶液滴加至 PVA 溶液中,继续搅拌 10 min 至2 种溶液充分混合。将 得到的混合液倒入聚四氟乙烯模板中,在-20 ℃条件 下,冷冻 24 h,得到 PVA 凝胶电解质。

纸基柔性锌空电池的印刷:在不同的承印基材上 分别印刷导电银浆作为锌空电池的集流体,再将加入 不同质量分数 SL MXene 的空气电极油墨和锌电极油 墨,分别通过丝网印刷印到承印基材上,然后将凝胶 电解质贴附到电池正负电极上,以此获得柔性锌空电 池。确定承印基材后,将空气电极油墨更换为 SL MXene 质量分数为 0、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%的油墨。 重复上述印刷步骤,得到不同 SL MXene 质量分数的 柔性锌空电池。

1.3 性能测试与表征

SEM 测试:将 SL MXene 分散液滴于相纸上,烘干,采用扫描电子显微镜在加速电压 5 kV 时对 SL MXene

形貌进行观测。

XRD测试:将 MAX、SL MXene 粉末分别填入 XRD 样品槽中,并将粉末压平,测试时参数设置旋 转角度为 4°~80°,扫描速度为 10(°)/min。

方阻测试:利用丝网印刷制备空气电极油墨涂 层,以获得厚度相同的涂层,利用四探针方阻测试仪 对不同 MXene 含量的空气电极油墨印刷涂层进行方 阻测试,每个样品测试 10 次,记录每个样品的方阻 阻值数据并取平均值。

放电曲线测试:利用两电极体系,将电池连接到电 化学工作站,利用恒电流计时法,选用 Chrono Potentiometry (Δt >1 ms),设置测试时间为 7 000 s、电流 为 1 mA、采点间隔为 60 s。

氧气传感测试:将电池置于自封袋中,连接电化 学工作站,利用恒电流计时法对电池电压进行实时检 测,待放电电压平稳后,将自封袋密封,并向自封袋 中不断充入氮气将其中的空气排出。之后停止向自封 袋中充入氮气,并打开自封袋,使电池处于空气中。

粗糙度测试:将承印基材置于载玻片上,使其保持 平整,利用激光共聚焦显微镜对其粗糙度进行测试。

弯折循环稳定性:将柔性锌空电池按照 0°、30°、 60°的顺序反复弯折,每个角度停留 10 s,同时测试 对应角度下柔性锌空电池的放电电压。

2 结果与讨论

2.1 MXene 的表征

Ti₃AlC₂ MAX 是一种三维层状材料,其结构由 多个层状单元组成,Ti 原子和 Al 原子层交替排列, 形成近密堆积的六方层状结构,碳原子填充八面体空



图 1 印刷柔性锌空电池的制备流程

Fig.1 Preparation process of printed flexible zinc-air battery

注: a 为 MXene 制备; b 为空气电极油墨制备; c 为锌电极油墨制备; d 为凝胶电解质制备。

隙, Ti₃AlC₂呈现出规整的层状结构(图 2a、b)^[22]。 利用 HF+HCl 刻蚀 Ti₃AlC₂MAX,可将 Ti₃AlC₂MAX 中 的 Al 元素去除,拉大层间距(图 2c),再利用 LiCl 对多 层 MXene 进行插层,将其剥离成单层或少层的 SL MXene。SL MXene 的边长约为 924 nm(图 2d)。

SL MXene 分散液为暗绿色,在激光照射下会呈现丁达尔效应(图 3a)^[23]。图 3b 是 Ti₃AlC₂和 SL MXene 的 XRD 曲线对比,其中 Ti₃AlC₂ MAX 在 9.57°(002)、19.16°(004)、38.84°(104)、41.96°(105) 处有特征峰,经过刻蚀剥离得到 SL MXene 后,其特征峰(002)左移至 7.72°,属于 Ti₃AlC₂ MAX 的主峰

(104)消失。这是由于 MAX 中的 Al 元素被刻蚀掉, 层间距被拉大导致的, XRD 测试结果表明 SL MXene 已经制备获得^[24]。将 SL MXene 分散液抽滤制得到 MXene 薄膜,利用四探针方阻测试仪测量薄膜的方 阻,利用式(1)进行计算,得出 SL MXene 的电导 率为 7 000 S/cm。

$$\sigma = \frac{1}{W \cdot R_{\rm s}} \tag{1}$$

式中: σ 为 MXene 电导率,S/cm;W为 MXene 膜厚度, cm; R_s 为 MXene 的方块电阻, Ω/\Box 。



图 2 MAX 原子结构(a)及 MAX(b)、MXene(c)、SL MXene(d)的形貌图 Fig.2 Atomic structure of MAX (a) and morphology of MAX (b), MXene (c) and SL MXene



a MXene胶体溶液

b Ti₃AlC₂ MAX、SL MXene的XRD图

图 3 MXene 的表征 Fig.3 Characterization of MXene

2.2 承印基材对印刷柔性锌空电池性能的 影响

柔性锌空电池的反应过程需要氧气的参与,因此 承印材料的透气性会直接影响柔性锌空电池的放电 性能。承印材料的表面粗糙度与透气性息息相关^[25]。 粗糙的表面能提供更多的扩散路径和通道, 使气体能 够更容易地通过承印材料^[26]。为此,本文选择 PE 防 水膜、杜邦纸 1056d、杜邦纸 1443r、相纸作为承印 基材,利用丝网印刷制备柔性锌空电池,探究承印基 材的表面粗糙度对柔性锌空电池的放电性能的影响。 对在 PE 防水膜、杜邦纸 1056d、相纸、杜邦纸 1443r 上印刷的柔性锌空电池的放电曲线进行测试,结果如 图 4 所示。上述 4 种承印基材制得的柔性锌空电池的 放电电压存在明显的差异,初始值分别为5.5、4.85、 4、3.69 V。由不同承印基材表面形貌可知(图5), PE 防水膜由松散的线状纤维相互搭接构成(图 5a), 其粗糙度为 75.85 μm, 这使得 PE 防水膜具有很好的 透气性,氧气能够透过纸张纤维进入电池内部参与反 应,因此在 PE 防水膜表面印刷制备的柔性锌空电池 放电电压最高。相比之下,杜邦纸 1056d 内部纤维 的致密程度明显高于 PE 防水膜 (图 5b), 粗糙度降 低为 16.12 μm, 在其表面印刷制备的柔性锌空电池 放电电压较 PE 防水膜明显降低。杜邦纸 1443r 与相 纸表面结构更为致密(图 5c、d),两者粗糙度分别为 8.89 μm 和 2.28 μm,因此其初始放电电压进一步降低。 相纸表面存在一层致密的 Al₂O₃ 纳米颗粒, 使得

其表面更加平滑,氧气难以透过相纸进入电池内部参与反应(图 5d),因此在相纸上印刷的柔性锌空电池 电压下降较快。由上述分析可知,承印材料表面结构 越松散、透气性越好,氧气越容易进入电池内部参与 反应,电池内部的氧气供应越充足,柔性锌空电池的 放电电压越高。

由图 4 可知,随着放电时间的延长,不同承印基 材制备的柔性锌空电池的放电电压均呈现不同程度 的下降趋势。其中,以 PE 防水膜作为承印基材的印 刷柔性锌空电池放电曲线较为平稳,而以杜邦纸



图 4 不同纸张上的锌空电池的放电电压曲线 Fig.4 Discharge voltage curves of zinc-air batteries on different sheets



c 杜邦纸1443r



图 5 承印基材的表面形貌 Fig.5 Surface morphology of substrate

1056d、相纸和杜邦纸 1443r 为承印基材的电池分别 在 25、62、84 min 时出现电压急速下降的拐点。本 文对上述4条放电电压随时间变化的曲线进行分析, 图 6 为其原理解释示意图。在放电过程中,凝胶电解质 将不断失水, PE 防水膜具备良好的防水性能(2000 mm 水柱 2 h 内不透水),因此其表面不会被凝胶电解质 析出的水分润湿铺展,其气孔始终保持开放状态,氧 气可以顺利进入电池内部参与反应 (图 6a)。杜邦纸 1056d 和 1443r 不具有防水特性且表面由纤维构成, 凝胶电解质失水析出的水分渗入纸张内部,使其纤维 构成的透气孔被堵住(图 6b),氧气难以透过纸张进 入电池继续参与反应,从而导致电池电压急速下降。 对相纸而言,其致密的 Al₂O₃ 纳米涂层使得氧气难以 透过纸张,只能通过其表面与凝胶电解质之间的缝隙 传递氧气。然而,当凝胶电解质失水后,水分将相纸 与凝胶电解质之间的缝隙堵住(图 6c),因此电池电 压出现急速下降。综上所述,随着放电时间的延长, 凝胶电解质逐渐失水,离子传输速率降低,导致电池 放电电压逐渐降低。同时,从凝胶电解质内部析出的 水分还可能进一步对承印基材内部的纤维空隙造成 堵塞,进一步阻碍了氧气的扩散。因此,当选用表面 结构松散、防水、粗糙度大的承印基材时,印刷出的 柔性锌空电池放电电压更加稳定。



图 6 承印基材渗水图 Fig.6 Water seepage diagram of bearing substrate 注: a 为 PE 防水膜; b 为杜邦纸; c 为相纸。

2.3 SL MXene 对印刷柔性锌空电池性能 的影响

根据上述实验结果,选择 PE 防水膜作为承印基 材,使用不同 SL MXene 含量的油墨印刷空气电极, 并对其放电性能进行测试(图 7)。SL MXene 的加入 显著提高了印刷柔性锌空电池的放电电压及其时间 稳定性。当 SL MXene 的加入质量分数为 2%时,电 池的放电电压在 80 min 内提高至 5.0 V,且放电电压 保持平稳。SL MXene 提高柔性锌空电池放电性能的 原因主要有 2 个方面。一方面,SL MXene 具有高比 表面积和丰富的官能团(如:一OH、一O等),有利 于其吸附氧分子并促进 ORR 进行。同时,SL MXene 表面含有大量的一F 悬空键,一F 悬空键的电负性影 响了 SL MXene 的电子结构,并作为 ORR 的活性位 点与氧分子发生相互作用,促使 ORR 的进行^[27,19]。 另一方面,本文制备的 SL MXene 具有较高的导电性 能(7000 S/cm), SL MXene 的加入降低了印刷柔性 锌空电池的内阻,从而提高电池的放电性能。当 SL MXene 质量分数分别为 0、0.5%、1%、1.5%、2%、 2.5%,空气电极油墨厚度为 28 μm 时,其表面电阻分 别为 303、165、104、94、86、74 kΩ/□。



Fig. / Discharge voltage curves of zinc-air batteries with different mass fractions of MXene added

2.4 印刷柔性锌空电池氧气传感应用研究

将柔性锌空电池弯折到不同角度时(图 8a),电 池的放电电压仍能稳定保持不变。此外,图 8a 为一 次循环,每个角度停滞 10 s,不断地对电池进行弯折, 测试其力学稳定性。柔性锌空电池在 150 次弯折循环 内,电池电压保持在 98.6%以上(图 8b)。然而随着凝 胶电解质的失水,柔性锌空电池的电压下降,弯折循环 至 200 次时,电池的电压仍保持在 96%以上。因此, 本研究制备的印刷柔性锌空电池具有出色的力学稳 定性,能够在受到外力弯曲的情况下仍然正常工作。

本文还对印刷柔性锌空电池的氧气传感性能进行了验证(图 9a),将电池放入自封袋中,通过向自 封袋中充入氮气对自封袋中的氧气含量进行调控。当 时间为 60 min 时,向装有电池的自封袋中冲入氮气, 使得氧气含量下降,电池电压由 4.8 V 下降至 2.6 V。 当时间为 66 min 时,打开自封袋并取出电池,使电 池所处环境的氧气体积分数恢复至 21%(空气),电池 的放电电压恢复(图 9b),电池所处环境中的氧气含量 会对电池的放电电压产生影响。由此可知,本文制备的 印刷柔性锌空电池具有作为自供能氧气传感器的潜力, 可将柔性锌空电池置于果蔬、肉类、水产等产品的气 调包装内部,通过电池的放电电压分析包装内部的氧 气含量,以此判断产品的新鲜度或包装密封性。



a 不同弯折情况下电池的放电电压

b 不同弯折次数下电池的电压变化

图 8 在弯折情况下柔性锌空电池的放电稳定性 Fig.8 Discharge stability of flexible zinc-air batteries in bending conditions



a 氧气传感测试

b 电压随时间的变化曲线

图 9 柔性锌空电池在氧气传感中的应用 Fig.9 Application of flexible zinc-air battery in oxygen sensing

3 结语

本文研究了承印基材以及 MXene 对印刷柔性锌 空电池的电学性能影响,并探索了印刷制备的柔性锌 空电池在氧气传感智能包装领域的应用前景,得出结 论如下:

1)承印基材的表面形貌和粗糙度、空气电极中 MXene 的含量、电池所处环境中的氧气含量均会对 柔性锌空电池的放电性能产生影响。

2) PE 防水膜具有疏松的纤维结构,在 PE 防水膜 上印刷的柔性锌空电池初始放电电压最高(5.5 V),放 电曲线更为平稳,不会出现电池电压急速下降的问题。

3) MXene 的加入可以明显提高柔性锌空电池的 放电性能,且空气电极的导电性随着 MXene 质量分 数的增加而提高,当 SL MXene 质量分数为 2%时, 柔性锌空电池的放电电压稳定在 5.0 V。 4)当柔性锌空电池所处环境中的氧气含量发生 变化时,其放电电压会发生相应的变化,这对其在氧 气智能包装中的应用有着重要意义。

参考文献:

- JIAO D, MA Z A, LI J S, et al. Test Factors Affecting the Performance of Zinc-Air Battery[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 44: 1-7.
- [2] 卢利来,李青山,孙元娜,等. 生物质炭材料作为金属空气电池阴极的研究进展[J]. 新型炭材料(中英文), 2023(6): 1018-1034.
 LU L L, LI Q S, SUN Y N, et al. Research Progress on Biomass Carbon as the Cathode of a Metal-Air Battery[J]. New Carbon Materials, 2023(6): 1018-1034.
- [3] 滕浩天, 王文涛, 韩晓峰, 等. 柔性锌-空气电池进展

与展望[J]. 物理化学学报, 2023, 39(1): 19-34. TENG H T, WANG W T, HAN X F, et al. Recent Development and Perspectives of Flexible Zinc-Air Batteries[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2023, 39(1): 19-34.

- [4] ZHANG T, WU N X, ZHAO Y H, et al. Frontiers and Structural Engineering for Building Flexible Zinc-Air Batteries[J]. Advanced Science, 2022, 9(6): e2103954.
- [5] ZHANG J, LI X L, FAN S, et al. 3D-Printed Functional Electrodes towards Zn-Air Batteries[J]. Materials Today Energy, 2020, 16: 100407.
- [6] WONGRUJIPAIROJ K, POOLNAPOL L, ARPORNWICHANOP A, et al. Suppression of Zinc Anode Corrosion for Printed Flexible Zinc-Air Battery[J]. Physica Status Solidi B Basic Research, 2017, 254(2): 1600442.
- [7] CHADUANG S, LAO-ATIMAN W, KHEAWHOM S. Improving Performance and yelability of Printed Flexible Zinc-Air Batteries Using Carbopol Gel Electrolyte[J]. ECS Transactions, 2017, 77(1): 55.
- [8] ZHONG Y T, PAN Z H, WANG X S, et al. Hierarchical Co₃O₄ Nano-Micro Arrays Featuring Superior Activity as Cathode in a Flexible and Rechargeable Zinc-Air Battery[J]. Advanced Science, 2019, 6(11): 1802243.
- [9] DOU H Z, XU M, ZHENG Y, et al. Bioinspired Tough Solid-State Electrolyte for Flexible Ultralong-Life Zinc-Air Battery[J]. Advanced Materials, 2022, 34(18): e2110585.
- [10] CHOTIPANICH J, ARPORNWICHANOP A, YONEZAWA T, et al. Electronic and Ionic Conductivities Enhancement of Zinc Anode for Flexible Printed Zinc-Air Battery[J]. Engineering Journal, 2018, 22(2): 47-57.
- [11] RAMAKRISHNAN S, VELUSAMY D B, SENGODAN S, et al. Rational Design of Multifunctional Electrocatalyst: An Approach towards Efficient Overall Water Splitting and Rechargeable Flexible Solid-State Zinc-Air Battery[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 300: 120752.
- [12] XU N N, WILSON J A, WANG Y D, et al. Flexible Self-Supported Bi-Metal Electrode as a Highly Stable Carbon- and Binder-Free Cathode for Large-Scale Solid-State Zinc-Air Batteries[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 272: 118953.
- [13] BAI Z, DENG Y P, CHEN Z. Reviving Zinc-Air Batteries with High-Density Metal Particles on Carbon[J]. Science Bulletin, 2020, 65(18): 1511-1513.
- [14] DAI L M, XUE Y H, QU L T, et al. Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(11): 4823-4892.
- [15] STACY J, REGMI Y N, LEONARD B, et al. The Recent

Progress and Future of Oxygen Reduction Reaction Catalysis: A Review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 69: 401-414.

- [16] WU G, ZELENAY P. Nanostructured Nonprecious Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(8): 1878-1889.
- [17] 李月霞, 刘全兵. MXene 基纳米材料在氧还原电催化中的应用[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(6): 1918-1930.
 LI Y X, LIU Q B. Application of MXene-Based Nanomaterials in Electrocatalysis for Oxygen Reduction Reaction[J]. Energy Storage Science and Technology, 2021, 10(6): 1918-1930.
- [18] 孟祥有,赵静,潘雅琴,等. MXene 在柔性与印刷电子领域中的研究进展[J]. 数字印刷, 2021(3): 41-54.
 MENG X, ZHAO J, PAN Y Q, et al. MXene in the Field of Flexible and Printed Electronics[J]. Digital printing, 2021(3): 41-54.
- [19] LIN H, CHEN L S, LU X Y, et al. Two-Dimensional Titanium Carbide MXenes as Efficient Non-Noble Metal Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction[J]. Science China Materials, 2019, 62(5): 662-670.
- [20] ANAYEE M, KURRA N, ALHABEB M, et al. Role of Acid Mixtures Etching on the Surface Chemistry and Sodium Ion Storage in Ti₃C₂T_x MXene[J]. Chemical Communications, 2020, 56(45): 6090-6093.
- [21] GUO T, ZHOU D, GAO M, et al. Large-Area Smooth Conductive Films Enabled by Scalable Slot - Die Coating of $Ti_3C_2T_x$ MXene Aqueous Inks[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(15): 2213183.
- [22] VAHIDMOHAMMADI A, ROSEN J, GOGOTSI Y. The World of Two-Dimensional Carbides and Nitrides (MXenes)[J]. Science, 2021, 372(6547): 1581.
- [23] LI X H, RAN F T, YANG F, et al. Advances in MXene Films: Synthesis, Assembly, and Applications[J]. Transactions of Tianjin University, 2021, 27(3): 217-247.
- [24] HU M M, ZHANG H, HU T, et al. Emerging 2D MXenes for Supercapacitors: Status, Challenges and Prospects[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(18): 6666-6693.
- [25] ECKHAUS S, WOLOCK I, HARRIS B L. Porosity of Paint Films. Water Vapor Adsorption and Permeability[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1953, 45(2): 426-428.
- [26] ZHENG Q, WANG H L, JIANG J, et al. Fractal Analysis of Surface Roughness Effects on Gas Diffusion in Porous Nanofibers[J]. Fractals, 2020, 28(7): 412-419
- [27] LIU C Y, LI E Y. Termination Effects of Pt/v-Ti_{n+1}C_nT₂ MXene Surfaces for Oxygen Reduction Reaction Catalysis[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(1): 1638-1644.