

文章编号: 1005-5630(2023)05-0044-09

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2023.005.006

高循环稳定性碳化钛/氧化石墨烯复合超级电容

张光彩^{1,2}, 陈 希¹

(1. 上海理工大学 光子芯片研究院, 上海 200093;
2. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 二维材料碳化钛($Ti_3C_2T_x$)因具有高导电性和大比表面积的特点, 在作为超级电容电极材料时, 可以实现较高的能量密度。然而, $Ti_3C_2T_x$ 在储能过程中会出现不可逆的氧化失活反应, 而且它与基底间的结合力较差, 这将导致碳化钛超级电容的循环稳定性欠佳, 极大地阻碍了其作为电极材料的广泛应用。将 $Ti_3C_2T_x$ 作为活性层与氧化石墨烯(GO)分层复合制作成超级电容电极, 覆盖在 $Ti_3C_2T_x$ 薄膜之上的 GO 层可以削弱氧化失活反应。同时, 对电极的热处理可提升 $Ti_3C_2T_x$ 对基底的附着力。这使得 $Ti_3C_2T_x$ /GO 复合电极的充放电循环稳定性明显改善, 在 5 000 次循环之后其容量仍高于初始容量。该设计可为制备高循环稳定性超级电容提供参考。

关键词: 碳化钛; 氧化石墨烯; 超级电容器; 循环稳定性
中图分类号: TK 02 **文献标志码:** A

High cycle-stability supercapacitors with $Ti_3C_2T_x$ MXene/graphene oxide composite electrodes

ZHANG Guangcai^{1,2}, CHEN Xi¹

(1. Institute of Photonic Chip, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. School of Optical-Electronic and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Due to high conductivity and large specific surface area, 2D titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$) can be used as an electrode material for supercapacitors with high energy density. However, the deactivation of $Ti_3C_2T_x$ through irreversible oxidation in energy storage and the poor surface interaction between $Ti_3C_2T_x$ and substrates result in poor cycle stabilities of $Ti_3C_2T_x$ supercapacitors, thereby greatly hindering wide applications of energy storage materials. In this paper, $Ti_3C_2T_x$ is used as an active layer and covered by a graphene oxide (GO) film. The GO film weakens the oxidation deactivation of $Ti_3C_2T_x$. Meanwhile, a heat treatment procedure of the

收稿日期: 2023-02-24

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(11974247)

第一作者: 张光彩(1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为飞秒激光光刻和超级电容储能器件。

E-mail: 202310303@st.usst.edu.cn

通信作者: 陈 希(1983—), 男, 教授, 研究方向为飞秒激光光刻、储能材料和光学人工智能。

E-mail: xichen@usst.edu.cn

electrode is involved to improve the surface interaction. This makes the cycling stability of the $Ti_3C_2T_x/GO$ composite electrodes significantly improved, and the capacitance is higher than the initial one after 5000 cycles. The results can provide an innovative pathway for the design and preparation of high cycle-stability supercapacitors.

Keywords: titanium carbide; graphene oxide; supercapacitors; cycle-stability

引言

消费电子和新能源电动汽车的快速发展对长寿命、高功率和高能量密度的储能设备的需求迅速增长,这极大地推动了人们对于超级电容(supercapacitor, SC)的探索^[1-2]。SC作为新一代的电化学储能设备,通过其电极表面快速离子吸附/解吸附的双电层效应而具有了高功率密度、长循环寿命和较高的安全性。但与此同时,较低的能量密度也限制了它的高功耗系统中的应用^[3-4]。

自从2004年,石墨烯(graphene)被英国曼彻斯特大学发现后,这种具有高比表面积、高导电性、高机械强度和高迁移率等优异特性的超薄二维材料就被作为超级电容的理想电极材料^[5-6]。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)作为石墨烯的氧化物,具有亲水和绝缘特性,其制备方法成熟。通过各种方法还原GO,从其表面去除含氧基团后获得的还原态GO(rGO)片是制备石墨烯超级电容的通用方法。但由于GO密度低,以其为电极的超级电容的体积能量密度受到限制^[7]。过渡金属碳化物作为二维材料家族的新成员,其符号为 $M_{n+1}X_nT_x$,其中M表示过渡金属(Ti, Mo, Zr, V等),X表示碳或氮,T表示其表面官能团(—F, —OH等)。 $Ti_3C_2T_x$ 作为自2011年以来最早发现也是最为典型的一种二维MXenes材料,已被证实有很大的潜力成为优异的超级电容电极材料^[8-12]。然而, $Ti_3C_2T_x$ 官能团性质受合成条件影响较大,易导致成膜的横向结合力较差。另外,频繁的氧化还原反应会给 $Ti_3C_2T_x$ 带来不可逆的氧化失活问题。这两个问题严重地影响了 $Ti_3C_2T_x$ 超级电容的循环稳定性,极大地阻碍了 $Ti_3C_2T_x$ 作为超级电容电极材料的广泛应用。

通过堆叠两种或者两种以上不同的功能材料来构建复合电极结构,已被证明是一种可以实现

性能协同效应的实用策略^[13-14]。MXene和GO复合的研究在储能^[15-16]、水处理^[17]和电磁屏蔽^[18-19]等多个领域展开,但是到目前为止,二者的杂化复合主要是通过两种材料的机械混合实现的^[15-19]。比如Sikdar等^[20]用金属锌颗粒诱导MXene/rGO三维复合电极10000次循环后容量保持率为81%;Radha等^[16]制备的MXene/rGO气凝胶在1500次循环后测得容量保持率为90%;Yang等^[7]制备的氮掺杂的MXene/rGO复合电极在1000次循环后容量保持率为86%;Guo等^[21]制备的 $Ti_3C_2T_x/rGO$ 复合气凝胶在4000次循环后容量保持率为80%。这是由于简单的机械混合无法有效抑制MXene因其表面存在不饱和键而容易发生氧化。因此,提出基于 $Ti_3C_2T_x$ 作为活性材料层,将GO复合在 $Ti_3C_2T_x$ 之上作为保护层以防止其氧化失活,经过真空热处理提升薄膜对基底的附着力后作为超级电容的电极材料。这种做法将双电层效应与赝电容效应结合,在电化学测试中表现出较高循环稳定性,同时提升了超级电容的比容量。这种超级电容复合电极的设计制作可为大规模制备高性能超级电容提供思路。

1 实验部分

1.1 实验药品与试剂

药品与试剂:钛碳化铝(Ti_3AlC_2 ,质量分数 $\geq 90\%$)购买于南京先丰纳米材料科技有限公司(南京,中国)。聚乙烯醇(PVA,分析纯)、氯化锂(LiCl,分析纯)、丙酮(C_3H_6O ,分析纯)、无水乙醇(C_2H_6O ,分析纯)、氟化锂(LiF,分析纯)和盐酸(HCl,质量分数为36.0%~38.0%)均由国药控股化学试剂有限公司(上海,中国)提供。氧化石墨烯(GO, $4\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 悬浮液)购买于西格玛(上海,中国)。所有药品在使用前未

经进一步纯化。

1.2 $Ti_3C_2T_x$ 和 GO 的制膜

$Ti_3C_2T_x$ 的制备：以 Ti_3AlC_2 粉末为前驱体，采用温和蚀刻法合成 $Ti_3C_2T_x$ 。首先将 1.62 g LiF 加入到 40 mL 稀释后浓度为 9 mol/L 的盐酸中，在磁力搅拌器 (RCT-B-S025 型，德国 IKA 公司) 300 r/min 的转速下加热至 35 °C，使得二者充分混合，随后将 1 g Ti_3AlC_2 在 5 min 内少量多次缓慢加入到混合液中，保持 35 °C，并以 550 r/min 的转速搅拌反应混合物，在通风橱中反应 24 h。反应结束后将混合液以 3 500 r/min 在离心机 (卢湘仪 TG16) 中离心清洗 5 min，用去离子水反复清洗至 PH \geq 6。最后加入 35 mL 去离子水，用手摇动 10 min 使得大粒径少层碳化钛脱落分层，将混合液以 3 500 r/min 离心 1 h，即可收集得到 $Ti_3C_2T_x$ 悬浮液，质量浓度约为 10 mg·mL⁻¹。

GO 膜制备：将 GO 水悬浮液稀释至 2 mg·mL⁻¹，使用超声机 (KQ-800D) 超声处理 1 h 得到混合均匀的悬浮液。先将玻璃基底 (25 mm×25 mm×0.7 mm) 分别在丙酮、无水乙醇和去离子水中各超声清洗 15 min。随后使用 Plasma 等离子清洗机 (Harrick PDC-002) 对玻璃基底进行 30 min 亲水处理，使玻璃基板更具亲水性。再将 1 mL 的 GO 悬浮液滴注在玻璃基底上，室温下在通风橱中静置 24 h，晾干后获得 GO 膜。

$Ti_3C_2T_x$ 膜及 $Ti_3C_2T_x$ /GO 复合膜的制备：采用滴注法将 1 mL 的 $Ti_3C_2T_x$ 悬浮液滴加在亲水处理后的玻璃基底上，滴加多片后，室温下在通风橱中静置 24 h，晾干得到纯 $Ti_3C_2T_x$ 薄膜。再按不同复合比例分别将 1 mL 和 0.6 mL 的 GO 溶液滴加到 $Ti_3C_2T_x$ 薄膜上，通风橱中晾干后得到 $Ti_3C_2T_x$ /GO 复合膜，这 2 个样品分别命名为 TG-20 和 TG-12。将 GO 膜、 $Ti_3C_2T_x$ 膜、TG-20 膜、TG-12 膜在真空干燥箱中 200 °C 热处理 8 h，具体流程如图 1(a)~(d) 所示。

样品表征：使用探针式表面轮廓仪 (Bruker DektakXT) 来测试 GO 膜真空热处理前后的厚度变化，用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) (Zeiss Sigma 300) 来观察样品的表面形貌，使用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪 (Bruker D8 Advance) 来测试样品的晶格结构。

1.3 超级电容的组装与测试

PVA/LiCl 凝胶电解质的制备：先将 1 g PVA 添加到 10 mL 去离子水中，在磁力搅拌器 400 r/min 转速下加热到 80 °C，使其充分溶解，再将 2 g LiCl 加入到溶解后的混合溶液中继续在 80 °C、400 r/min 转速下充分混合 1 h 后，收集得到 4.72 mol/L 的 PVA/LiCl 凝胶电解质。

超级电容的组装测试：将电极薄膜一分为二，如图 1(e) 所示，在一端留出 10 mm×10 mm 的方

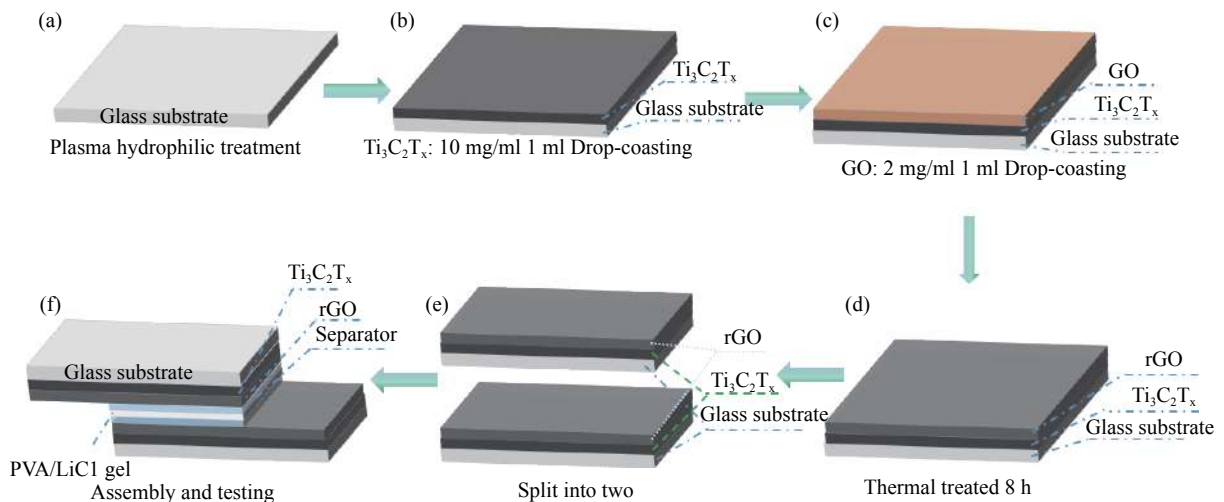


图 1 $Ti_3C_2T_x$ /GO 复合超级电容制备流程图

Fig. 1 Flow chart of preparation of a $Ti_3C_2T_x$ /GO composite supercapacitor

块, 将单层聚丙烯隔膜 (Celgard 2500, 25 μm) 剪成稍大的方块, 滴加 PVA/LiCl 凝胶电解质后夹成三明治状, 用夹子夹紧固定。组装完成后如图 1(f) 所示, 室温下使用电化学工作站 (Garmy Interface 1010E) 进行电化学测量。鳄鱼夹夹在超级电容的集电极上, 垫上钛箔, 防止鳄鱼夹破坏集电极薄膜。在不同扫速下进行循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 测试, 在不同电流密度下测量恒流充放电 (galvanostat charge discharge, GCD) 曲线, 并选择合适的电流密度进行循环稳定性测试, 在 100 kHz~0.01 Hz 频率范围内进行电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 测试。Ti₃C₂T_x 膜、TG-20 膜、TG-12 膜三明治结构超级电容的组装测试方法同上。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

热处理前后 Ti₃C₂T_x 的 XRD 谱图如图 2(a) 所示。Ti₃AlC₂ 的 (104) 和 (106) 峰在 39.1° 和 41.8° 时基本消失证明 Al 层被去除, 此外其 (002) 峰从 9.6° 移动到 8.05°, 说明在表面官能团 (如 —OH、—Cl、—F) 的加入下层间距增大, 形成了少层 Ti₃C₂T_x。需要注意的是, 热处理后 6.64° 的 (002) 峰消失, 这标志着 Ti₃C₂T_x 层间距均一化。Ti₃C₂T_x 的 XRD 在 25° 和 38° 的峰分别属于锐钛矿 TiO₂ 的 (101) 和 (004) 面, 表明锐钛

矿 TiO₂ 的产生, 这是 Ti₃C₂T_x 表面 Ti 原子上的 —O、—OH 基团和在热处理时解附的层间 H₂O 反应的产物^[22]。

真空热处理 GO 膜前后的 XRD 图像如图 2(b) 所示。热处理前的 GO 在 11.1° 左右有极强的 (001) 峰, 而真空热处理后的 GO 在 8.9° 附近的 (001) 峰强度几乎消失, 说明了 GO 较高程度的还原。19° 附近峰的存在是由于氧和水分堆叠在 rGO 片层之间^[23], 说明热处理后水分子仍然可及其层间, 不会阻挡电解质离子的传输。热处理后还出现了在 23.1° 的 (002) 晶面宽峰, 这表明 GO 膜表面含氧官能团的去除导致 GO 薄膜的致密化。使用台阶仪测得的厚度数据证实了这点。原始 GO 的厚度在 2.40 μm 左右, 经过真空热处理后的 GO 厚度仅有 1.22 μm 左右, 降低了近一半。因此, 推测对于 Ti₃C₂T_x/GO 复合膜来说, 覆盖在 Ti₃C₂T_x 之上的 GO 层经过热处理后被还原成为 rGO, 可以改善 Ti₃C₂T_x 的导电性。这一观点在电学测试中得到验证。同时, 热处理使得 GO 密堆积形成了保护层, 而且热处理带来的硬化效果也增加了 Ti₃C₂T_x 对基底的结合力, 提升了超级电容电极的成膜效果^[24]。

通过 SEM 观察了真空热处理对于样品表面形貌的影响, GO 在真空热处理前的表面形貌如图 3(a) 所示, 布满了干燥后留下的褶皱。热处理时由于温度达到表面不稳定含氧基团的化学键断裂所需的能量, 导致表面官能团的去除, 形成 CO, CO₂, H₂O 等气体从层间逸出。气体逸

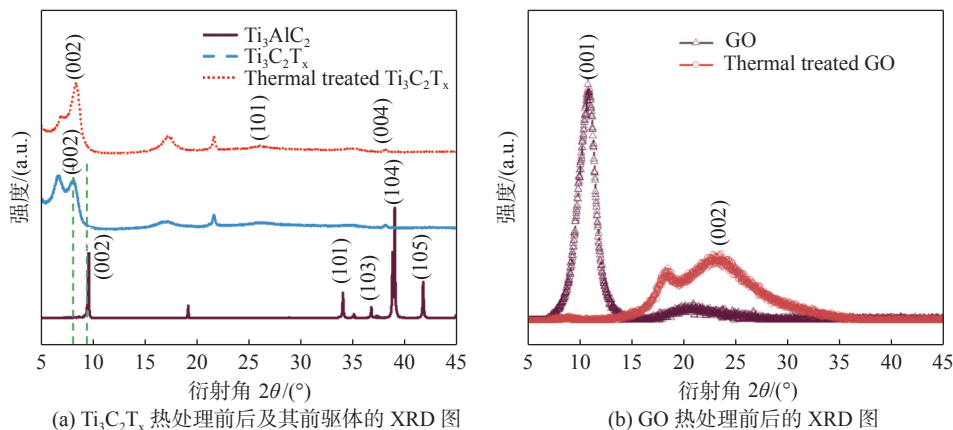


图 2 Ti₃C₂T_x 和 GO 薄膜热处理前后的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of Ti₃C₂T_x and GO thin films

出时的膨胀使得 GO 表面褶皱被撑开导致褶皱减少，表面变得更为平整，如图 3(b)所示，在气体逸出后形成较为平整的层状密堆积结构。

2.2 电化学测试结果

在 4.72 mol/L 的 PVA/LiCl 凝胶电解质中测试的 GO 薄膜电极超级电容的电化学性能如图 4

所示。该器件从 $500 \sim 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 不同扫速的 CV 图见图 4(a)，曲线呈近似矩形，标志着该器件良好的双电层效应。不同扫速下的比容量如图 4(b)所示，当扫速从 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 升至 $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时，面比容量保持率为 44.5%，显示了该器件较好的倍率性能；在 GCD 测试刚开始时，由于电化学活化作用，会有容量超过 100% 的情况出现。作

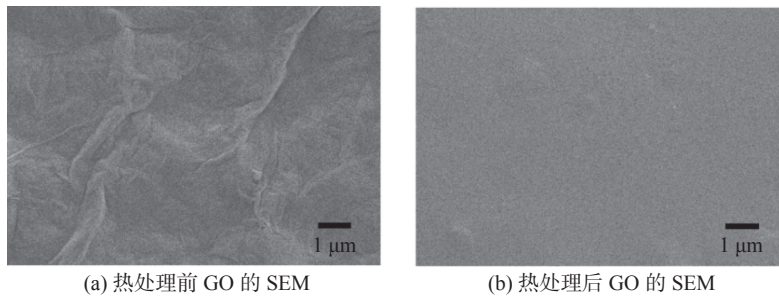


图 3 GO 薄膜热处理前后的表面 SEM 图

Fig. 3 Surface SEM images of GO before and after heat treatment

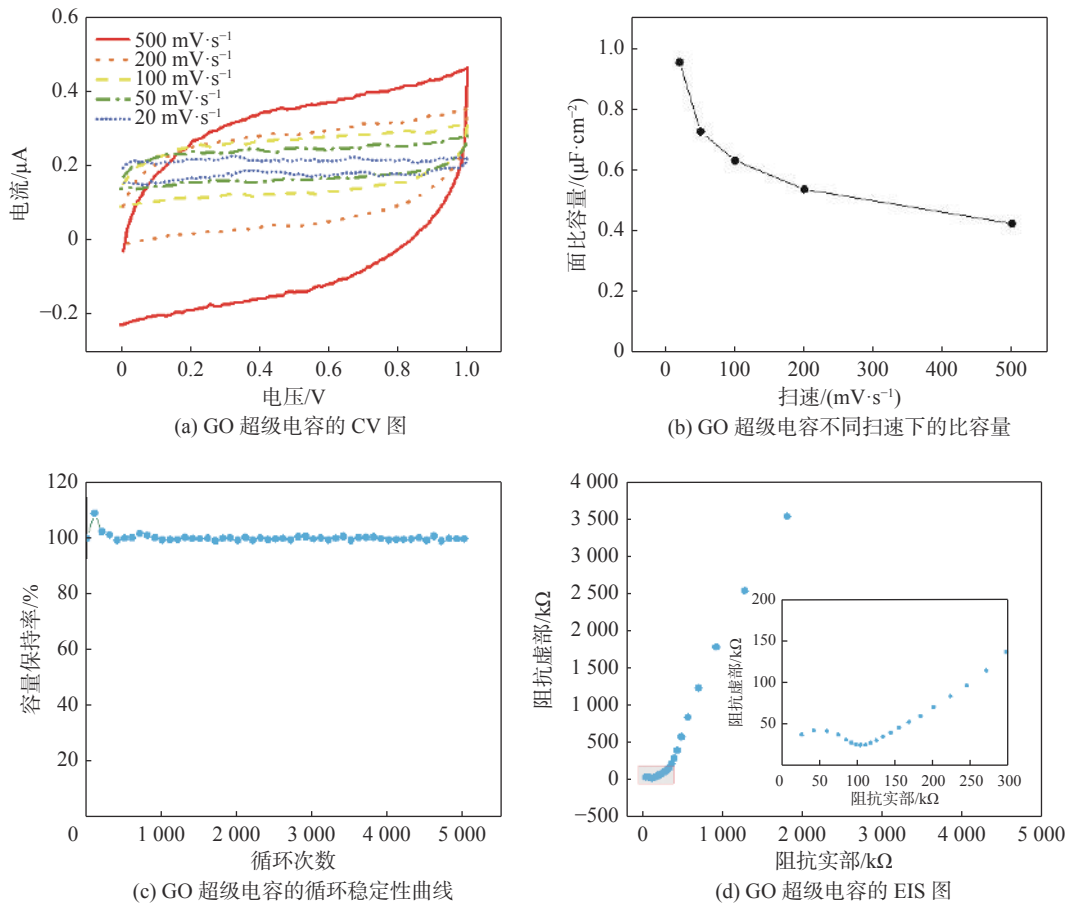


图 4 GO 超级电容的电化学测试结果图

Fig. 4 Electrochemical property measurement of GO supercapacitors

为以双电层效应为主的电极材料, 其容量在 5000 次循环后仍能保持在如图 4(c) 所示的 99.57% 以上, 展现了该材料良好的循环稳定性。电化学阻抗谱在图 4(d) 所示的高频区的半圆标志了电荷转移过程, 低频曲线在 x 轴上的截距表示器件的传荷阻抗和传质阻抗共同作用约为 $180 \text{ k}\Omega$, 说明 GO 的还原程度较高。

在同样的凝胶电解质中测试未经热处理的纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 超级电容的电化学性能。该器件不同扫速 CV 曲线见图 5(a), 该器件的 CV 曲线虽然基本呈矩形, 但是在电压窗口的两端却有明显的突出, 显示了该器件较强的赝电容效应; 该器件扫速从 $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 到 $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的面比容量

分别为 $212.43 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $27.65 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, 如图 5(b) 所示, 面比容量高速保持率约为 13.02%。由于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 是赝电容效应突出的电极材料, 赝电容效应不可逆转的氧化消耗了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极材料, 导致了容量的明显衰减, 从而导致在同样的 5000 次循环之后容量衰减到了如图 5(c) 所示的 81.18%; 电化学阻抗谱图 5(d) 中在高频区的 $1/4$ 圆标志着良好的电荷转移过程, 而几乎垂直于 x 轴的低频区谱线标志着较好的物质传递效果, 说明了插层赝电容反应的存在, 低频曲线在 x 轴上的截距表示器件的传荷阻抗和传质阻抗共同作用约为 $8 \text{ k}\Omega$ 。

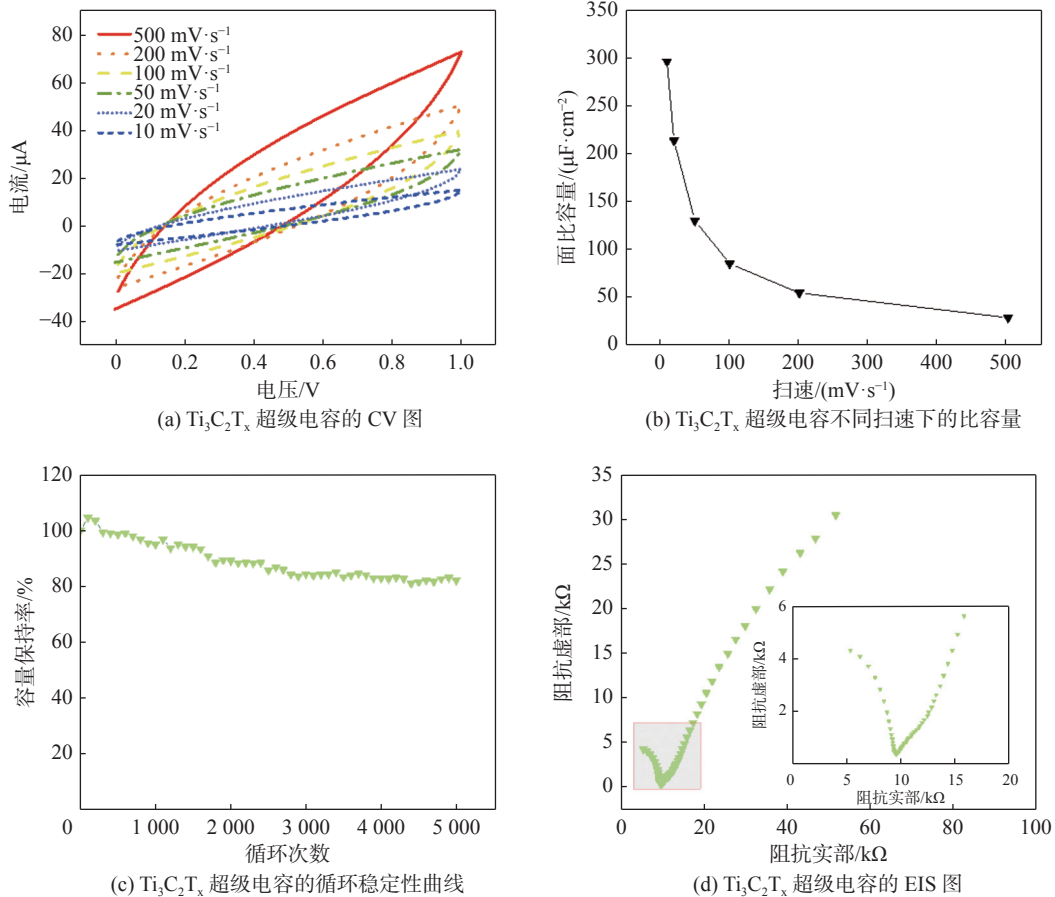


图 5 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 超级电容的电化学测试结果图

Fig. 5 Electrochemical property measurement of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ supercapacitors

相同测试条件下 2 mg GO 掺杂 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合薄膜超级电容的电化学性能如图 6 所示。该器件在不同扫速下的循环伏安曲线见图 6(a)。该曲线相对于纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 器件在电压窗口的两端肩部

突出更为明显, 标志着随着两种材料的复合带来更强的赝电容效应; 该器件的倍率性能如图 6(b) 所示, 也由于更强的赝电容反应有更大的衰减, 从扫速 $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 到 $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的保持率只有

11.83%，但是其 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的面比容量相对于纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 器件从 $294.96 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提升到了 $412.60 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，这主要归功于热处理后 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层间水等的消失使层间距变得更加规整均一。这些因素更加有利于带电离子的输运，提升了容量，与此同时，GO 的引入也增加了双电层效应。复合膜截面 SEM 如图 6(b) 所示，直观地证明了热处理对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层间距均一化的贡献。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 电极材料会产生不可逆转的氧化失活导致容量的衰减，但是在掺杂了 2 mg GO 并经过热处理之后，如图 6(c) 所示，在同样的 5000 次循环之后容量仍然保持在 100% 以上，相对于先

前 MXene/rGO 复合电极，超级电容的循环稳定性有明显的提升^[7,16,21]。这主要是由于在热处理后形成了如复合膜截面 SEM(如图 6(b))所示的 rGO 保护层，致密堆积的 rGO 保护了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 而抑制其氧化失活，而热处理带来的热冲击硬化效应使得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 对基底的附着力增加。图 6(d) 电化学阻抗谱在高频区不到的 1/4 圆标志着良好的电荷转移过程，而几乎垂直于 x 轴的低频区谱线标志着较好的物质传递效果，低频曲线在 x 轴上的截距表示器件的传荷阻抗和传质阻抗共同作用约为 $1.3 \text{ k}\Omega$ ，较低的内阻意味着离子输运与电荷转移更易发生。

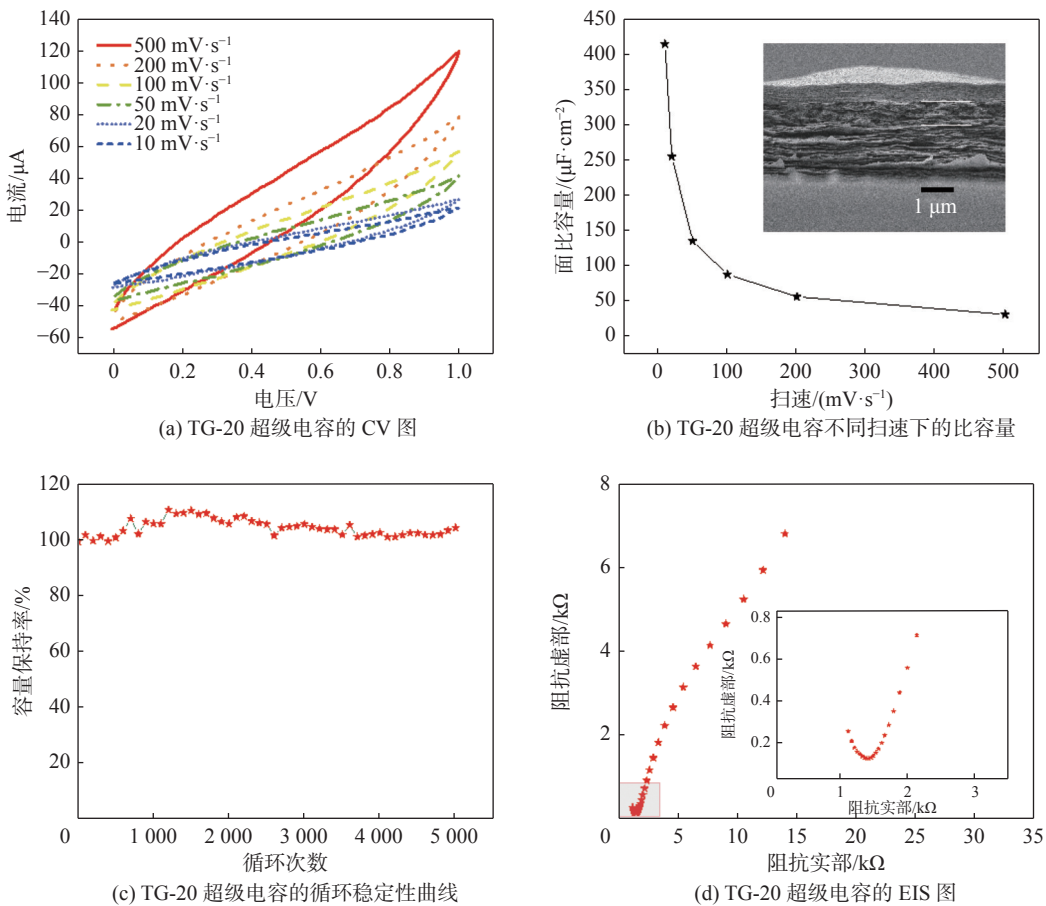


图 6 TG-20 超级电容的电化学测试结果

Fig. 6 Electrochemical test results of the TG-20 supercapacitor

在相同的凝胶电解质中，1.2 mg GO 掺杂 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合薄膜超级电容的电化学性能如图 7 所示。不同器件在 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下的 CV 图如图 7(a) 所示，TG-12 器件相对于 TG-20 器件在电压窗口的两端肩部有所减小，这说明 TG-12

器件相对于 TG-20 器件有着一定的容量差距。图 7(b) 所示的不同扫速下的比容量图也证实了这一点。推测这是因为 GO 掺杂量的减少导致容量降低。但相对于 1 mL GO 掺杂的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合薄膜超级电容，此器件的倍率性能有较大提升，从

扫速 $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 到 $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的保持率有 22.69%。如图 7(c) 所示, 在同样的 5000 次循环之后容量仍然保持在 96.11% 以上, 同样也是由于 12% 的 GO 掺杂经过热处理后, 致密的 GO 保护层抑制了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的失活, 但较薄的 GO 保护层的保护力稍差, 使得 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 有一定程度的氧化, 从

而导致容量损失; 图 7(d) 中, 电化学阻抗谱线几乎垂直于 x 轴, 这标志着较好的电容效果, 说明了赝电容反应的存在, 低频曲线在 x 轴上的截距表示器件的传荷阻抗和传质阻抗共同作用约为 $2.0 \text{ k}\Omega$, 相对于纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜导电性有所改善。

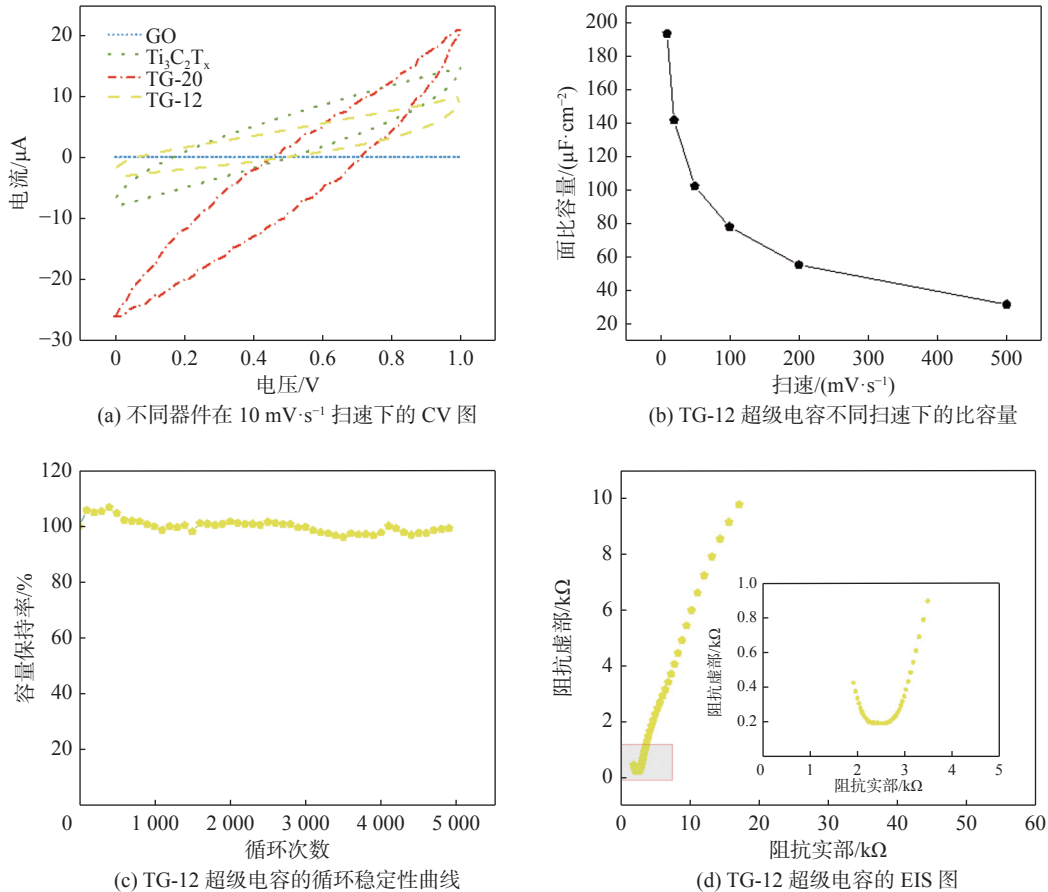


图 7 TG-12 超级电容的电化学测试结果图

Fig. 7 Electrochemical test results of the TG-12 supercapacitor

3 结 论

本文提出了一种新型超级电容的电极材料, 以 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 作为集电极和活性材料, 并在其中分层掺杂 GO 形成复合结构, 经过真空热处理后, 实现了热处理 GO 的双电层效应和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的赝电容效应的协同。经过真空热处理的 GO 进一步堆积形成的致密结构, 为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 提供了保护作用, 抑制了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在器件循环充放电中的氧化失活, 同时热处理带来的热冲击硬化作用也提升了复合膜对于基底的附着力。此外, 热处理作用

下 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的层间距变得均一化, 有利于带电离子的运输。在二者的协同作用下, 相对于纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 器件, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GO}$ 复合超级电容器件的循环稳定性提升了约 24%, 面比容量提升了约 40%。这种高导电性、可集成性和优异成膜能力的超级电容电极设计为大规模集成制备储能器件提供了新的可能性。

参考文献:

- [1] LIN J, PENG Z W, LIU Y Y, et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers[J].

- Nature Communications*, 2014, 5: 5714.
- [2] ZHANG C F, MCKEON L, KREMER M P, et al. Additive-free MXene inks and direct printing of micro-supercapacitors[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1795.
- [3] SALANNE M, ROTENBERG B, NAOI K, et al. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(6): 16070.
- [4] KO Y, KWON M, BAE W K, et al. Flexible supercapacitor electrodes based on real metal-like cellulose papers[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 536.
- [5] EL-KADY M F, KANER R B. Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1475.
- [6] KORKMAZ S, KARIPER İ A. Graphene and graphene oxide based aerogels: synthesis, characteristics and supercapacitor applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 27: 101038.
- [7] YANG L, ZHENG W, ZHANG P, et al. Freestanding nitrogen-doped d-Ti₃C₂/reduced graphene oxide hybrid films for high performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 300: 349 – 356.
- [8] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two - dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4248 – 4253.
- [9] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance[J]. *Nature*, 2014, 516(7529): 78 – 81.
- [10] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, et al. 25th anniversary article: MXenes: a new family of two - dimensional materials[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(7): 992 – 1005.
- [11] YAN P T, ZHANG R J, JIA J, et al. Enhanced supercapacitive performance of delaminated two-dimensional titanium carbide/carbon nanotube composites in alkaline electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 284: 38 – 43.
- [12] GAO Y P, WANG L B, LI Z Y, et al. Electrochemical performance of Ti₃C₂ supercapacitors in KOH electrolyte[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2015, 4(2): 130 – 134.
- [13] POMERANTSEVA E, GOGOTSI Y. Two-dimensional heterostructures for energy storage[J]. *Nature Energy*, 2017, 2(7): 17089.
- [14] VAHIDMOHAMMADI A, LIANG W T, MOJTABAVI M, et al. 2D titanium and vanadium carbide MXene heterostructures for electrochemical energy storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 41: 554 – 562.
- [15] SONG J J, GUO X, ZHANG J Q, et al. Rational design of free-standing 3D porous MXene/rGO hybrid aerogels as polysulfide reservoirs for high-energy lithium –sulfur batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(11): 6507 – 6513.
- [16] RADHA N, KANAKARAJ A, MANOHAR H M, et al. Binder free self-standing high performance supercapacitive electrode based on graphene/titanium carbide composite aerogel[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 892 – 899.
- [17] MING X, GUO A K, ZHANG Q, et al. 3D macroscopic graphene oxide/MXene architectures for multifunctional water purification[J]. *Carbon*, 2020, 167: 285 – 295.
- [18] ZHAO S, ZHANG H B, LUO J Q, et al. Highly electrically conductive three-dimensional Ti₃C₂T_x MXene/reduced graphene oxide hybrid aerogels with excellent electromagnetic interference shielding performances[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(11): 11193 – 11202.
- [19] CAI W R, MA W J, CHEN W H, et al. Microwave-assisted reduction and sintering to construct hybrid networks of reduced graphene oxide and MXene for electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 157: 106928.
- [20] SIKDAR A, DUTTA P, DEB S K, et al. Spontaneous three-dimensional self-assembly of MXene and graphene for impressive energy and rate performance pseudocapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 391: 138959.
- [21] GUO B Y, TIAN J, YIN X L, et al. A binder-free electrode based on Ti₃C₂T_x-rGO aerogel for supercapacitors[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 595: 124683.
- [22] LI Z Y, CHEN G R, DENG J, et al. Creating sandwich-like Ti₃C₂/TiO₂/rGO as anode materials with high energy and power density for Li-ion hybrid capacitors[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(18): 15394 – 15403.
- [23] KUMAR P, DIVYA N, RATAN J K. Study on the physico-chemical properties of reduced graphene oxide with different degrees of reduction temperature[J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2021, 18: 201 – 211.
- [24] ZHANG L J, OR S W. Self-assembled three-dimensional macroscopic graphene/MXene-based hydrogel as electrode for supercapacitor[J]. *APL Materials*, 2020, 8(9): 091101.

(编辑: 李晓莉)