

导电二维碳化钼 MXene 材料的制备与理论研究

刘国权¹, 蒋小娟^{1,2}, 周洁², 李友兵², 白小静²,
陈科², 黄庆², 都时禹²

(1. 河北科技大学 理学院, 石家庄 050018; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所 核能材料工程实验室, 宁波 315201)

摘要: 以 Mo、Y、Al 和 C 元素粉为原料, 用放电等离子烧结技术(SPS)在 1550 °C 合成了新颖的 $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ MAX 相, 并用较温和的化学刻蚀方法剥离得到相应手风琴状形貌的 MXene。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和能谱分析(EDS)手段对材料的化学组成、微观结构等进行了表征, 确定最终产物为表面带有官能团的 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ MXene。同时利用第一性原理密度泛函理论计算方法研究了新颖 $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ MAX 相以及对应的 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ MXene 的电子结构和性能, 计算结果表明两者均呈现出金属特性, 有望应用于储能、生物传感器和电催化等方面。

关键词: MAX; MXene; 第一性原理; 电子性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis and Theoretical Study of Conductive $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ MXene

LIU Guo-Quan¹, JIANG Xiao-Juan^{1,2}, ZHOU Jie², LI You-Bing², BAI Xiao-Jing²,
CHEN Ke², HUANG Qing², DU Shi-Yu²

(1. School of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Engineering Laboratory of Nuclear Energy Materials, Ningbo Institute of Industrial Technology, Chinese Academy Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: In this work, Mo, Y, Al, and C were used as raw materials to synthesize a novel $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ MAX phase by spark plasma sintering (SPS) at 1550 °C, and the corresponding accordion-like MXene was successfully obtained with a milder chemical etching method. The chemical composition and microstructure of the materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and energy dispersive spectrometer (DES). The final product was $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ MXene with functional groups on the surface. At the same time, the electronic structure and electronic properties of the novel $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ MAX phase and the corresponding $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ MXene were studied by the first-principles density functional theory. The calculated results show that all of them exhibit metallic properties, which are expected to be applied for energy storage, biosensors and electrocatalysis.

Key words: MAX; MXene; first-principles; electronic property

收稿日期: 2018-09-18; 收到修改稿日期: 2018-11-24

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0700100); 中国科学院前沿科学重点研究计划(QYZDB-SSW-JSC037); 中国科学院王宽诚率先人才计划卢嘉锡国际团队项目(rczx0800); 中国科学院创新交叉团队(关键核能技术交叉团队)项目 National Key Research and Development Program of China (2016YFB0700100); Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciences (QYZDB-SSW-JSC037); K. C. Wong Education Foundation (rczx0800); Key Technology of Nuclear Energy, 2014, CAS Interdisciplinary Innovation Team

作者简介: 刘国权(1962-), 男, 副教授. E-mail: liuguoquan62@126.com

通讯作者: 都时禹, 研究员. E-mail: dushiyu@nimte.ac.cn; 黄庆, 研究员. E-mail: huangqing@nimte.ac.cn

自 2004 年二维石墨烯(2D graphene)被发现以来,其独特的二维结构和物化性能备受人们关注,随后一系列二维材料相继被报道出来,如六方氮化硼(BN),过渡金属二硫化物(TMDs),金属氧化物和金属氢氧化物等^[1-4]。2011 年 Naguib 等^[5]在室温下用 HF 化学刻蚀的方法选择性的刻蚀掉 Ti_3AlC_2 MAX 相(其中 M 为前过渡金属, A 主要为 IIIA 或者 IVA 族元素, X 是 C 和/或 N, $n=1, 2$ 或者 3)的 Al 原子层,得到了表面带有 O/F/OH 官能团的 $Ti_3C_2T_x$ 2D 材料。因其与石墨烯的结构相似性,该类材料被命名为 MXene, 化学表达式为 $M_{n+1}X_n$ 。目前已报道的 MXene 材料有 20 余种,如 Ti_3C_2 、 Ti_2C 、 $(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_2C$ 、 $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3C_2$ 、 Ti_3CN 、 Ta_4C_3 、 Nb_2C 、 V_2C 、 Mo_2C 和 Nb_4C_3 等^[6-8]。新型 2D MXene 作为二维材料具有一些独特的性质,例如:独特的物理化学性质,大的比表面积,独特的层状结构,特殊的表面官能团等^[9-11]。这些特性使其在很多方面有着潜在的应用,近年来吸引了大量的学者对其进行实验和理论的研究^[12-15]。

目前选择性刻蚀 MAX 相的 A 层元素得到 MXene 方法已经有很多种,并且比较成熟。Alhabeab 等^[16]用不同浓度的 HF 对 Ti_3AlC_2 相进行剥离,发现 HF 的浓度越高剥离得越彻底,得到的 MXene 二维材料越薄;温和的刻蚀剂 LiF+HCl 在动态环境中也可以得到 MXene,其产物与低浓度的 HF 得到的形貌相似。Xuan 等^[17]用有机碱四甲基氢氧化铵(TMAOH)作为刻蚀剂刻蚀掉 Ti_3AlC_2 的 Al 原子层,得到了 Ti_3C_2 MXene。Urbankowski 等^[18]在 2016 年首次在高温熔融氟盐气氛中 550 °C 选择性刻蚀掉 Ti_4AlN_3 的 Al 层,成功得到了 Ti_4N_3 MXene。

到目前为止,报道的有关含 Mo 的三元 MAX 相有 Mo_2GaC 和 Mo_2Ga_2C 。第一个含 Mo 的三元 MAX 相是 Mo_2GaC ,由 Toth 等^[19]于 1967 年用 Mo 粉、C 粉、液体 Ga 在真空石英管中 850 °C 下合成。由于这种方法费时,后来 Hu 等^[20]将 Mo 粉和 C 粉先混合均匀,再与 Ga 混合均匀,900 °C 氩气氛围烧结 24 h 得到了 Mo_2GaC ,合成方法较之前节省时间。继而他们又合成了 M_2Ga_2C ,先将 Mo 粉和 C 粉按化学计量比在氩气氛围中以 1000 °C 烧结 12 h,将烧结后的样品与 Ga 混合,在 850 °C 烧结 48 h,得到 Mo_2Ga_2C ^[21]。Halim 等^[22]用 HF 对 Mo_2Ga_2C 进行剥离,并且成功地剥离掉 Ga 原子层,得到 Mo_2C MXene。另外,在合成三元 MAX 相时,可以在 MAX 的 M、A 或者 X 位进行固溶,来稳定原本不太稳定的 MAX 相,还可以添加超过传统 MAX 相使用的元素,得到一种新的固溶 MAX 相。Mo-Al-C 三元

MAX 相到目前为止只有在理论计算上证明它的存在性,其合成方法还比较困难。于是考虑合成含 Mo 的四元 MAX 相。Anasori 等^[23]合成了 Mo_2TiAlC_2 ,结构是 Ti 原子处于两个 Mo 原子之间, C 原子处于 Mo 和 Ti 之间。此外,理论计算方面对已有 MAX 和 MXene 的相关性能做了大量的研究工作,并预测了后续有可能实验合成出的 MAX 和 MXene 材料体系,对实验指导具有极其重要的意义^[24]。Meshkian 等^[25]用第一性原理的方法研究了 Mo_2ScAlC_2 的稳定性以及对应的 MXene 的稳定性,证明它们都是可以稳定存在的。Tao 等^[26]用第一性原理方法预测 $(Mo_{2/3}Sc_{1/3})_2AlC$ 是稳定存在的,合成出了这种新颖的 MAX 相,且选择性地刻蚀掉了 Al 和 Sc 原子,得到了新颖的 $Mo_{1.33}C$ MXene。Dahlqvist 等^[27]对新颖 $(Mo_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$ MAX 相进行了理论预测发现其声子谱没有虚频,证明了该材料是可以稳定存在的,并将元素粉用管式炉在 1600 °C 合成出 $(Mo_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$ MAX 相。

目前,关于 $(Mo_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$ 的块体烧结和化学剥离尚未有文献报道。本研究通过放电等离子烧结(SPS)的方法合成出新颖的 $(Mo_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$ MAX 相材料,采用较温和的化学刻蚀方法得到了相应的 2D $Mo_{1.33}CT_2$ MXene。同时利用第一性原理密度泛函理论计算方法研究了新颖 $(Mo_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$ MAX 相以及对应的 $Mo_{1.33}CT_2$ MXene 的电子结构和性能。

1 实验方法

本实验将 Mo, Y, Al(钼粉, 钇粉, 铝粉购买于有色金属研究院, 99.9%, 48 μm), C(青岛欧尔石墨有限公司, 99%, 74 μm)四种元素粉体按照化学计量比 $Mo : Y : Al : C = 4 : 2 : 3 : 3$ 混合均匀后装入石墨模具,利用 SPS 在 1550 °C、, 17 MPa 的氩气气氛条件下成功制备得到 $(Mo_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$ 块体。将块体材料用砂纸打磨去除表面杂质、破碎、研磨、过 37 μm 筛,得到刻蚀所需的粉体。将 0.5 g $(Mo_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$ 粉体加入到 LiF(1.436 g)+HCl(12 mol/L, 10 mL)的混合液中,在 35 °C 下搅拌反应 100 h,待反应结束后洗涤、离心即得 2D $Mo_{1.33}CT_2$ MXene。采用 XRD(X 射线粉末衍射仪 D8 ADVANCE)、配有 DES 的 SEM(FEI Quanta FEG 250)和 TEM(Tecna F20)对材料的物相组成、晶体结构和微观形貌进行表征。

采用第一性原理密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT),均通过 VASP 软件进行计算工作^[28-29]。赝势采用投影缀加平面波(PAW)形式,对应

平面波的截断能取为 500 eV 应用于 Mo 4p⁶4d⁵5s¹, Y4p⁶4d¹5s², Al3s²3p¹, C 2s²2p² 电子。交换关联泛函采用的是广义梯度 GGA-PBE 形式。MAX 相和 MXene 结构优化方法采用的是共轭梯度方法。在优化过程中, 原子弛豫的收敛标准为 0.01 eV/atom, 能量的收敛标准为 1.0×10⁻⁵ eV/cell。为模拟二维 MXene 及单层 MXene 结构, 消除层间相互作为的影响, 在垂直 MXene 平面方向施加不少于 2 nm 的真空层。MAX 相的计算采用 3×5×2 的布里渊区 K 点, MXene 采用 6×6×1 的 K 点阵^[30-31]。

2 结果与讨论

2.1 (Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC 的合成及其电子性能分析

图 1(a)~(b)分别是实验测得的(Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC 的 XRD 图谱与理论预测的 XRD 图谱。模拟的 (Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC 的 XRD 图谱与文献[27]结果一致。通过对比发现实验数据与理论计算相吻合。由于 SPS 的结构设计比气氛管式炉的密封效果更好, 烧结时间短, 所以本次工作采用 SPS 的烧结时间为 1.5 h, 比文献[27]中气氛管式炉烧结时间缩短了 8.5 h。此外, 实验测得的 XRD 结果表明除(Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC 的峰外还有 Mo₂C、Mo₃Al₂C、Y₂O₃ 和 YAlO₃ 等杂质相。但上述杂质相对 MAX 相的刻蚀并无明显影响。

图 2 是(Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC 的晶体结构模型图, (Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC MAX 相与传统三元层状 MAX 相在晶体结构上有明显区别。传统 MAX 相的空间群是 P63/mmc, 而该 MAX 相的空间群是 c2/c, 称为面内化学有序 MAX 相(In-plane chemically ordered MAX phases, i-MAX), 但是它与所有的 211 相一样由 MX 层与 A 层在 c 方向上交替堆垛而成, 也就是由(Mo_{2/3}Y_{1/3})₂C 层与 Al 层交替堆垛^[27]。图 3 是

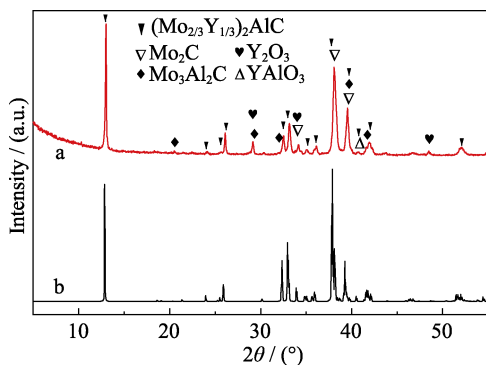


图 1 (Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC 的 XRD 图谱(a)测试结果, (b)模拟计算结果
Fig. 1 Experimental (a) and simulated (b) XRD patterns of (Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC

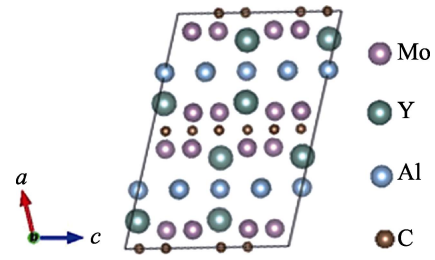


图 2 (Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC 的晶体结构模型图
Fig. 2 Crystal structure of (Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC

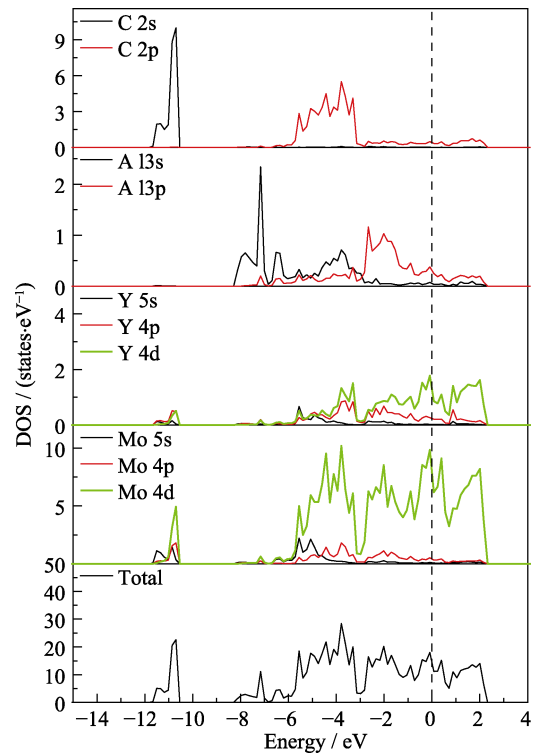


图 3 (Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC 的 DOS 和 PDOS 图谱
Fig. 3 DOS and PDOS of (Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC

(Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC 电子态密度(DOS)和局域电子态密度(PDOS)图谱, 费米面能量设为 0 eV。由图 3 可以看出(Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC 的总 DOS 跨越费米能级, 说明其呈金属属性。C 2p 轨道与 Mo 和 Y 的 5s4p4d 轨道在-6 eV 到-3 eV 之间重叠明显, 这表明 M-C 之间的结合形成化学键。Al 3s3p 轨道与金属 Mo Y5s4p4d 轨道之间重叠较少, 说明 M-Al 之间的结合较弱。根据之前的文献报道, 该材料可通过刻蚀剂选择性地刻蚀掉 MAX 相材料中与 M 结合较弱的 A 原子层(Al, Ga), 从而得到相应的二维材料^[17, 22], 这与理论计算的结果是一致的。

2.2 (Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC 的剥离及表征

图 4 是(Mo_{2/3}Y_{1/3})₂AlC 刻蚀前后的 XRD 图谱。图中观察到原 211 相特征峰(002)面在 2θ=13.1°, 反应后在 2θ=13.1°处的衍射峰基本观察不到, 在 2θ=6.2°处出现了一个新的(002)面衍射峰, 与原峰相比

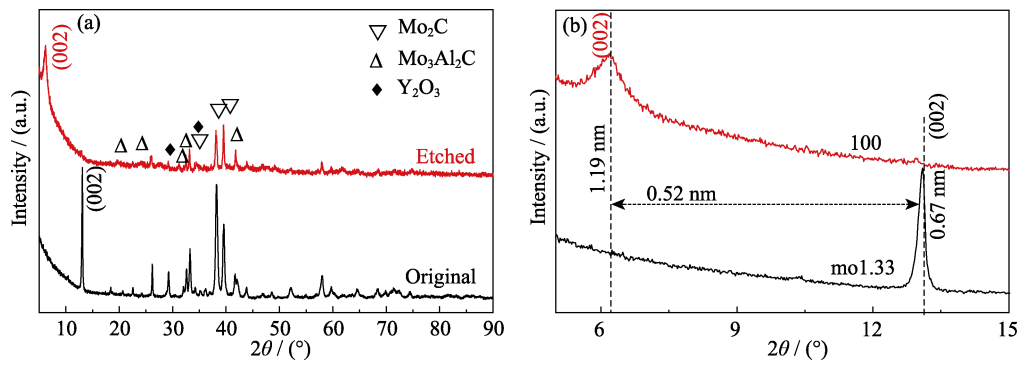


图 4 $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ 在刻蚀前后的 XRD 图谱, (b) 是 (a) 的低角度放大图谱
Fig. 4 XRD patterns of $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ before and after etching with (b) low-angle magnification of (a)

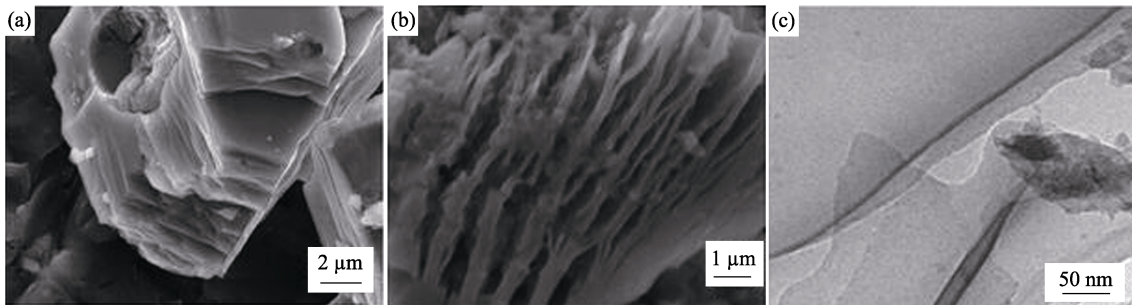


图 5 (a) $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ 和 (b) $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_x$ 的 SEM 照片, (c) $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_x$ 的 TEM 照片
Fig. 5 SEM images of (a) $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ and (b) $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_x$, (c) TEM image of $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_x$

向低角度偏移了 6.9° 。另外在刻蚀后的 XRD 图中检测到的其它衍射峰为 Mo_2C 、 $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ 和 Y_2O_3 。反应前原 211 相的特征峰(002)面晶面间距为 0.67 nm ，反应后晶面间距 1.19 nm ，晶面间距增大了 0.52 nm 。文献[26]中 $(\text{Mo}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$ 剥离后晶面间距从 1.39 nm 增至 1.94 nm ，增大了 0.55 nm ，晶面间距增加比较接近。可以确定得到了对应的二维材料。图 5 是 $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ 反应前后的 SEM 照片和 TEM 照片。图 5(a) 是反应前 $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ 的 SEM 照片，从图中可以看出在侧面有层状痕迹，说明该材料是典型的层状结构。图 5(b) 是 $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ 在 $\text{LiF}+\text{HCl}$ 中进行刻蚀后的 SEM 照片，可以清楚的看到手风琴状的形貌。用 EDS 进一步分析结果表明产物中各元素的原子比为 $\text{Mo}:\text{Y}:\text{Al}:\text{C}:\text{O}:\text{F}:\text{Cl} \approx 21.87:0.54:1.28:16.57:12.49:21.20:26.05$ ，Y 的含量只有 $0.54\text{at}\%$ ，Al 的含量只有 $1.28\text{at}\%$ ，可以认为二者基本都被刻蚀掉，Mo 与 C 的原子比约为 $1.33:1.00$ ，与文献[26]中报道得到 $\text{Mo}_{1.33}\text{C}$ 的结果是相似的，即 MAX 相中的 Al 被刻蚀的同时 Y 也被刻蚀掉了，最终得到的产物为 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_x$ ($\text{T}=\text{O}/\text{F}/\text{OH}$)，与 XRD 结果吻合。将 0.5 g $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_x$ 与 10 mL 25% 四甲基氢氧化铵(TMAOH)在室温下搅拌 24 h 进行插层。图 5(c) 是经 TMAOH 插层处理后得到的 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_x$ 的 TEM 照片，可观察到对电子束透明的单层或几

层的薄片，在图 5(c) 中所示片层可以明显看出褶皱，这说明得到了二维材料，与之前报道的 $\text{Ti}_2\text{CT}_x\text{MXene}$ 相似^[13]。

2.3 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ 的电子性能

根据文献[32]报道的结果可以确定 $\text{Mo}_{1.33}\text{C}$ 的官能团数为 2。经计算发现表面官能团的位置处于图 6 所示位置时最稳定。图 6 是 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ 的晶体结构模型图。 $\text{Mo}_{1.33}\text{C}$ 可以看作是 Mo_2C MXene 中每隔两个 Mo 原子去掉一个 Mo 原子。在本次工作中对不同表面官能团 $\text{Mo}_{1.33}\text{C}$ 的 DOS 和 PDOS 进行了计算。图 7 中(a)~(c)分别是表面官能团为 F, O, OH 的 DOS 和 PDOS 图谱，把 0 eV 设为费米面，从图中可以看出当 $\text{Mo}_{1.33}\text{C}$ 的表面基团是 F, O, OH 时都为导体，这与文献[32]中的结果一致。这可能是由于刻蚀掉 Y 原子后体系中空位的存在使得体系中的电子

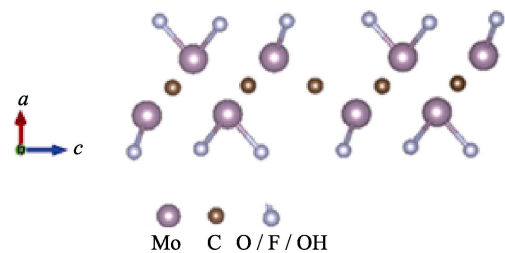
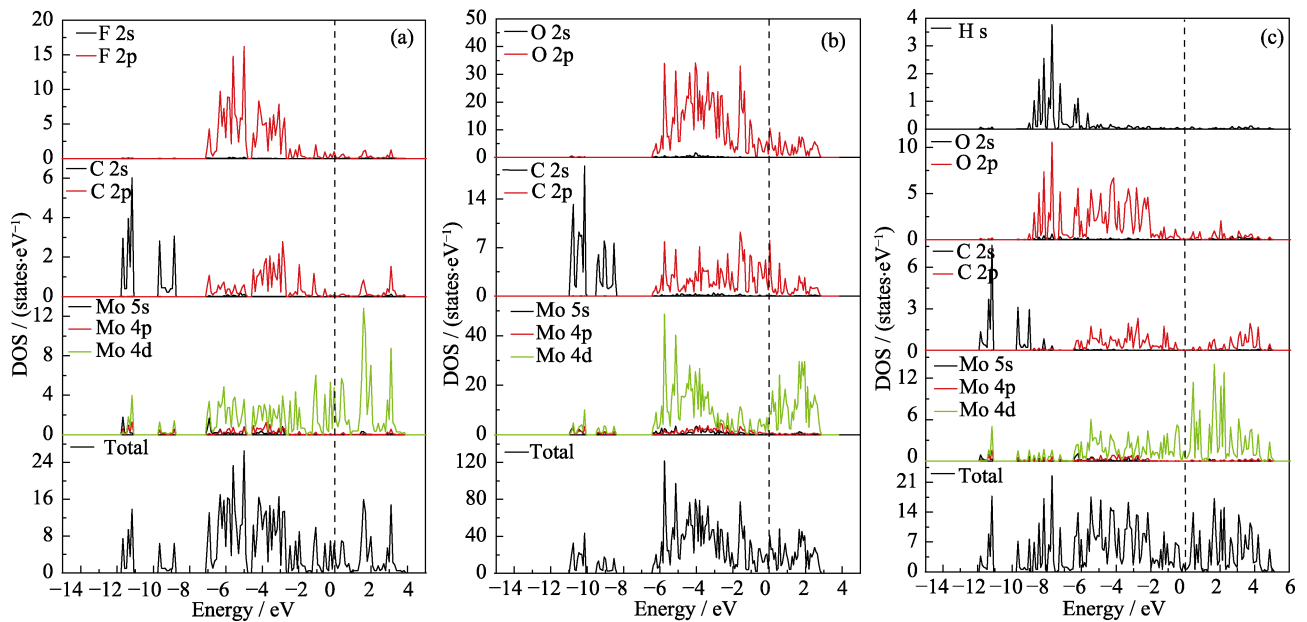


图 6 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ ($\text{T}=\text{O}/\text{F}/\text{OH}$) 的晶体结构
Fig. 6 Crystal structure of $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ ($\text{T}=\text{O}/\text{F}/\text{OH}$)

图7 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ 的 DOS 和 PDOS 图谱Fig. 7 DOS and PDOS of $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$

(a) T=F; (b) T=O; (c) T=OH

富余, 更加容易导电。它们导电的电子主要是由 Mo 4d 轨道贡献的, Mo 的 4d 轨道与 C 的 2p 轨道在 -6 eV 到 -1 eV 之间重叠较多, 这说明 Mo 与 C 之间的结合较强。Mo 的 4d 轨道与 O 的 2p 轨道在 -7 eV 到 -1 eV 之间重合较多, Mo 的 4d 轨道与 F 的 2p 轨道在 -7 eV 到 -3 eV 之间重叠较多, 这说明 Mo 与 O、F 之间的结合较强。相比之下, OH 与 Mo 的 4d 轨道的重合较少, 说明 Mo 与 OH 的结合较弱, 多种表面基团同时存在时, OH 更容易被其它表面基团所替换。

2.4 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ 的弹性常数

实验结果表明得到的 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ MXene 具有柔性, 因此采用第一性原理方法计算了 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ 在不同表面官能团下的弹性常数(C11)。 MXene 的 C11 值可以按照下面公式计算^[15,33]。

$$C11 = C11_{\text{cell}} \times c/d_L \quad (1)$$

在公式(1)中 $C11_{\text{cell}}$ 是计算用晶胞的 C11, c 是 c 方向上的晶格常数, 在本次计算中为 2 nm , d_L 是层厚, T=F、O 和 OH 分别为 0.4949 、 0.4730 和 0.6916 nm 。本次计算工作中获得的 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ C11 的值列于表 1, 从表中可以看到当 T=F、O 和 OH 时, C11 分别为 135 、 111 和 120 GPa 。Zha 等^[33]计算了 M_2CT_2 (M=Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W) 的 C11 值, 当 T=F, O, OH 时分布在 $80\sim 500\text{ GPa}$ 之间, 本次工作中计算的 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ 的 C11 值处于这个区间, 但是偏小, 可能是由于每隔两个 Mo 原子就存在一个空位, 正是由于空位的存在使得它的机械强度降低, 所以 C11 的值比 Mo_2C 的小, 但是能够说明得到的 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ 具有一定的机械强度。

表 1 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ 的弹性常数Table 1 Elastic constant of $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$

Elastic constant/GPa	F	O	OH
C11	135	111	120

3 结论

本工作采用 SPS 方法在 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 氩气气氛下合成了新颖的 $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ MAX 相, 通过温和的化学刻蚀方法对合成的新颖 $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ 材料进行刻蚀, 实验结果表明在 Al 元素被刻蚀掉的同时 Y 元素也被刻蚀掉。最后得到的产物为带表面官能团的新颖 2D $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ (T=F/O/OH)。同时用第一性原理对 MAX 和 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ MXene 的电子性能进行了研究, DOS 和 PDOS 的结果表明两者均呈金属属性。计算其弹性常数表明 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$ 具有一定的机械强度。得到的最终产物是导电二维碳化钼 MXene 材料 $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_2$, 其独特的二维层状结构以及金属特性有望应用于储能、生物传感器和电催化等方面。

参考文献

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306(5696)**: 666–669.
- [2] NOVOSELOV K S, JIANG D, BOOTH T, *et al.* Two-dimensional atomic crystals. *PNAS*, 2005, **102(30)**: 10451–10453.
- [3] COLEMAN J N, LOTYA M, O'NEILL A, *et al.* Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials.

- Science*, 2011, **42(18)**: 568–571.
- [4] MA R, SASAKI T. Nanosheets of oxides and hydroxides: ultimate 2D charge-bearing functional crystallites. *Advanced Materials*, 2011, **42(5)**: 5082–5104.
- [5] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Advanced Materials*, 2011, **23(37)**: 4248–4253.
- [6] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, *et al.* Two-dimensional transition metal carbides. *ACS Nano*, 2012, **6(2)**: 1322–1331.
- [7] NAGUIB M, HALIM J, LU J, *et al.* New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135(43)**: 15966–15969.
- [8] GHIDIU M, NAGUIB M, SHI C, *et al.* Synthesis and characterization of two-dimensional Nb_4C_3 (MXene). *Chemical Communications*, 2014, **50(67)**: 9517–9520.
- [9] LING Z, REN C E, ZHAO M Q, *et al.* Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance. *PNAS*, 2014, **111(47)**: 16676–16681.
- [10] LEI J C, ZHANG X, ZHOU Z. Recent advances in MXene: preparation, properties, and applications. *Frontiers of Physics*, 2015, **10(3)**: 276–286.
- [11] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, *et al.* MXenes: a new family of two-dimensional materials. *Advanced Materials*, 2014, **26(7)**: 992–1005.
- [12] LI ZHENG-YANG, ZHOU AI-GUO, WANG LI-BO, *et al.* Research progress on preparation and properties of two-dimensional crystal MXene. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, **32(8)**: 1562–1566.
- [13] ZHANG TIAN, PAN LI-MEI, TANG HUAN, *et al.* Preparation, delamination and electrochemical performance of two-dimensional crystal Ti_2CT_x MXene. *Journal of Synthetic Crystals*, 2016, **45(6)**: 1514–1519.
- [14] ZHANG JIAN-FENG, CAO HUI-YANG, WANG HONG-BING. Research progress of novel two-dimensional material MXene. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(6)**: 561–570.
- [15] FENG L, ZHA X H, LUO K, *et al.* Structures and mechanical and electronic properties of the Ti_2CO_2 , MXene incorporated with neighboring elements (Sc, V, B and N). *Journal of Electronic Materials*, 2017, **46(4)**: 2460–2466.
- [16] ALHABEB M, MALESKI K, ANASORI B, *et al.* Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene). *Chemistry of Materials*, 2017, **29(18)**: 7633–7644.
- [17] XUAN J, WANG Z, CHEN Y, *et al.* Organic-base-driven intercalation and delamination for the production of functionalized titanium carbide nanosheets with superior photothermal therapeutic performance. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55(47)**: 14569–14574.
- [18] URBANKOWSKI P, ANASORI B, MAKARYAN T, *et al.* Synthesis of two-dimensional titanium nitride Ti_4N_3 (MXene). *Nanoscale*, 2016, **8(22)**: 11385–11391.
- [19] TOTH L E. High superconducting transition temperatures in the molybdenum carbide family of compounds. *Journal of the Less Common Metals*, 1967, **13(1)**: 129–131.
- [20] HU C, LI C, HALIM J, *et al.* On the rapid synthesis of the ternary Mo_2GaC . *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98(9)**: 2713–2715.
- [21] HU C, LAI C C, TAO Q, *et al.* $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$: a new ternary nanolaminated carbide. *Chemical Communications*, 2015, **51(30)**: 6560–6563.
- [22] HALIM J, KOTA S, LUKATSKAYA M R, *et al.* Synthesis and characterization of 2D molybdenum carbide (MXene). *Advanced Functional Materials*, 2016, **26(18)**: 3118–3127.
- [23] ANASORI B, HALIM J, LU J, *et al.* $\text{Mo}_2\text{TiAlC}_2$: a new ordered layered ternary carbide. *Scripta Materialia*, 2015, **101**: 5–7.
- [24] ZHA X H, YIN J, ZHOU Y, *et al.* Intrinsic structural, electrical, thermal, and mechanical properties of the promising conductor Mo_2C MXene. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120(28)**: 15082–15088.
- [25] MESHKIAN R, TAO Q, DAHLQVIST M, *et al.* Theoretical stability and materials synthesis of a chemically ordered MAX phase, $\text{Mo}_2\text{ScAlC}_2$, and its two-dimensional derivative Mo_2ScC_2 , MXene. *Acta Materialia*, 2017, **125**: 476–480.
- [26] TAO Q, DAHLQVIST M, LU J, *et al.* Two-dimensional $\text{Mo}_{1.33}\text{C}$ MXene with divacancy ordering prepared from parent 3D laminate with in-plane chemical ordering. *Nature Communications*, 2017, **8**: 1–7.
- [27] DAHLQVIST M, LU J, MESHKIAN R, *et al.* Prediction and synthesis of a family of atomic laminate phases with Kagomé-like and in-plane chemical ordering. *Science Advance*, 2017, **3(7)**: 1–9.
- [28] KHAZAEI M, ARAI M, SASAKI T, *et al.* Trends in electronic structures and structural properties of MAX phases: a first-principles study on M_2AlC ($\text{M} = \text{Sc, Ti, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, or Ta}$), M_2AlN , and hypothetical M_2AlB phases. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2014, **26(50)**: 1–27.
- [29] ROKNUZZAMAN M, HADI M A, ALI M A, *et al.* First hafnium-based MAX phase in the 312 family, Hf_3AlC_2 : a first-principles study. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, **727**: 616–626.
- [30] DING H, GLANDUT N, FAN X, *et al.* First-principles study of hydrogen incorporation into the MAX phase Ti_3AlC_2 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41(15)**: 6387–6393.
- [31] HADI M A, ROKNUZZAMAN M, PARVIN F, *et al.* New MAX phase superconductor Ti_2GeC : a first-principles study. *Journal of Scientific Research*, 2013, **6(1)**: 11–27.
- [32] LIND H, HALIM J, SIMAK S I, *et al.* Investigation of vacancy-ordered $\text{Mo}_{1.33}\text{C}$, MXene from first principles and X-ray photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. Materials*, 2017, **1**: 044002.
- [33] ZHA X H, LUO K, LI Q W, *et al.* Role of the surface effect on the structural, electronic and mechanical properties of the carbide MXenes. *Europhysics Letters*, 2015, **111(2)**: 26007–1–6.