

## 同步氨化/碳化法制备 MXene/C 平面多孔复合电极

张天宇<sup>1</sup>, 崔聪<sup>1,2</sup>, 程仁飞<sup>1,2</sup>, 胡敏敏<sup>1,2</sup>, 王晓辉<sup>1</sup>

(1. 中国科学院金属研究所, 沈阳材料科学国家研究中心, 沈阳 110016; 2. 中国科学技术大学材料科学与工程学院, 合肥 230026)

**摘要:** MXene 是一种新型二维过渡金属碳/氮化物, 具有优异电化学性能的赝电容型超级电容器电极材料。本研究尝试用同步氨化/碳化制备 MXene 平面多孔电极。以滤纸为多孔平面模板, 通过浸渍-烘干的手段把 MXene 固定在滤纸的纤维上, 然后在氨气的气氛中热处理, 得到了 MXene/C 平面多孔复合电极。分析结果表明: MXene 纳米片均匀包覆在由滤纸碳化形成的碳纤维上。当浸渍 5 次时, 在 2 mV/s 的扫速下测试, 制备出的复合电极的面积比电容达到 403 mF/cm<sup>2</sup>。在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 下进行恒流充放电循环测试 2500 次后, 比电容仍然与初始电容几乎相同, 表现出良好的倍率性能和循环稳定性。在不使用高分子粘合剂和金属集流体的情况下, 同步氨化/碳化法制备出的 MXene/C 平面多孔复合电极表现出优良的电化学性能。

**关键词:** MXene; 超级电容器; 制备

中图分类号: TB321 文献标识码: A

## Fabrication of Planar Porous MXene/Carbon Composite Electrodes by Simultaneous Ammonization/Carbonization

ZHANG Tian-Yu<sup>1</sup>, CUI Cong<sup>1,2</sup>, CHENG Ren-Fei<sup>1,2</sup>, HU Min-Min<sup>1,2</sup>, WANG Xiao-Hui<sup>1</sup>

(1. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** As a new class of two-dimensional transition metal carbon/nitride, MXenes have been proven to be a kind of pseudocapacitive supercapacitor electrode materials with excellent electrochemical property, and hold promise in practical use in the near future. In practical applications, it is required to make the electrode materials into planar porous electrodes for capacitor assembly. Herein, a simultaneous ammonization/carbonization method is proposed for the preparation of MXene planar porous electrode. Filter paper was used as a planar porous template, and MXene was coated on the fibers of the filter paper by means of dipping-drying, and then heat-treated in an ammonia atmosphere to obtain MXene/carbon planar porous composite electrodes. Analysis results show that the MXene nanosheets are uniformly coated on the carbonization-derived carbon fibers of the filter paper. When immersed 5 times, the areal capacitance reaches 403 mF/cm<sup>2</sup> at a scan rate of 2 mV/s. After the composite electrode was tested for 2500 times in a galvanostatic charge-discharge cycle at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, the capacitance was almost the same as the initial capacitance, showing good rate performance and cycle stability. The MXene/carbon planar porous composite electrodes prepared by simultaneous ammonia/carbonization exhibit excellent electrochemical performance without using either polymer binder or metal current collector.

**Key words:** MXene; supercapacitor; preparation

收稿日期: 2019-06-20; 收到修改稿日期: 2019-07-31

作者简介: 张天宇(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: tyzhang@vip.jiangnan.edu.cn

ZHANG Tian-Yu(1996-), male, Master candidate. E-mail: tyzhang@vip.jiangnan.edu.cn

通讯作者: 王晓辉, 研究员. E-mail: wang@imr.ac.cn

WANG Xiao-Hui, professor. E-mail: wang@imr.ac.cn

二维材料结构特殊, 在厚度维度上的尺寸远小于其他两个维度, 致使其表面、电子能级和态密度相对于体材料来说都发生了显著变化, 从而表现出独特的力学、电学和光学等特性, 这使得它们在各个领域得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>。目前广泛研究的二维材料包括具有单元素组成的石墨烯、锗烯<sup>[3]</sup>、硅烯<sup>[4]</sup>和磷烯<sup>[5]</sup>, 还包括具有双元素或多元素组成的过渡金属硫族化合物、氧化物<sup>[6]</sup>、硼碳化物<sup>[7]</sup>以及含有更多元素组成的粘土<sup>[8]</sup>。

2011 年, 一种新型二维过渡族金属碳/氮化物, MXene, 正式加入二维材料大家族中来<sup>[9]</sup>。其一般表示为  $M_{n+1}X_nT_x$  ( $n=1\sim3$ ), 其中 M 为早期过渡金属(如 Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf 和 Ta 等), X 为碳或氮,  $T_x$  代表表面官能团, 如  $-OH$ 、 $-O$  或  $-F$ <sup>[10-14]</sup>。 $Ti_3C_2T_x$  是目前最具有代表性的 MXene, 已在电化学储能和催化等多个领域表现出可喜的应用前景<sup>[15-22]</sup>, 尤其在超级电容器方面表现优异<sup>[23-26]</sup>, 在不久的将来有望实用化。

然而, 在 MXene 超级电容器的未来应用中, 传统的制备方法需要把粉末状的电极材料与高分子粘合剂混合成浆料, 再把浆料涂覆在金属集流体上做成平面多孔电极用于电容器组装。传统制备方法工艺流程复杂, 且使用大量没有电化学活性的高分子粘合剂和金属集流体。针对传统平面电极制备方法的缺点, 本研究首次提出同步氨化/碳化法用于制备 MXene 平面多孔电极。以滤纸为多孔平面模板, 通过浸渍-烘干的手段把  $Ti_3C_2T_x$  固定在滤纸的纤维上, 然后在氨气的气氛中热处理, 在实现 MXene 氨化的同时滤纸模板得到碳化。MXene 的氨化有效提高了层间距, 促进了离子在层片狭缝内的迁移; 滤纸的碳化规避了直接使用滤纸而造成在水性电解液中吸水肿胀的风险。同步氨化/碳化法在未使用高分子粘合剂和金属集流体的情况下, 制备得到的平面多孔电极表现出优良的电化学性能, 为 MXene 超级电容器的未来应用提供了一种快捷、高效地制备平面多孔电极的方法。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

Ti 粉(99%, 300 目(50  $\mu\text{m}$ ), 锦州海鑫金属材料有限公司), Al 粉(99%,  $D_{50}=10 \mu\text{m}$ , 鞍钢实业微细铝粉有限公司), 石墨粉(99%,  $D_{90}=6.5 \mu\text{m}$ , 瑞士特密高), LiF(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司), 盐酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 浓硫酸(98%, 国药集团化学试剂有限公司), 氨气(大连大

特气体有限公司), 慢速定量滤纸(杭州特种纸业有限公司)。

### 1.2 $Ti_3AlC_2$ 的制备

$Ti_3AlC_2$  是制备  $Ti_3C_2T_x$  的前驱体, 由固液相反应合成法<sup>[27]</sup>制备。首先将 Ti 粉, Al 粉和石墨粉以摩尔比 3 : 1.1 : 1.88 的比例在聚氨酯混料罐中混合 12 h, 然后装入石墨模具中轴向冷压, 再将生坯与模具放入石墨炉中在流动的 Ar 气氛中加热至 1400  $^{\circ}\text{C}$ , 并保温 90 min。保温结束后自然冷却至室温得到  $Ti_3AlC_2$  多孔体, 如图 1(a)所示。

### 1.3 MXene 悬浮液的制备

将 1 g  $Ti_3AlC_2$  多孔体浸入由 1 g LiF 和 20 mL 浓度为 9 mol/L 的盐酸配制的溶液中, 室温下反应 20 d 后, 用混合纤维素滤膜(孔径: 0.22  $\mu\text{m}$ , 厚度: 140  $\mu\text{m}$ , 上海新亚净化装置厂)真空抽滤去除反应液, 并用去离子水洗涤沉淀直至上清液的 pH 达到约 5。将分离的沉淀物浸入去离子水中, 使用三频数控超声波清洗器(KQ-100VDV, 昆山市超声仪器有限公司, 中国)将混合物超声处理 20 min 获得悬浮液。然后将悬浮液以 4000 r/min 的速率离心 30 min 以除去大颗粒。最后得到的黑色液体即为  $Ti_3C_2T_x$  悬浮液, 如图 1(a)所示。

### 1.4 MXene 平面多孔电极的制备

MXene 电极的制备采用同步氨化/碳化法, 如图 1(b)所示。具体过程如下: 首先把滤纸裁切成矩形小片, 再用镊子夹持住滤纸在  $Ti_3C_2T_x$  悬浮液中浸渍, 之后烘干, 在烘干过程中, 为了防止悬浮液玷污托盘, 在滤纸和托盘之间放入疏水性的聚四氟

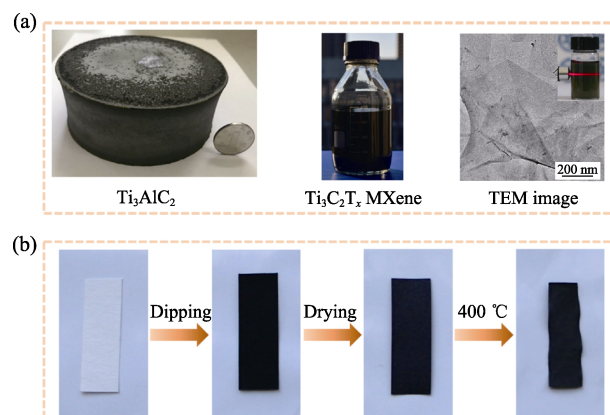


图 1 (a)  $Ti_3AlC_2$  多孔体、 $Ti_3C_2T_x$  悬浮液的光学照片和 TEM 照片(插图为 MXene 悬浮液的丁达尔效应); (b) 同步氨化/碳化法制备 MXene/C 平面多孔电极的过程

Fig. 1 (a) Optical photographs of porous  $Ti_3AlC_2$  monolith, aqueous suspension and TEM image of  $Ti_3C_2T_x$  MXene with inset showing the Tyndall effect of MXene; and (b) fabrication process of MXene/carbon planar porous electrode by simultaneous ammonization/carbonization

乙烯膜。最后把烘干后的样品放入以石英为炉管的管式炉中通入氨气在 400 °C 保温 1 h, 完成同步氨化/碳化。从图 1(b)可以看出, 白色的滤纸经过浸渍  $Ti_3C_2T_x$  悬浮液后变黑, 同步氨化/碳化后样品尺寸有一定程度的收缩。需要指出的是, 由于悬浮液的浓度有限, 一次浸渍获得的负载量较少, 需通过多次浸渍-烘干可以有效地提高负载量。经过温和的烘干过程后,  $Ti_3C_2T_x$  悬浮液中的水分逐渐蒸发, 剩余的 MXene 纳米片自组装在滤纸纤维的骨架上形成膜, 最后经过同步氨化/碳化就得到了 MXene 平面多孔电极。通过测量滤纸碳化与负载 MXene 的滤纸经同步氨化/碳化后的重量差别来确定 MXene 在平面多孔电极上的负载量。

### 1.5 测试方法

$Ti_3C_2T_x$  平面多孔电极的相组成使用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-2400, Tokyo, 日本)分析获得。其中, X 射线源为 Cu K $\alpha$  射线( $\lambda=0.1542$  nm)。管电流为 182 mA, 管电压为 56 kV, 扫描速度为 10 (°)/min, 扫描步长为 0.04°。  $Ti_3C_2T_x$  平面多孔电极的形貌在配备有能量色散 X 射线分析系统(EDS)的扫描电子显微镜(SEM, LEO Supra35, Ammerbuch, 德国)上进行表征。方块电阻表征在 RTS-9 型双电测四探针测试仪上完成。MXene 悬浮液中纳米片的透射电子显微镜(TEM)分析在 FEI Tecnai G2 F20 上完成, 加速电压 200 kV。同步氨化/碳化后 MXene 的高角环形暗场像-扫描透射电子显微分析(HAADF-STEM)在双球差校正的 FEI Titan<sup>3</sup> 60-300 上完成, 加速电压 300 kV。BET 比表面分析在 Micromeritics ASAP 2020 上完成, 吸附气体为氮气, 温度 77 K。

制备好的  $Ti_3C_2T_x$  平面多孔电极的电化学表征在三电极测试系统上完成。平面多孔电极为工作电极, 铂片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极。将固定好的电极放入电解槽中, 注入 1 mol/L 的  $H_2SO_4$  电解液。循环伏安(CV)测试在电化学工作站(PARSTAT 2273, Princeton Applied Research, 美国)上进行。CV 曲线测试中电压扫描速率范围为 2 mV/s 至 50 mV/s。根据公式(1)计算面积比电容。根据公式(2)计算质量比电容:

$$C_s = \frac{\int idV}{2\nu SV} \quad (1)$$

$$C_g = \frac{\int idV}{2\nu mV} \quad (2)$$

其中,  $i$  是电流,  $\nu$  是电压扫描速率,  $S$  是工作电极的面积,  $m$  是工作电极中活性物质的负载量,  $V$  是电压

窗口。以 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度进行恒电流充放电(GCD)测试, 循环次数为 2500 次, 电压窗口为 -0.6 V 至 0.2 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 同步氨化/碳化法制备 MXene/C 复合电极

本研究提出同步氨化/碳化法制备 MXene 平面多孔电极, 通过浸渍-烘干的手段把  $Ti_3C_2T_x$  固定在滤纸的纤维上, 然后在氨气的气氛中热处理。该法通过一次热处理同步实现 MXene 的氨化和作为 MXene 膜支撑体的滤纸的碳化。

### 2.2 MXene/C 平面多孔电极的组成及结构

如图 1 所示, 在获得  $Ti_3C_2T_x$  纳米片悬浮液后, 通过浸渍-温和烘焙纳米片自组装的方法在滤纸的纤维上覆盖上 MXene 膜, 再通过本文提出的同步氨化/碳化法制备出 MXene/C 平面多孔电极。如图 2(a)所示, 同步氨化/碳化法可以同时实现 MXene 的氨化和滤纸的碳化。与未氨化的试样相比, 氨化后  $Ti_3C_2T_x$  的层间距略有增加,  $d_{(002)}$  从 1.228 nm 增加到 1.270 nm。造成层间距增加的原因是 MXene 层片上

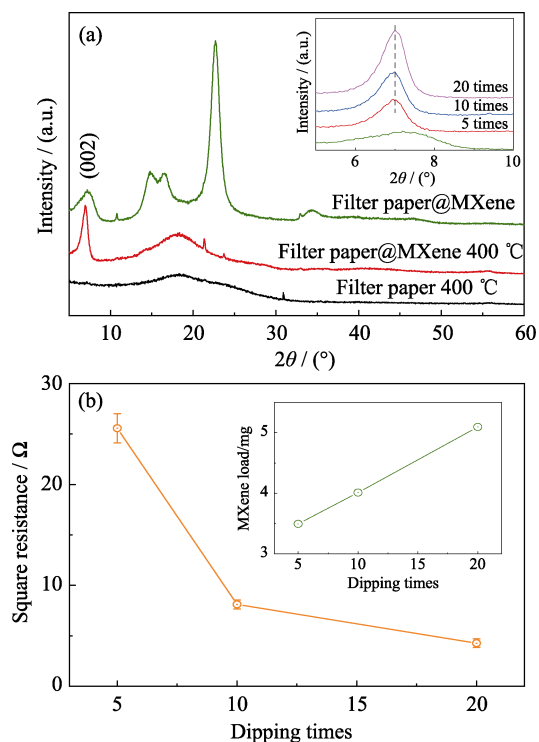


图 2  $Ti_3C_2T_x$  MXene/C 平面多孔电极的组成及结构  
Fig. 2 Composition and structure of  $Ti_3C_2T_x$  MXene/carbon planar porous electrode  
(a) XRD patterns; (b) Square resistance of planar porous electrode vs immersion times after simultaneous ammonization/carbonization. Inset shows the dependence of MXene load after simultaneous ammonization/carbonization on immersion times

的官能团在氨化后发生了改变<sup>[28-29]</sup>。随着浸渍次数的增加, MXene 的负载量逐渐增加(图 2(b))。有趣的是,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  的衍射峰强度随着负载量的逐渐增加而增强, 但 MXene 层间距保持不变(图 2(a))。

经过在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  的处理, 滤纸的特征衍射峰消失, 在  $18.5^\circ$  附近出现了无定型碳的非晶包, 这表明滤纸中的纤维素得到了有效的碳化。在温和烘烤后<sup>[30-32]</sup>, 作为挥发性液体的水从悬浮液中蒸发, 留下的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  纳米片自组装包裹在滤纸纤维的骨架上, 即使经过热处理, MXene 的膜也完整、连续(图 3(a))。完整且连续的 MXene 膜赋予平面多孔电极良好的导电性。比如, 浸渍 5 次的平面多孔电极的方块电阻只有  $25\ \Omega$  左右, 而浸渍 20 次的平面多孔电极的方块电阻低至  $5\ \Omega$ 。由此可见, 本研究提出的同步氨化/碳化法是制备 MXene/C 平面多孔电极的有效手段。

### 2.3 MXene 平面多孔电极的电容性能分析

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  平面多孔电极的电化学性能通过 CV 以及 GCD 循环测试来评估(图 4)。电极测试系统为三电极, 电解液为  $1\ \text{mol/L}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液。从图 4 可以看出, 在  $2\ \text{mV/s}$  至  $50\ \text{mV/s}$  的扫描速率下, 平面多孔电极表现出良好的电容性能(图 4(a~c))。

当 MXene 悬浮液的浸渍次数为 5 次时, 平面多孔电极的面积比电容在  $2\ \text{mV/s}$  的扫速下可达到  $403\ \text{mF/cm}^2$ (图 4(d))。随着浸渍次数的增加,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

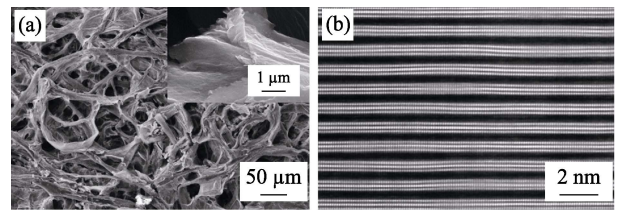


图 3  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  平面多孔电极表面的 SEM 照片(a)和同步氨化/碳化后  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  的高角环形暗场像 HAADF 照片(b)

Fig. 3 SEM images of surface morphology of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene planar electrode (a) and High-Angle Annular Dark Field (HAADF) image of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene after simultaneous ammonization/carbonization (b)

的负载量也相应地增加, MXene 膜的厚度不断增大, 平面多孔电极的面积比电容也随之增大。随着膜厚的增加, 由于 MXene 的插层赝电容特性<sup>[33-34]</sup>, 离子在层片间的传输阻力增大, 电容量随扫描速率的增加下降较快。在未来的工作中, 可以在 MXene 悬浮液中引入适量的造孔剂, 在 MXene 纳米片自组装的膜上适度造孔, 为在大电流充放电时为厚膜提供充足的电解液, 预期这样能有效提高厚膜电极的倍率性能。

虽然自组装的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  膜的氮气吸附测得的 BET 比表面积不超过  $20\ \text{m}^2/\text{g}$ , 如此小的比表面积依靠双电层电容不可能获得如此高的电容量<sup>[35]</sup>。MXene 是一种层状材料, 层片间有丰富的空间, 当平面多孔电极浸入电解液中时, 电解液中的离子能够在电

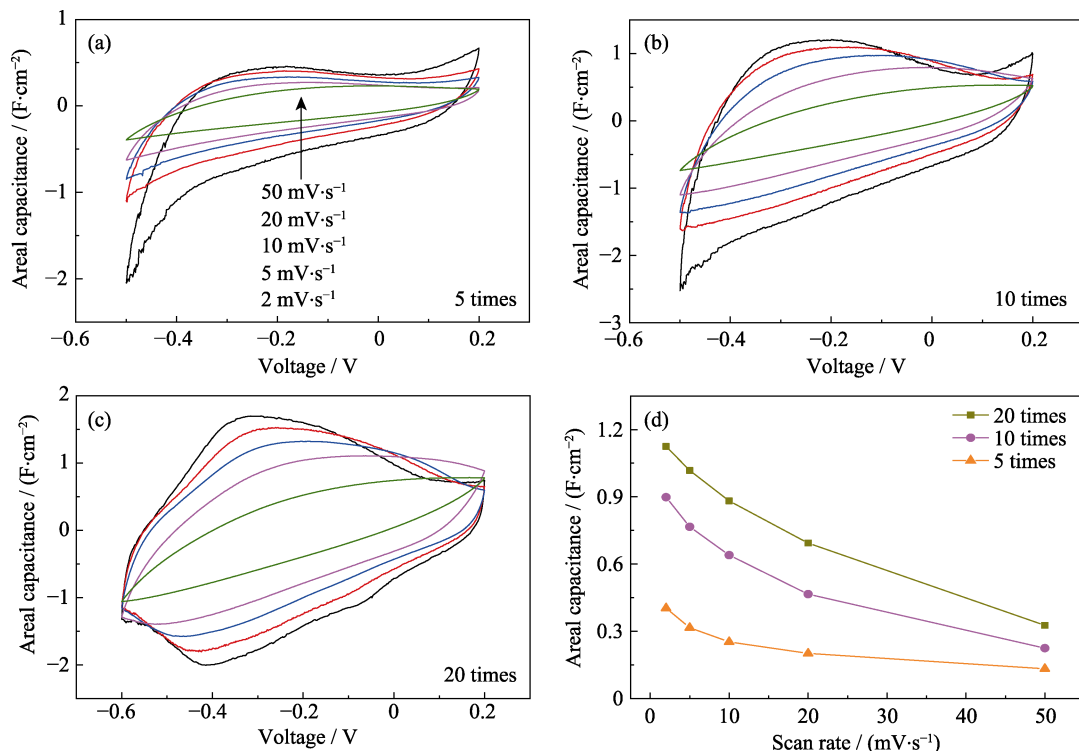


图 4  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/C 平面多孔电极的电容性能

Fig. 4 Capacitance of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/carbon planar porous electrodes

(a-c) Areal capacitance versus voltage with respect to Ag/AgCl; (d) Areal capacitance as a function of scan rate

化学势的驱动下嵌入二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  的层间狭缝中, 其有效电化学比表面积要远远高于氮气吸附测得的 BET 比表面积, 所以可以获得比较高的电容量, 这正是 MXene 作为新型二维材料的迷人之处。需要特别指出的是, MXene 都含有过渡金属元素, 且其氧化数都未饱和<sup>[36]</sup>, 这一特性使得 MXene 在通过元素改变化价来存储电荷的储能领域有十分重要的研究价值和应用前景<sup>[37-38]</sup>。与文献报道的面积比容量相比, 本研究提出的同步氨化/碳化法可以获得较高的面积比电容和质量比电容(图 5)。

#### 2.4 MXene 平面多孔电极的循环稳定性

除了具有良好的电容性能, 同步氨化/碳化法制备的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  平面多孔电极还表现出优异的循环稳定性, 如图 6 所示。即使经过 2500 次循环, 电容仍然与初始电容几乎相同, 这表明由该方法制备的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  平面多孔电极在酸性电解液中具有高的结构和化学稳定性。

### 3 结论

利用由生物质为原料制备的滤纸为平面多孔型多孔模板, 通过浸渍-烘干的手段在滤纸纤维骨架上包覆一层 MXene 膜, 再在氨气中热处理, 在 MXene

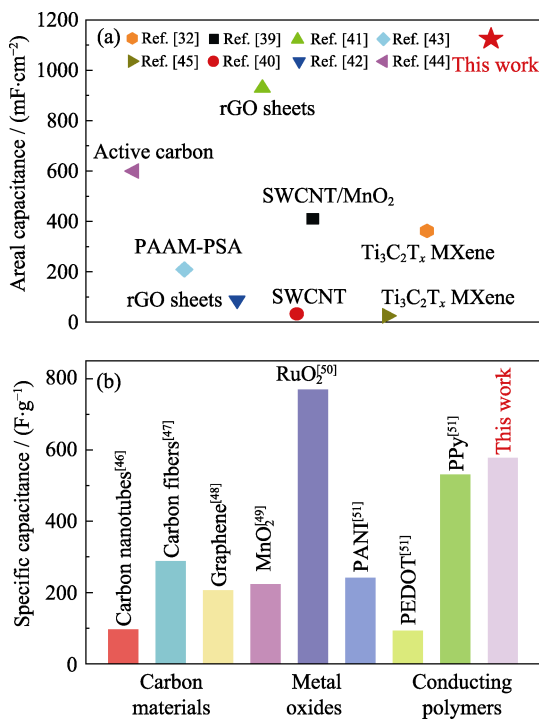


图 5  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/C 平面多孔电极的面积比电容(a)和质量比电容(b)与文献值的比较

Fig. 5 Comparison of areal capacitance (a) and specific capacitance (b) among the values of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/carbon planar porous electrode obtained in this work and those in the literature

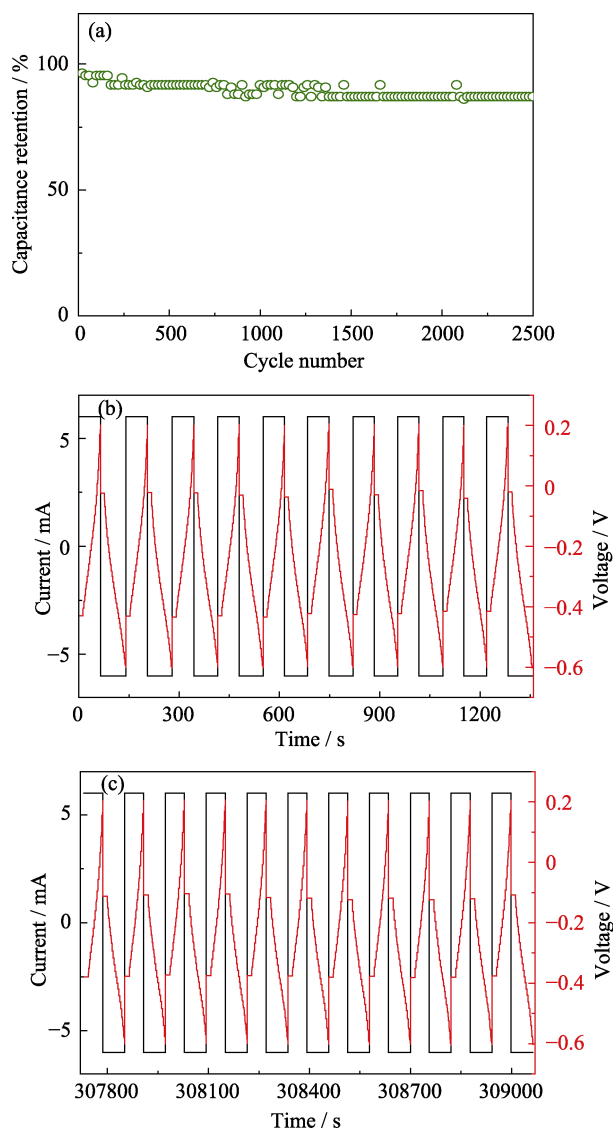


图 6 同步氨化/碳化法制备的  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/C 平面多孔电极的循环稳定性

Fig. 6 Cyclic stability of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/carbon porous electrode prepared by means of simultaneous ammonization/carbonization

(a) Relationship between capacitance retention rate and cycle number; (b-c) GCD curves for (b) the first 10 cycles and (c) the last 11 cycles

氨化的同时, 滤纸碳化。MXene 的氨化有效提高了层间距, 促进了离子在层片狭缝内的迁移; 滤纸的碳化规避了直接使用滤纸容易造成在水性电解液中吸水膨胀的风险。本文以  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  为例, 验证了提出的同步氨化/碳化策略可以制备出  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 平面多孔电极, 该平面多孔电极具有高的面积比电容且表现出优异的循环稳定性。传统制备超级电容器电极的工艺流程复杂, 且大量使用没有电化学活性的高分子粘合剂和金属集流体。与传统制备平面多孔电极的方法相比, 本文提出的同步氨化/碳化法, 不但简化了电极的制备工艺流程, 而且制备的电极性能优良, 是一种有潜力制备 MXene 平面多孔电极的新方法。

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  只是 MXene 家族的一员, 本研究提出的同步氮化/碳化策略可能也适用于其它成员。另外, 由于  $400\text{ }^\circ\text{C}$  是本文作者在研究中得到的适用于  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  氮化的最佳温度, 该温度对滤纸的碳化不一定是理想的。除了以棉花纤维为生物质的滤纸外, 还有很多其它的生物质, 如甲壳素、壳聚糖等, 均可以作为本文中使用的平面多孔型多孔模板。

## 参考文献:

- [1] MIRÓ P, AUDIFFRED M, HEINE T. An atlas of two-dimensional materials. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43(18)**: 6537–6554.
- [2] XU M, LIANG T, SHI M, *et al.* Graphene-like two-dimensional materials. *Chemical Reviews*, 2013, **113(5)**: 3766–3798.
- [3] CAHANGIROV S, TOPSAKAL M, AKTURK E, *et al.* Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical Review Letters*, 2009, **102(23)**: 236804.
- [4] LALMI B, OUGHADDOU H, ENRIQUEZ H, *et al.* Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters*, 2010, **97(22)**: 223109.
- [5] LIU H, NEAL A T, ZHU Z, *et al.* Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*, 2014, **8(4)**: 4033–4041.
- [6] ATACA C, SAHIN H, CIRACI S. Stable, single-layer  $\text{MX}_2$  transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116(16)**: 8983–8999.
- [7] ZHOU Y C, XIANG H M, WANG X H, *et al.* Electronic structure and mechanical properties of layered compound  $\text{YB}_2\text{C}_2$ : a promising precursor for making two dimensional (2D)  $\text{B}_2\text{C}_2$  nets. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, **33(9)**: 1044–1054.
- [8] NICOLOSI V, CHHOWALLA M, KANATZIDIS M G, *et al.* Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 2013, **340(6139)**: 1226419.
- [9] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ . *Advanced Materials*, 2011, **23(37)**: 4248–4253.
- [10] MICHAEL N, OLHA M, JOSHUA C, *et al.* Two-dimensional transition metal carbides. *ACS Nano*, 2012, **6(2)**: 1322–1331.
- [11] ZHANG X, XU J, WANG H, *et al.* Ultrathin nanosheets of MAX phases with enhanced thermal and mechanical properties in polymeric compositions:  $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{C}_2$ . *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, **52(16)**: 4361–4365.
- [12] MASHTALIR O, NAGUIB M, DYATKIN B, *et al.* Kinetics of aluminum extraction from  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  in hydrofluoric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, **139(1)**: 147–152.
- [13] GHIDIU M, NAGUIB M, SHI C, *et al.* Synthesis and characterization of two-dimensional  $\text{Nb}_4\text{C}_3$  (MXene). *Chemical Communications*, 2014, **50(67)**: 9517–9520.
- [14] ZHOU J, ZHA X H, CHEN F Y, *et al.* A two-dimensional zirconium carbide by selective etching of  $\text{Al}_3\text{C}_3$  from nanolaminated  $\text{Zr}_3\text{Al}_3\text{C}_5$ . *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, **55(16)**: 5008–5013.
- [15] ANASORI B, LUKATSKAYA MR, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nature Reviews Materials*, 2017, **2(2)**: 16098.
- [16] KHAZAEI M, RANJBAR A, ARAI M, *et al.* Electronic properties and applications of MXenes: a theoretical review. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5(10)**: 2488–2503.
- [17] ZHU J, HA E, ZHAO G, *et al.* Recent advance in MXenes: a promising 2D material for catalysis, sensor and chemical adsorption. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, **352**: 306–327.
- [18] HANTANASIRISAKUL K, GOGOTSI Y. Electronic and optical properties of 2D transition metal carbides and nitrides (MXenes). *Advanced Materials*, 2018, **30(52)**: 1804779.
- [19] LI X, WANG C, CAO Y, *et al.* Functional MXenes materials: progress of their applications. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, **13(19)**: 2742–2757.
- [20] LIN H, CHEN Y, SHI J. Insights into 2D MXenes for versatile biomedical applications: current advances and challenges ahead. *Advanced Science*, 2018, **5(10)**: 1800518.
- [21] WANG H, WU Y, YUAN X, *et al.* Clay-inspired MXene-based electrochemical devices and photo-electrocatalyst: state-of-the-art progresses and challenges. *Advanced Materials*, 2018, **30(12)**: 1704561.
- [22] DIAO J Y, HU M M, LIAN Z, *et al.*  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene catalyzed ethylbenzene dehydrogenation: active sites and mechanism exploration from both experimental and theoretical aspects. *ACS Catalysis*, 2018, **8(11)**: 10051–10057.
- [23] YOON Y, LEE K, LEE H. Low-dimensional carbon and MXene-based electrochemical capacitor electrodes. *Nanotechnology*, 2016, **27(17)**: 172001.
- [24] ZHANG X, ZHANG Z, ZHOU Z. MXene-based materials for electrochemical energy storage. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, **27(1)**: 73–85.
- [25] PANG J, MENDES R G, BACHMATIUK A, *et al.* Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems. *Chemical Society Reviews*, 2019, **48(1)**: 72–133.
- [26] YANG Q, WANG Y, LI X, *et al.* Recent progress of MXene-based nanomaterials in flexible energy storage and electronic devices. *Energy & Environmental Materials*, 2018, **1(4)**: 183–195.
- [27] WANG X H, ZHOU Y C. Solid-liquid reaction synthesis of layered machinable  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  ceramic. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, **12(3)**: 455–460.
- [28] CHENG R F, HU T, ZHANG H, *et al.* Understanding the lithium storage mechanism of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123(2)**: 1099–1109.
- [29] HU M M, CUI C, SHI C, *et al.* High-energy-density hydrogen-ion-rocking-chair hybrid supercapacitors based on  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene and carbon nanotubes mediated by redox active molecule. *ACS Nano*, 2019, **13(6)**: 6899–6905.
- [30] HU M M, LI Z J, ZHANG H, *et al.* Self-assembled  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene film with high gravimetric capacitance. *Chemical Communications*, 2015, **51(70)**: 13531–13533.
- [31] HU M M, LI Z J, LI G X, *et al.* All-solid-state flexible fiber-based MXene supercapacitors. *Advanced Materials Technology*, 2017, **2(10)**: 1700143.
- [32] HU M M, HU T, CHENG R F, *et al.* MXene-coated silk-derived carbon cloth toward flexible electrode for supercapacitor application. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, **27(1)**: 161–166.
- [33] HU M M, LI Z J, HU T, *et al.* High-capacitance mechanism for  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene by *in situ* electrochemical Raman spectroscopy investigation. *ACS Nano*, 2016, **10(12)**: 11344–11350.
- [34] HU M M, HU T, LI Z J, *et al.* Surface functional groups and interlayer water determine the electrochemical capacitance of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene. *ACS Nano*, 2018, **12(4)**: 3578–3586.
- [35] ZHU Y W, MURALI S, STOLLER M D, *et al.* Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, 2011, **332(6037)**: 1537–1541.
- [36] HU T, LI Z J, HU M M, *et al.* Chemical origin of termination-functionalized MXenes:  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$  as a case study. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121(35)**: 19254–19261.
- [37] YAN J, REN C E, MALESKI K, *et al.* Flexible MXene/graphene

- films for ultrafast supercapacitors with outstanding volumetric capacitance. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27(30)**: 1701264.
- [38] LUKATSKAYA M R, BAK S M, YU X Q, *et al.* Probing the mechanism of high capacitance in 2D titanium carbide using *in situ* X-ray absorption spectroscopy. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5(15)**: 1500589
- [39] HU L B, PASTA M, LA MANTIA F, *et al.* Stretchable, porous, and conductive energy textiles. *Nano Letters*, 2010, **10(2)**: 708–714.
- [40] PASTA M, LA MANTIA F, HU L B, *et al.* Aqueous supercapacitors on conductive cotton. *Nano Research*, 2010, **3(6)**: 452–458.
- [41] WANG Y S, LI S M, HSIAO S T, *et al.* Integration of tailored reduced graphene oxide nanosheets and electrospun polyamide-66 nanofabrics for a flexible supercapacitor with high-volume- and high-area-specific capacitance. *Carbon*, 2014, **73**: 87–98.
- [42] ZHOU Q L, YE X K, WAN Z Q, *et al.* A three-dimensional flexible supercapacitor with enhanced performance based on lightweight, conductive graphene-cotton fabric electrode. *Journal of Power Sources*, 2015, **296**: 186–196.
- [43] YOO J E, BAE J. High-performance fabric-based supercapacitors using water-dispersible polyaniline-poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid). *Macromolecular Research*, 2015, **23(8)**: 749–754.
- [44] JOST K, PEREZ C R, MCDONOUGH J K, *et al.* Carbon coated textiles for flexible energy storage. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4(12)**: 5060–5067.
- [45] KURRAN, AHMED B, GOGOTSI Y, *et al.* MXene-on-paper coplanar microsupercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 2016, **6(24)**: 1600969.
- [46] FRACKOWIAK E, DELPEUX S, JUREWICZ K, *et al.* Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation. *Chemical Physics Letters*, 2002, **361(1/2)**: 35–41.
- [47] DU X, ZHAO W, WANG Y, *et al.* Preparation of activated carbon hollow fibers from ramie at low temperature for electric double-layer capacitor applications. *Bioresource Technology*, 2013, **149**: 31–37.
- [48] WANG Y, SHI Z, HUANG Y, *et al.* Supercapacitor devices based on graphene materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113(30)**: 13103-13107.
- [49] WANG P, ZHAO Y J, WEN L X, *et al.* Ultrasound-microwave-assisted synthesis of MnO<sub>2</sub> supercapacitor electrode materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53(52)**: 20116–20123.
- [50] ZHENG J P, CYGAN P J, JOW T R. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, **142(8)**: 2699–2703.
- [51] SNOOK G A, KAO P, BEST A S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of Power Sources*, 2011, **196(1)**: 1–12.