MXene/氧化石墨烯复合气凝胶的辐射制备及其超级电容器性能

胡 杨 魏旭炎 李久强 彭 静 翟茂林

（北京大学化学与分子工程学院 北京分子科学国家研究中心 放射化学与辐射化学重点学科实验室 北京 100871）

摘要 MXene/氧化石墨烯（GO）作为一种新型复合材料，在能源、环境、生物医学等领域具有广阔的应用前景。本研究将少层$Ti_3C_2T_x$与GO混合，通过γ射线辐照对GO进行还原和表面改性，同时利用还原氧化石墨烯（rGO）表面基团与$Ti_3C_2T_x$表面含氧官能团之间的相互作用，自组装制备了复合水凝胶（M/rGO）。吸收剂量75 kGy下制备的M/rGO-75复合水凝胶具有均匀的三维网络结构；将该水凝胶冻干并退火处理除去表面含氧官能团，进一步制备了新型复合气凝胶（H-M/rGO），该气凝胶保持了原有的网络结构。将制备的H-M/rGO作为超级电容器电极，所得到的超级电容器在1 A/g的电流密度下质量比电容可达119 F/g，明显优于GO与不含MXene的气凝胶超级电容器，此外还表现出了优秀的倍率性能、导电性能以及循环稳定性。

关键词 辐射制备，MXene/氧化石墨烯复合气凝胶，自组装，超级电容器

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0087

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2024-0087

引用该文：

胡杨, 魏旭炎, 李久强, 等. MXene/氧化石墨烯复合气凝胶的辐射制备及其超级电容器性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(6): 060203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0087.

HU Yang, WEI Xuyan, LI Jiuqiang, *et al*. Radiation preparation of MXene/graphene oxide composite aerogel for supercapacitor[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(6): 060203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0087.

Radiation preparation of MXene/graphene oxide composite aerogel for supercapacitor

HU Yang WEI Xuyan LI Jiuqiang PENG Jing ZHAI Maolin

(*Radiochemistry and Radiation Chemistry Key Laboratory of Fundamental Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Peking University, Beijing 100871, China*)

ABSTRACT MXene/graphene oxide (GO) composites have broad application prospects in fields, such as energy, environment, and biomedicine. In this study, few-layer $Ti_3C_2T_x$ was mixed with GO, which was then reduced and surface-modified using γ-ray radiation. Simultaneously, a composite hydrogel (M/rGO) was prepared by self-

基金资助：国家自然科学基金（12075010、11375019）资助

第一作者：胡杨，女，1995年4月出生，2022年于北京大学获得博士学位；共同第一作者：魏旭炎，男，1999年9月出生，2021年于北京大学获得学士学位，现为博士研究生

通信作者：彭静，博士，副教授，E-mail: jpeng@pku.edu.cn；翟茂林，博士，教授，E-mail: mlzhai@pku.edu.cn

收稿日期：初稿 2024-10-22；修回 2024-11-29

Supported by National Natural Science Foundation of China (12075010, 11375019)

First author: HU Yang (female) was born in April 1995, and obtained her doctoral degree from Peking University in 2022; co-first author: WEI Xuyan (male) was born in September 1999, and obtained his bachelor's degree from Peking University in 2021. Now he is a PhD candidate

Corresponding author: PENG Jing, doctoral degree, associate professor, E-mail: jpeng@pku.edu.cn; ZHAI Maolin, doctoral degree, professor, E-mail: mlzhai@pku.edu.cn

Received 22 October 2024; accepted 29 November 2024

assembly from the interaction between the surface groups of reduced graphene oxide (rGO) and the oxygen-containing functional groups on the surface of $Ti_3C_2T_x$. The M/rGO-75 composite hydrogel prepared at an absorbed dose of 75 kGy exhibited a uniform three-dimensional network structure. The hydrogel was further freeze-dried and annealed to remove surface oxygen-containing functional groups and prepare a new composite aerogel (H-M/rGO), which maintained the original network structure. The prepared H-M/rGO electrode was used as a supercapacitor electrode. The optimized and synthesized H-M/rGO-75 composite aerogel exhibited a mass-specific capacitance of 119 F/g at a current density of 1 A/g, which was significantly higher than those of GO and aerogels without MXene. In addition, it exhibited excellent rate performance, conductivity, and cycling stability.

KEYWORDS Radiation preparation, MXene/graphene oxide composite aerogel, Self-assembly, Supercapacitor

CLC TL13

MXene是一类新型二维氮化物或碳化物材料的统称，通常具有较大的比表面积、优秀的光热性能、优异的电子导电性、较高的比电容、良好的亲水性，在电化学储能、电磁干扰屏蔽、催化、吸附、环境保护等应用领域表现出巨大潜力[1-2]。MXene材料具有丰富可调的表面基团，可通过制备过程[3]、表面化学[4]和表面接枝[5]三种基本途径加以改性，理论计算证明，表面基团的改性可以改善其电化学性能。另一方面，MXene材料的片层状结构使其能够与其他有机、无机材料进行复合，得到一系列具有特殊性能的复合材料。作为功能性填料加入到高分子基材中，MXene被证明可以增强材料的机械性能[6]、导热性能[7]、导电性能[8]、电磁屏蔽性能[9]、选择透过性能[10]等基本性能。MXene基纳米复合水凝胶可通过简单的物理共混法或化学法制备得到，不仅能避免MXene表面基团之间的强范德华相互作用导致的片层堆积，还具有更大的比表面积和多孔结构，电化学性能得到明显改善[11]。将水凝胶冻干得到的气凝胶可应用于电极材料、吸附、催化、传感器等领域。石墨烯可以作为MXene的插层剂，也可以通过物理相互作用促进MXene纳米片组装成三维结构，在电化学性能上与MXene存在协同作用，进一步提高复合材料的电化学性能[12]。MXene/石墨烯复合材料的合成方法包括化学改性自组装[13]、水热法自组装[14]和简单的溶液冻干法自组装[15]。然而，化学改性自组装法会向体系中引入难以除去的有机分子；水热法会导致MXene在水溶液中发生氧化等副反应，破坏原有结构；而溶液冻干法会导致片层之间缺乏促进自组装的相互作用力，结合较弱，以上问题都会影响复合材料的导电性能，因此需要开发制备MXene复合自组装水凝胶的新方法。

γ射线辐射法是一种条件温和可控、环境友好、操作简便的材料改性方法，辐照产生的溶剂化电子有很高的还原电势，几乎可以还原所有的金属离子，避免引入难以除去的添加剂[16]；类似地可以通过辐射法构建合适的活性物种来实现对材料的改性。γ射线穿透能力强，可均匀作用于体系，得到均一纯净的产物；辐照时吸收剂量和剂量率等条件易于调节，能实现批量化生产[17]。辐射法已被应用于二维碳材料的改性，可以有效提高材料的性能[18]，还能一步实现氧化石墨烯（GO）的还原和表面功能化，并使其自组装得到还原氧化石墨烯（rGO）水凝胶[19]。MXene材料具有与石墨烯类似的二维结构，γ射线辐照有望能起到改性作用。

本研究通过γ射线辐射还原GO，同时诱导$Ti_3C_2T_x$和rGO自组装形成$Ti_3C_2T_x$/rGO复合水凝胶，并进一步经冻干及退火处理得到$Ti_3C_2T_x$/rGO气凝胶，最后将其作为超级电容器电极材料，研究了超级电容器的电化学性能和循环稳定性。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

Ti_3AlC_2（纯度99%，粒径<19 μm，吉林省一一科技有限公司），氟化锂（纯度99%，阿拉丁生化科技股份有限公司），浓盐酸（12 mol/L，北京化工厂），氧化石墨烯（GO，纯度99%，常州第六元素有限公司），浓硫酸（18.4 mol/L，北京化工厂），异丙醇（分析纯，北京化工厂），高纯氮（北京海科元昌实用气体）。

1.2 少层$Ti_3C_2T_x$的制备

称取8 g LiF，溶解在100 mL浓盐酸中，搅拌

5 min使其均匀分散，与此同时，将3 g Ti_3AlC_2缓慢分批加入，在40 °C水浴中搅拌反应72 h。反应后的溶液用去离子水洗涤，以3 500 r/min的转速离心5 min，弃去上层清液，将沉淀用去离子水反复洗涤直至出现自发剥离现象，洗涤液由无色澄清溶液变为绿色胶体溶液，pH接近中性。将沉淀分散到150 mL水中，通氮气保护并密封，在30 °C以下超声1 h。产物以3 000 r/min的转速离心30 min，离心后的上层即为少层$Ti_3C_2T_x$溶液，将其转移到密封瓶中，通氮气保护，在冰箱冷藏室中(4 °C)保存。

1.3 GO分散液的制备

将GO以2 mg/mL的浓度分散于去离子水中，以500 r/min的转速在室温下磁力搅拌30 min，然后使用细胞破碎机在冰水浴中超声处理1 h，得到稳定的GO分散液。

1.4 $Ti_3C_2T_x$/rGO气凝胶的γ射线辐射制备

$Ti_3C_2T_x$/还原氧化石墨烯($Ti_3C_2T_x$/rGO)复合气凝胶的制备过程如图1所示，取10 mL GO分散液，一定量的少层$Ti_3C_2T_x$水溶液，混合搅拌均匀并加入异丙醇，用H_2SO_4溶液调节混合溶液的pH为2，最终使溶液总体积为20 mL，水与异丙醇的体积比为9.5∶1。将混合溶液转移到玻璃样品瓶中，通氮气10 min后密封，送到北京大学钴源室进行特定时间的γ射线辐照，剂量率为80 Gy/min。γ射线由^{60}Co辐射源产生，剂量率采用Fricke剂量计标定。为了对比，在同样条件下制备了不含$Ti_3C_2T_x$的样品。研究不同的吸收剂量(50 kGy、75 kGy、100 kGy、125 kGy)对凝胶成型效果、复合材料结构以及电化学性能的影响。得到的复合水凝胶(M/rGO水凝胶)用去离子水清洗3次，先在液氮中冷冻，随后进行冷冻干燥处理，得到$Ti_3C_2T_x$/rGO复合气凝胶材料(M/rGO气凝胶)。将气凝胶材料转移到坩埚中，在氮气气氛下，于管式炉内加热至200 °C并保持2 h，得到退火处理后的气凝胶(H-M/rGO气凝胶)。表1展示了不同凝胶的命名及其制备条件。

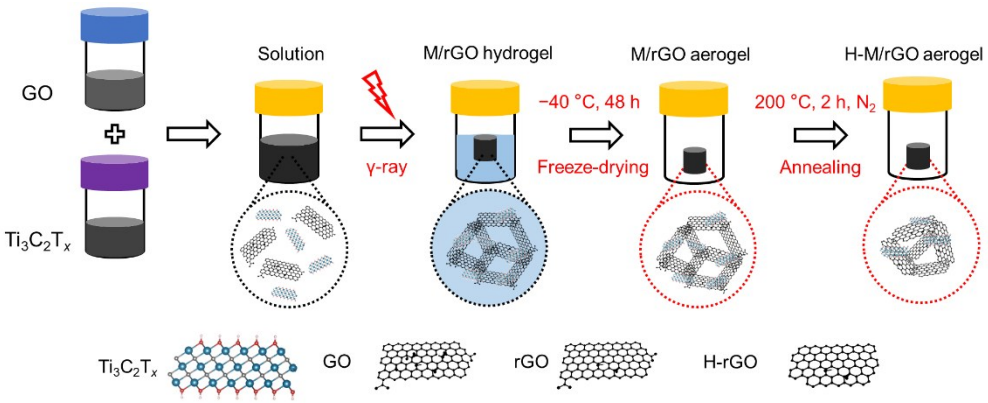

图1 γ射线辐射法制备$Ti_3C_2T_x$/rGO复合气凝胶的制备路线示意图
Fig.1 Schematic diagram of the preparation route of $Ti_3C_2T_x$/rGO composite aerogel via γ-ray radiation method

表1 不同凝胶的命名及其制备条件
Table 1 Names and preparation conditions of different gels

样品名称 Samples	m_{Mxene}/m_{GO} Mass ratio of Mxene and GO	吸收剂量 / kGy Absorbed dose	加热温度 / °C Heating temperature
rGO-75	0	75	
M/rGO-50	1.5	50	
M/rGO-75	1.5	75	
M/rGO-100	1.5	100	
M/rGO-125	1.5	125	
H-rGO-75	0	75	200
H-M/rGO-75	1.5	75	200

1.5 表征与分析方法

1.5.1 Zeta电位的测定

使用Zeta电位与粒度分析仪表征GO溶液和$Ti_3C_2T_x$溶液的电位。

1.5.2 形貌表征

使用扫描电子显微镜（SEM，Hitachi S-4800）表征微观形貌，测试电压2 kV，将冻干后的气凝胶直接粘在导电胶上进行测试。使用JEM-2100F场发射高分辨透射电子显微镜（HRTEM，日本JEOL公司）进行微观形貌表征，加速电压为200 kV。能量色散X射线光谱（EDS）为仪器内置。

1.5.3 X射线衍射(XRD)表征

通过X'Pert Pro（荷兰Philips公司）衍射仪进行测试，激发光源为Cu-Kα（λ=0.154 178 nm），测试电流40 mA，测试电压40 kV，扫描范围为5°~85°。

1.5.4 红外光谱(FT-IR)表征

通过Magna-IR 750分光仪对冷冻干燥后的样品进行FTIR测试，测试范围为4 000~600 cm^{-1}。

1.5.5 Raman光谱表征

使用Raman光谱仪（Horiba JY LabRAM ARAMIS）进行Raman测试，选用532 nm激光，测试范围为100~1 900 cm^{-1}。

1.5.6 X射线光电子能谱(XPS)表征

通过AXIS-Ultra多功能成像电子能谱仪（Kratos Analytical，英国）进行XPS测试。激发光源为Al-Kα，真空度为2×10^{-8} Pa，电压15 kV，电流15 mA，功率300 W。为了补偿表面电荷效应，电子结合能用石墨烯的C 1s峰校正（284.50 eV），使用CASA XPS软件进行数据分析和曲线拟合。

1.5.7 热重分析(TGA)

使用Q600 SDT热重-差热同步测定仪（美国TA公司）进行TGA测试，测试时氮气的流速为100 mL/min，升温速率为10 ℃/min，温度范围为25~700 ℃。

1.6 电化学性能测试

使用三电极体系进行测试，电解液为1 mol/L Na_2SO_4溶液，对电极为铂片电极，参比电极为Ag/AgCl电极。将泡沫镍裁剪为1 cm×1.5 cm的矩形，取一定量复合气凝胶置于两片泡沫镍之间，使用压片机在20 kN的压力下压片，夹在电极夹具中得到工作电极，根据差减法计算得到泡沫镍上所夹复合气凝胶的质量。

1.6.1 循环伏安(CV)测试

用电化学工作站（PGSTAT 302N，瑞士万通）对三电极体系进行CV测试。在电压扫描窗口为−1~0.2 V的条件下测得循环伏安曲线，扫描速率为5 mV/s、10 mV/s、20 mV/s、50 mV/s。并按公式（1）计算工作电极材料的质量比电容C_S。

$$C_S=\frac{2\oint i\mathrm{d}u}{vm_a\Delta U} \tag{1}$$

式中：v为扫描速率；ΔU为测试电压范围；m_a为MXene材料的质量；$\oint i\mathrm{d}u$为CV曲线闭合图形的面积。

1.6.2 恒流充放电(GCD)测试

使用高性能电池检测系统（BTS-900，深圳新威尔电子有限公司）在电压测试范围为−1~0.2 V的条件下测得GCD曲线，电流密度为1.0 A/g、2.0 A/g、3.0 A/g、5.0 A/g、10.0 A/g，并按公式（2）计算工作电极材料的质量比电容C_S'。

$$C_S'=\frac{I\times t}{\Delta V\times m_a} \tag{2}$$

式中：I为测试电流；t为放电时间；ΔV为放电过程扣除IR降的电势差；m_a为MXene材料的质量。

1.6.3 循环稳定性测试

在电流密度为1 A/g、电压测试范围为−1~0.2 V的条件下进行10 000次循环恒流充放电测试，并计算电极比电容随循环次数的变化。

1.6.4 电化学阻抗谱(EIS)测试

用电化学工作站（PGSTAT 302N，瑞士万通）对三电极体系进行EIS测试，交流电压振幅为14 mV，频率变化从10^6 Hz到10^{-2} Hz条件下测得交流阻抗谱，通过拟合Nyquist图得到电极材料的阻抗值。

2 结果与讨论

2.1 M/rGO复合气凝胶的辐射合成与结构表征

由于表面存在丰富的含氧官能团，GO和$Ti_3C_2T_x$纳米片表面均带有负电荷，在水溶液中因静电排斥而分散均匀[20]，通过Zeta电位仪对GO分散液和少层$Ti_3C_2T_x$分散液的带电性进行表征，测得少层$Ti_3C_2T_x$分散液的Zeta电势为−54.3 mV，GO分散液的Zeta电势为−28.4 mV。由于带有相同的负电荷，GO的分散液和少层$Ti_3C_2T_x$的分散液混合后可形成均匀的黑色混合溶液。在γ射线辐照下，由

于体系为强酸性且存在异丙醇，因此，体系中的主要活性物种是醇自由基，GO在被醇自由基还原的同时表面也被改性修饰，亲疏水性改变，并自组装形成三维网络结构[19]，在这一过程中，$Ti_3C_2T_x$纳米片表面基团与还原后的rGO表面之间存在分子间相互作用，使$Ti_3C_2T_x$纳米片可以附着在rGO三维骨架上[12]，最终得到自组装的MXene/rGO复合水凝胶。

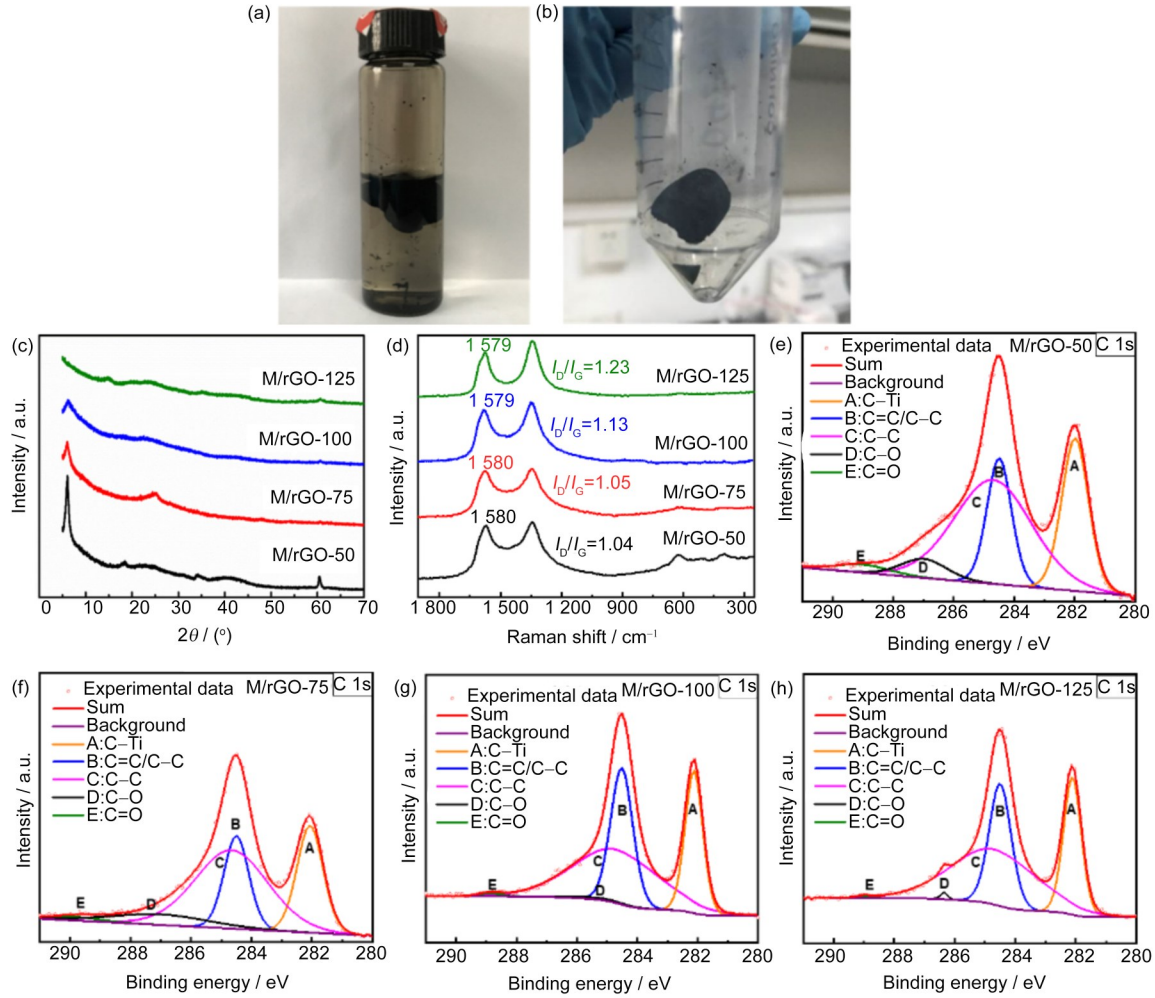

图2 γ射线辐射法制得的M/rGO-75复合水凝胶(a)；冻干后的M/rGO-75复合气凝胶照片(b)；不同吸收剂量下制得气凝胶的XRD谱图(c)和Raman光谱图(d)；M/rGO-50(e)、M/rGO-75(f)、M/rGO-100(g)和M/rGO-125(h)复合气凝胶的XPS谱图及其C 1s峰拟合

Fig.2 Photograph of M/rGO-75 composite hydrogel (a) prepared by γ-ray radiation method; photograph of M/rGO-75 composite aerogel (b) after freeze-drying; XRD spectra (c) and Raman spectra (d) of different composite aerogels prepared at different absorbed doses; XPS spectra and C 1s peak fitting of M/rGO-50 (e), M/rGO-75 (f), M/rGO-100 (g) and M/rGO-125 (h) composite aerogels

M/rGO-75复合水凝胶的照片如图2(a)所示，可以看到，辐射处理使均匀分散在水中的$Ti_3C_2T_x$和rGO自组装为水凝胶漂浮在水中，溶液基本变澄清。将复合水凝胶进一步洗涤并冷冻干燥，得到保持原网络结构的复合气凝胶，照片如图2(b)所示。凝胶是否成型与MXene含量和吸收剂量有很大关系，当吸收剂量高于75 kGy，且质量比$m_{MXene}/m_{GO}\leqslant 1.5$时，即MXene的质量分数低于60%时，凝胶成型。作为对比，不含$Ti_3C_2T_x$的GO样品在吸收剂量为50 kGy时，即可自组装得到成型的rGO水凝胶。

不同吸收剂量下制备得到的复合气凝胶的XRD谱图如图2(c)所示，随着吸收剂量的增大，位于2θ=6°和2θ=61°附近，分别对应于$Ti_3C_2T_x$(002)和(110)晶面的特征衍射峰不断变宽，强度减小，说明样品结晶度降低。该特征衍射峰在吸收剂量为125 kGy时几乎完全消失，说明在高吸收剂量下$Ti_3C_2T_x$的晶体结构被破坏。在天然石墨的

Raman光谱中，位于1 581 cm^{-1}处的特征峰G峰是由石墨中碳原子的面内E_{2g}振动产生的，而在氧化石墨烯的Raman光谱中，位于1 348 cm^{-1}处的特征峰D峰是由氧化后产生的缺陷和乱序结构产生的[21]。图2(d)中的Raman光谱显示，随着吸收剂量的增大，复合气凝胶材料的G峰向1 578 cm^{-1}移动，说明氧化石墨烯的还原程度提高；I_D/I_G值增大，说明无定型碳含量的增大。同时，当吸收剂量增大到100 kGy及以上时，$Ti_3C_2T_x$的钛化碳振动特征峰消失，表明其晶体结构遭到破坏。在复合气凝胶的XPS谱图中，C 1s峰可归属于5种类型的碳：分别为$Ti_3C_2T_x$中的C−Ti（282.1 eV）、六元碳环中石墨碳的C−C（284.5 eV）、$Ti_3C_2T_x$中的C−C（284.8 eV）、羟基和环氧基中的C−O（286.6 eV）以及羰基中的C=O（288.5 eV）[22-24]。对比图2(e~h)和表2可知，不同吸收剂量制备得到的复合气凝胶C 1s峰差异巨大，随着吸收剂量的增加，C−O和C=O含量明显降低，而六元碳环C−C的含量明显增加，这也证实了随着吸收剂量的增加，氧化石墨烯的还原程度增加。

对比不同吸收剂量下制备得到的M/rGO气凝胶的SEM图像。图3(a)显示，当吸收剂量为50 kGy时，GO的还原程度较低，仍为较大的片状，尚未形成三维网络结构，与宏观实验现象一致，在该吸收剂量下水凝胶未成型。图3(b)显示，当吸收剂量达到75 kGy时，GO被部分还原并发生表面改性自组装，产物形成了均匀的三维网络结构[25]，实验中观察到复合水凝胶成型。将吸收剂量进一步增大到100 kGy，三维网络仍然存在，但是网络尺寸均匀程度降低(图3(c))，这是因为在过高的吸收剂量下，尽管GO被还原并发生自组装，但是$Ti_3C_2T_x$纳米片的结构被高剂量辐照破坏，发生堆叠，因此，影响了三维网络结构的均匀性。吸收剂量继续增大至125 kGy时，如图3(d)所示，虽然在宏观上仍为成型的水凝胶，但是微观的三维网络均匀程度进一步下降。由于均匀的网络结构更有利于电解液离子的扩散，使材料表面的电化学活性位点与电解液充分接触，在后续实验选取吸收剂量为75 kGy，m_{MXene}/m_{GO}=1.5制备M/rGO复合气凝胶。

对比GO和rGO-75气凝胶的XRD谱图(图4(a))可以发现，位于2θ=11°的特征峰未消失，同时出现了位于2θ=24°接近于石墨的特征衍射峰，表明在γ射线辐照过程中，GO被还原且结构接近石墨，但由于吸收剂量仅为75 kGy，GO未完全还原。对于含有$Ti_3C_2T_x$的M/rGO-75复合气凝胶，$Ti_3C_2T_x$(002)晶面对应的衍射峰强度减小并稍向左移(2θ=6°左右的特征峰)，而rGO位于2θ=11°处的特征衍射峰消失，表明$Ti_3C_2T_x$和rGO的层间距增大。

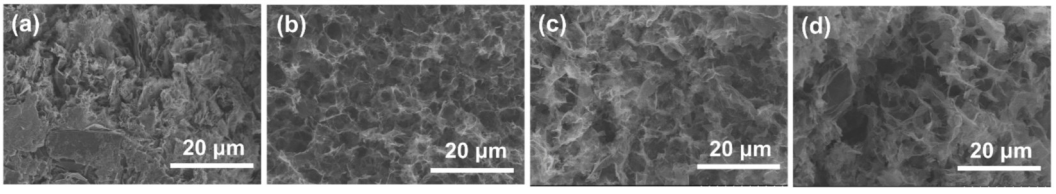

图3 M/rGO-50(a)、M/rGO-75(b)、M/rGO-100(c)和M/rGO-125(d)复合气凝胶的SEM图像

Fig.3 SEM images of M/rGO-50 (a), M/rGO-75 (b), M/rGO-100 (c), and M/rGO-125 (d) composite aerogels

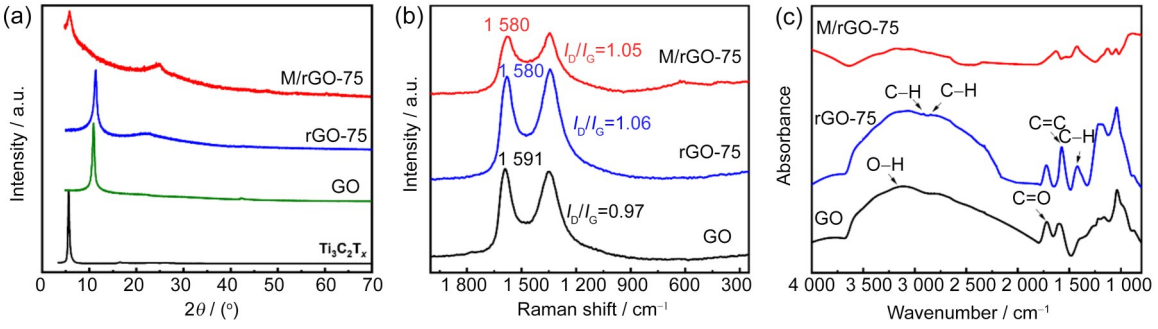

图4 少层$Ti_3C_2T_x$、GO、rGO-75气凝胶与M/rGO-75复合气凝胶的XRD谱图(a)；GO、rGO-75气凝胶与M/rGO-75复合气凝胶的Raman光谱图(b)与FTIR谱图(c)

Fig.4 XRD spectra of few-layer $Ti_3C_2T_x$, GO, rGO-75 aerogel, and M/rGO-75 composite aerogel (a); the Raman spectra (b) and FTIR spectra (c) of GO, rGO-75 aerogel, and M/rGO-75 composite aerogel

对比图4(b)中GO、rGO-75和M/rGO-75复合气凝胶的Raman光谱，G峰的位置由1 591 cm^{-1}移动至1 580 cm^{-1}，I_D/I_G值由0.97增加至1.06，表明在γ射线辐照过程中，GO部分还原，共轭结构得到一定的恢复[26]。此外，M/rGO-75复合气凝胶在300~800 cm^{-1}范围内的特征峰来自非化学计量比的钛化碳振动，对应于$Ti_3C_2T_x$[27]。

FTIR表征结果如图4(c)所示，GO样品位于3 400 cm^{-1}处的宽峰归属于−OH的振动，在辐照处理后的rGO-75和M/rGO-75样品中仍然存在，而1 715 cm^{-1}处的特征吸收峰归属于−COOH中C=O的振动，在rGO-75和M/rGO-75样品中有所减弱，表明在辐照过程中GO部分还原。值得注意的是，在rGO-75和M/rGO-75样品中位于2 912 cm^{-1}、2 850 cm^{-1}、1 425 cm^{-1}处出现了新的特征吸收峰，归属于C−H的伸缩和弯曲振动[19]。这一结果表明，在辐照过程中，异丙醇分子产生的自由基与rGO上的自由基发生加成反应，这一羟烷基化修饰提高了rGO纳米片的亲水性，rGO纳米片通过π-π共轭和氢键的协同作用自组装形成水凝胶[19]。

为了研究复合气凝胶的微观形貌，拍摄了不同样品的SEM图像。图5(a)显示，GO粉末为较大的块状，图5(b)则表明，γ射线辐射还原后的rGO-75呈现出片层状的微观形貌，并自组装成三维网络结构。图5(c)为M/rGO-75复合气凝胶的SEM图，同样显示三维网络结构。与rGO-75气凝胶相比，M/rGO-75复合气凝胶具有更加规则的网络结构，以及更小、更均匀的网络尺寸，这是因为少层$Ti_3C_2T_x$纳米片在复合溶液中均匀分散，在组装成三维网络的过程中促使rGO片层排布更均匀，规则的微观形貌也有利于提高该复合材料的比表面积。对M/rGO-75复合气凝胶进行了EDX表征，不同元素的分布情况如图5(d)所示，可以看到，$Ti_3C_2T_x$的主要元素(C，O，Ti)和rGO的主要元素(C，O)都均匀分布在复合气凝胶中。

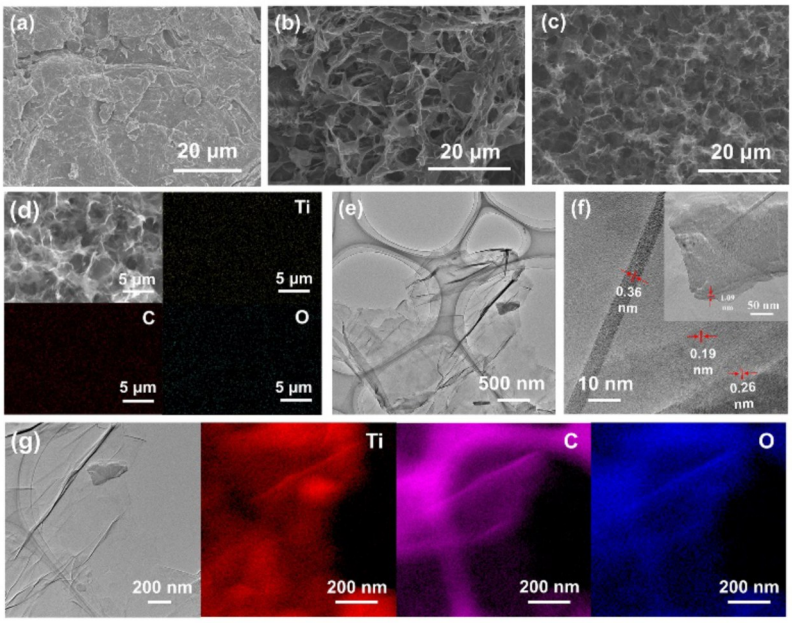

图5 GO(a)、rGO-75气凝胶(b)和M/rGO-75复合气凝胶(c)的SEM图；M/rGO-75复合气凝胶的Ti、C、O元素分布图(d)；M/rGO-75复合气凝胶的TEM图像(e)和HRTEM图像(f)，以及Ti、C、O元素分布图(g)

Fig.5 SEM images of GO (a), rGO-75 (b) aerogel, and M/rGO-75 (c) composite aerogel; distribution of Ti, C, and O elements in M/rGO-75 composite aerogel (d); TEM image (e), HRTEM image (f), and distribution of Ti, C, and O elements in M/rGO-75 composite aerogel (g)

对M/rGO-75复合气凝胶进行了TEM表征。图5(e)中，透光性较好的大而薄的片层为rGO，其上附着的较小的片层为$Ti_3C_2T_x$纳米片[28]。由于rGO纳米片通常具有较强的自凝胶化能力，在辐射还原的过程中，rGO发生自组装形成三维网络的基本结构。$Ti_3C_2T_x$纳米片有丰富的表面官能团，由于强极性相互作用，$Ti_3C_2T_x$纳米片被吸引并附着在rGO网络的外表面[12]。对样品的部分区域进行HRTEM表征，进一步验证了这一推测。如图5(f)所示，在包含较小片层的区域可以观察到0.26 nm和1.09 nm晶格间距，对应$Ti_3C_2T_x$的晶面[29]。在大片层卷曲的位置观察到0.36 nm和0.19 nm晶格间距，对应rGO的晶面[30]。在图5(g)中，来自$Ti_3C_2T_x$的Ti元素广泛分布在测试区域内，同时在小片层的

位置Ti元素含量明显增加。这些表征结果充分证实了上述机理。

为研究退火处理前后气凝胶样品结构的变化，首先测定了气凝胶样品的XRD谱图，如图6(a)所示。在退火处理后的H-rGO-75气凝胶2θ=11°的特征峰消失，2θ=24°的特征峰更明显，表明退火过程中rGO被进一步还原，还原程度高的rGO通常具有更高的电导率，因此，退火处理有利于材料导电性能的提升。退火处理后，H-M/rGO-75仍保持了位于2θ=6°的特征衍射峰，表明$Ti_3C_2T_x$的结构没有被退火处理破坏。

不同样品的Raman光谱测试结果如图6(b)所示，对比退火处理前的样品，H-rGO-75的I_D/I_G值由1.06增加至1.26，同时G峰移动至1 579 cm^{-1}，表明在退火过程中氧化石墨烯得以进一步还原。而对于复合气凝胶，H-M/rGO-75仍保留了$Ti_3C_2T_x$的特征峰，同时其中的rGO进一步还原，但无定型碳的含量未明显增加。

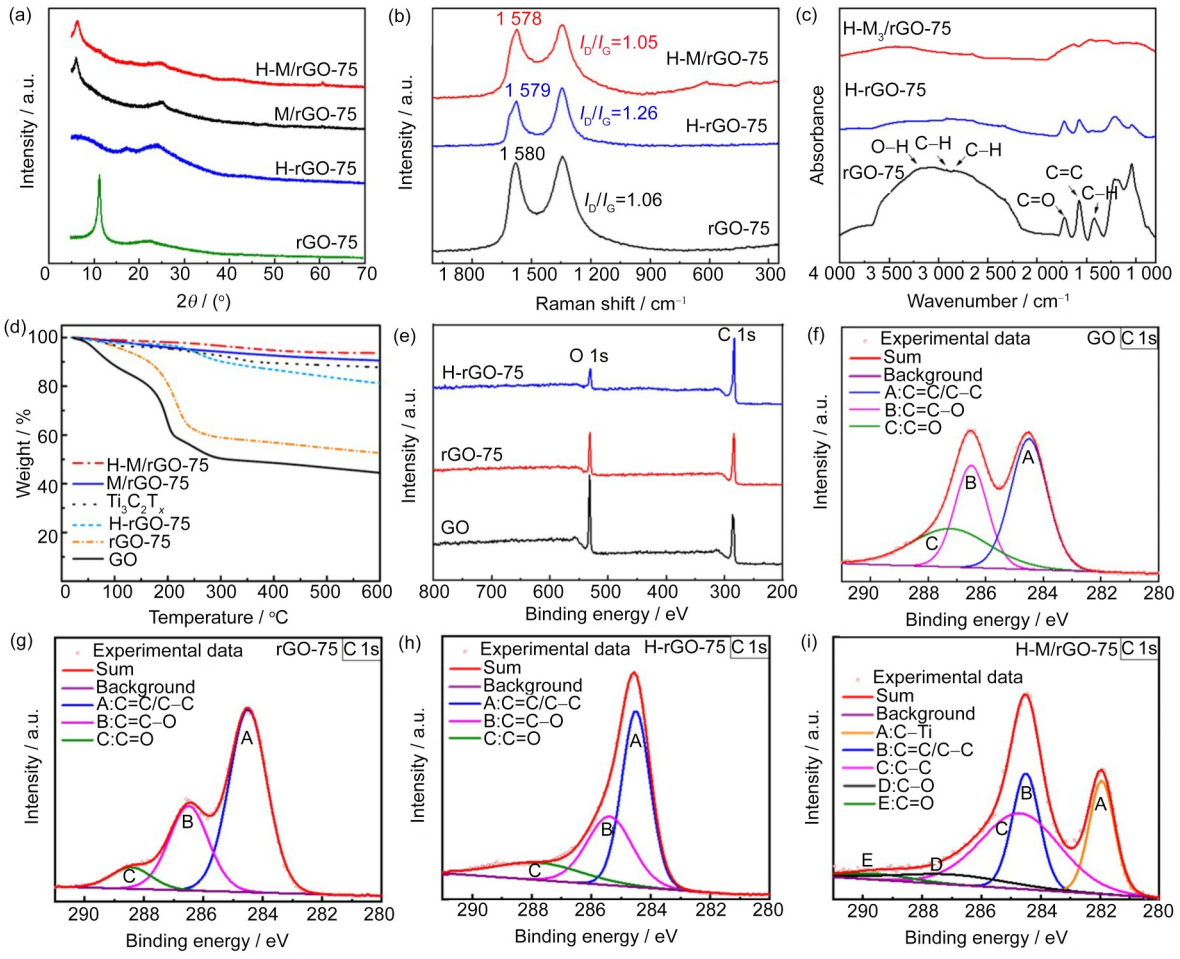

图6 rGO-75气凝胶、H-rGO-75气凝胶、M/rGO-75复合气凝胶与H-M/rGO-75复合气凝胶的XRD谱图(a)；rGO-75气凝胶、H-rGO-75气凝胶与H-M/rGO-75复合气凝胶的Raman光谱图(b)与FTIR谱图(c)；不同物种的热重曲线(d)；GO、rGO-75气凝胶与H-M/rGO-75复合气凝胶的XPS全谱图(e)；GO(f)、rGO-75(g)、H-rGO-75气凝胶(h)与H-M/rGO-75复合气凝胶(i)的XPS C 1s峰拟合图

Fig.6 XRD spectra of rGO-75 aerogel, H-rGO-75 aerogel, M/rGO-75 composite aerogel and H-M/rGO-75 composite aerogel (a); Raman spectra (b) and FTIR spectra (c) of rGO-75 aerogel, H-rGO-75 aerogel, and H-M/rGO-75 composite aerogel; TGA curves of different samples (d); XPS full spectra of GO, rGO-75 aerogel and H-M/rGO-75 composite aerogel (e); XPS C 1s peak fitting diagram of GO (f), rGO-75 (g), H-rGO-75 (h) aerogel and H-M/rGO-75 composite aerogel (i)

FTIR谱图(图6(c))显示，经过退火处理后，H-rGO-75和H-M/rGO-75气凝胶的–OH振动吸收峰几乎全部消失，H-M/rGO复合气凝胶中的C=O振动吸收峰也几乎消失，这些结果表明，退火处理可以除去大部分的含氧官能团，而含氧官能团的去除可以有效提升材料的电化学性能[31]。热失重曲线同样可以反映氧化石墨烯的还原程度，从图6(d)中可以看出，GO的热失重分为两个阶段，

第一个失重阶段在100 ℃左右，来自材料中吸附水的蒸发；第二个失重阶段为150~300 ℃，来自材料中含氧官能团的分解，在600 ℃时的总失重率为58.1%，在GO被还原后，含氧官能团被移除，热稳定性提高，失重率下降[32]。将rGO-75的失重曲线和H-rGO-75的失重曲线与GO相比，可以发现，在辐照处理后，rGO-75表面仍保留较多的含氧官能团，热失重率稍减，而在退火处理后，H-rGO-75得到了很大程度还原，热稳定性提高，在600 ℃时的热失重率仅为12.3%。由于MXene在氮气气氛下热稳定性较好，其少量失重来自于表面吸附水、结合水以及表面官能团的分解，因此，复合气凝胶M/rGO-75热失重率仅为10.5%，在退火处理后，热稳定性进一步提高，H-M/rGO-75的热失重率降低至7.4%。

通过对比图6(e)中GO、rGO-75气凝胶、H-rGO-75气凝胶的XPS总谱可以看出，O 1s峰明显减弱，C 1s峰明显增强，计算得到样品的碳氧比分别为：1.95、3.13、6.24，结果表明，在辐照处理和退火处理后，碳氧比都有明显增加，说明在处理过程中氧化石墨烯被还原，含氧基团被移除。GO的C 1s光谱如图6(f)所示，可归属于3种类型的碳，分别为六元碳环中的C−C（284.5 eV）、羟基和环氧基中的C−O（286.6 eV）以及羰基中的C=O（288.5 eV）[33]，rGO的C 1s光谱(图6(g))显示，石墨碳峰强度增加，含氧基团对应的C−O和C=O峰强度降低，在H-rGO的C 1s光谱中(图6(h))这一变化更加明显，充分证明了氧化石墨烯的还原。由表2可知，退火处理前后的复合气凝胶的C 1s峰变化同样较大，其中的六元碳环C−C峰强度在退火后明显增加，表明复合材料中rGO的进一步还原。

表2　不同复合气凝胶样品的C 1s谱图拟合得到的化学键百分比

Table 2　Percentage of different bonds obtained by fitting the C 1s spectra of different composite aerogel samples　(%)

样品名称 Samples	C−C/C=C	C−C	C−O	C=O	C−Ti
M/rGO-50	17.63	45.74	9.25	2.64	24.74
M/rGO-75	19.11	47.62	8.52	1.52	23.24
M/rGO-100	29.20	44.60	1.00	0.70	24.50
M/rGO-125	29.96	46.46	0.50	0.30	22.78
H-M/rGO-75	24.52	44.13	8.17	1.90	21.27

进一步对退火处理后不同样品的微观形貌也进行了表征和对比，结果如图7所示。图7(a)为退火处理后H-rGO-75气凝胶的微观结构，图7(b)为退火处理后H-M/rGO-75气凝胶的微观结构，通过与退火处理前相比，可知H-M/rGO-75复合气凝胶在退火后网络尺寸增大(退火前尺寸约为3 μm，退火后约为5 μm)，同时，基本保持了较完整的三维网络结构，而H-rGO-75气凝胶的三维网络结构则发生了一定的坍塌和破坏。这是由于M/rGO-75复合气凝胶内部$Ti_3C_2T_x$与rGO之间的相互作用有效稳定了气凝胶的三维网络结构。

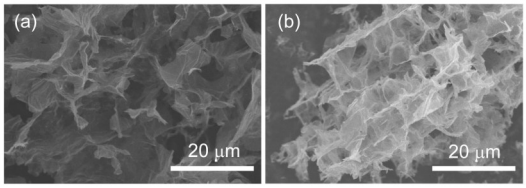

图7　H-rGO-75气凝胶(a)和H-M/rGO-75复合气凝胶(b)的SEM图像

Fig.7　SEM images of H-rGO-75 aerogel (a) and H-M/rGO-75 composite aerogel (b)

2.2　M/rGO复合气凝胶超级电容器的电化学性能测试

将复合气凝胶用作超级电容器电极，通过三电极体系测试其电化学性能。对于rGO-75及H-rGO-75气凝胶，扫描范围为−0.8~0 V，对于M/rGO复合气凝胶则选择−1~0.2 V为扫描范围，在扫描范围内，工作电极材料没有发生明显的氧化还原反应，同时对电极未产生大量气泡。首先，对辐照前后的样品进行CV测试，GO、rGO-75气凝胶及M/rGO-75复合气凝胶的CV曲线见图8(a)，在相同的扫速下，与GO和rGO-75气凝胶相比，含$Ti_3C_2T_x$的复合气凝胶具有更大的CV曲线面积和更接近矩形的曲线形状，表明复合气凝胶的质量比电容更大，且更接近理想的双电层电容行为。GCD测试结果见图8(b)。与rGO-75相比，复合气凝胶表现出了更长的充放电时间，同时其GCD曲线形状比较接近等腰三角形，为典型的双电层的电容器行为且具有较好的可逆性[34]，这与CV测试的结果相吻合。可以看出，随着$Ti_3C_2T_x$含量的增加，复合气凝胶的充放电时间增加。

对不同吸收剂量下制备得到的复合气凝胶也进行了CV和GCD测试，结果如图8(a~c)所示，吸收剂量为75 kGy的产物在GCD测试中表现出了

最长的充放电时间。M/rGO-50复合气凝胶表现出了87 F/g的质量比电容，随着吸收剂量增加到75 kGy，产物M/rGO-75的质量比电容增加至96 F/g，然而，吸收剂量进一步增加至100 kGy时，产物M/rGO-100的质量比电容骤降至68 F/g，随着吸收剂量增加到125 kGy，质量比电容持续下降至65 F/g，这样先增后减的变化趋势可能与过高的吸收剂量下$Ti_3C_2T_x$的晶体结构被破坏，复合材料导电性下降有关。SEM表征结果也显示，过高的吸收剂量下，三维网络结构孔径分布十分不均匀，也可能导致材料电化学性能下降。因此，75 kGy的吸收剂量是最优的制备条件。

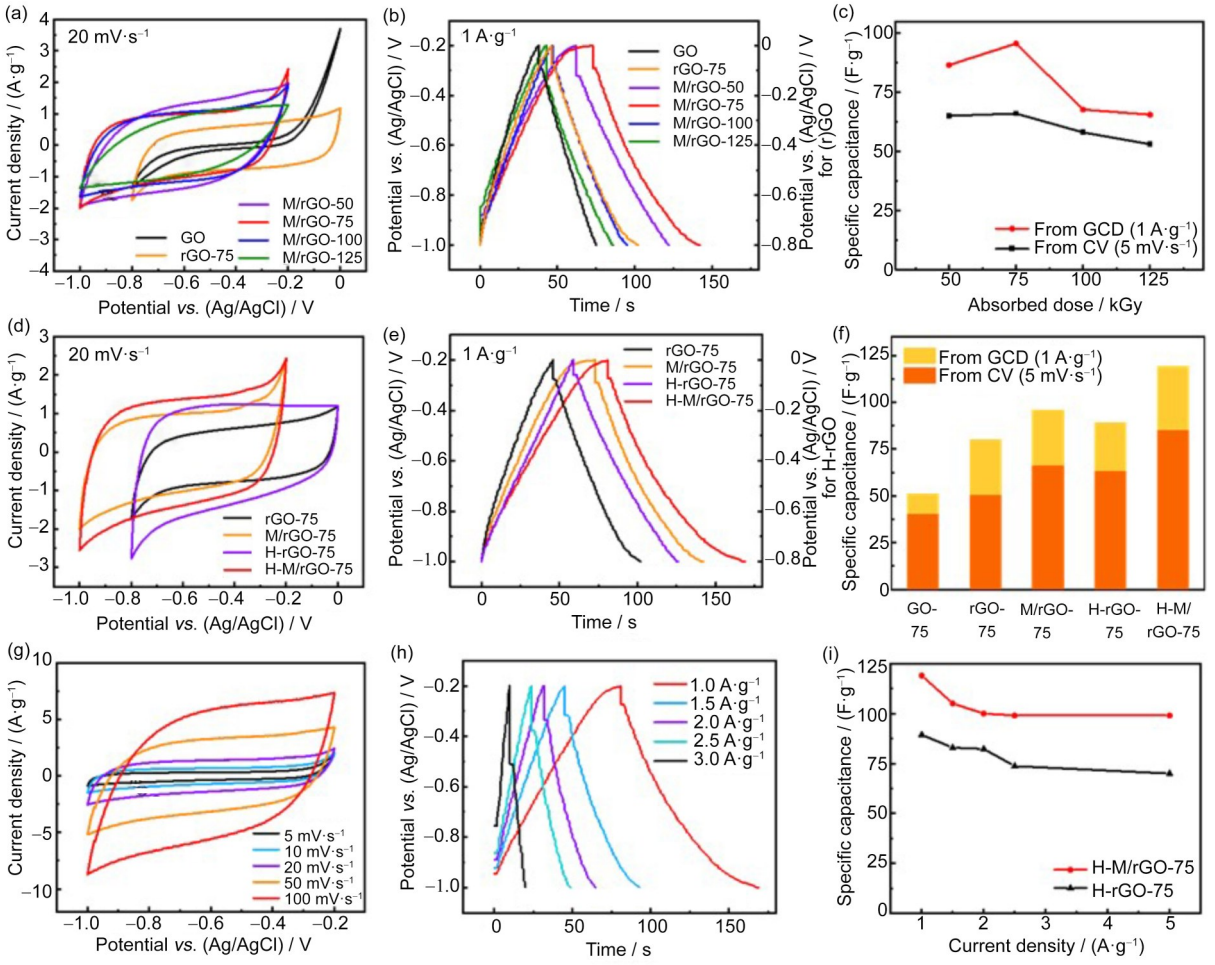

图8 GO、rGO-75气凝胶及不同吸收剂量下制备得到的复合气凝胶的CV曲线(a)和GCD曲线(b)，由GCD和CV分别计算得到的不同吸收剂量下制备的样品质量比电容值(c)；rGO-75、H-rGO-75气凝胶及M/rGO-75、H-M/rGO-75复合气凝胶的CV曲线(d)、GCD曲线(e)和由GCD和CV分别计算得到的质量比电容值(f)；H-M/rGO-75复合气凝胶在不同扫速下的CV曲线(g)，不同电流密度下的GCD曲线(h)和由GCD曲线计算得到的质量比电容(i)(与H-rGO-75气凝胶比较)(彩色见网络版)

Fig.8 CV curves (a) and GCD curves (b) of GO, rGO-75 aerogels and composite aerogels prepared at different absorbed doses, mass specific capacitance values of samples prepared at different absorbed doses calculated by GCD and CV respectively (c); CV curves (d), GCD curves (e) and mass specific capacitance (f) values calculated by GCD and CV respectively of rGO-75, H-rGO-75 aerogels and M/rGO-75, H-M/rGO-75 composite aerogels; CV curves of H-M/rGO-75 composite aerogel (g) at different scan rates, GCD curves at different current densities (h), and mass specific capacitance calculated from GCD curves (i) (compared with H-rGO-75 aerogel)(color online)

经退火处理后的H-rGO-75气凝胶及复合气凝胶的CV曲线、GCD曲线如图8(d~e)所示，退火后的复合气凝胶CV曲线更接近矩形且面积更大，退火产物H-M/rGO-75的充放电时间最长。对于不同的样品，分别在CV测试中使用5 mV/s的扫描速率由公式(1)、在GCD测试中使用1 A/g的电流密度由公式(2)计算得到相应的质量比电容值，结果如图8(f)所示。以GCD计算的质量比电容为例，GO的质量比电容仅为51 F/g，而γ射线辐射制备的rGO-75气凝胶可达到79 F/g，复合气凝胶M/rGO-75则高达96 F/g，结果表明，复合MXene有利于提高材料的电化学性能。样品质量比电容的提高是因为在γ射线辐照过程中，GO被部分还原，导电性能提升，同时rGO与$Ti_3C_2T_x$纳米片自组装

为多孔的三维网络结构，避免了纳米片层堆叠，提高了比表面积，增加了反应的活性位点，因此，辐照后的M/rGO复合气凝胶具有更好的电化学性能，此外，MXene材料具有优秀的导电性能，提高了复合材料的导电性[28]。而退火处理进一步还原了GO，同时还清除了材料表面大部分的含氧官能团，提高了材料整体的导电性，且有利于电极材料与电解液接触和反应。经过退火处理后，材料的比电容值进一步提高，H-rGO-75表现出了89 F/g的质量比电容，H-M/rGO-75复合气凝胶的质量比电容提高到119 F/g。这是因为退火处理进一步对rGO进行还原，使气凝胶的导电性能提升。

以H-rGO-75作为对照，对质量比电容值最优的H-M/rGO-75复合气凝胶进行倍率性能研究。H-M/rGO-75复合气凝胶在不同扫速下的CV曲线以及不同电流密度下的GCD曲线如图8(g~h)所示，随着扫速的变化，CV曲线形状基本保持不变，在5~100 mV/s的扫速下始终保持对称。在不同电流密度下，由GCD计算的质量比电容如图8(i)所示，当电流密度从1 A/g增加到5 A/g时，H-M/rGO-75复合气凝胶的质量比电容从119 F/g下降至99 F/g，电容的保持率达到了83%，而H-rGO-75气凝胶的质量比电容则从89 F/g下降至70 F/g，电容保持率为79%。复合气凝胶表现出了更好的快速充放电性能，一方面是因为石墨烯的π-π共轭结构在辐射还原和退火处理后得以恢复，有利于电子的转移，另一方面是因为复合凝胶具有多孔结构，同时网络骨架上附着有导电性能优异的MXene纳米片，为电解质离子和电子在电极中迁移提供了通道，加快了电子的传输，因此在较大的充放电电流密度下，仍然保持较高的比电容[35]。

交流阻抗测试结果如图9(a~b)所示，使用如图9(c)所示的等效电路图，对样品的阻抗进行拟合。对于复合气凝胶，低频区的Nyquist曲线几乎垂直于横轴，充分证明了电化学双电层超级电容器的特性[36]。与GO(R_{ct}=4.5 Ω，R_s=5.1 Ω)相比，rGO气凝胶(R_{ct}=3.3 Ω，R_s=2.5 Ω)具有更低的电荷转移阻抗和欧姆阻抗，表明辐射还原后碳氧比增加，材料具有更高的导电性。而复合气凝胶M/rGO-75(R_{ct}=2.2 Ω，R_s=0.3 Ω)则表现出更优秀的导电性能，充分证明MXene的复合有利于提高材料的导电性。

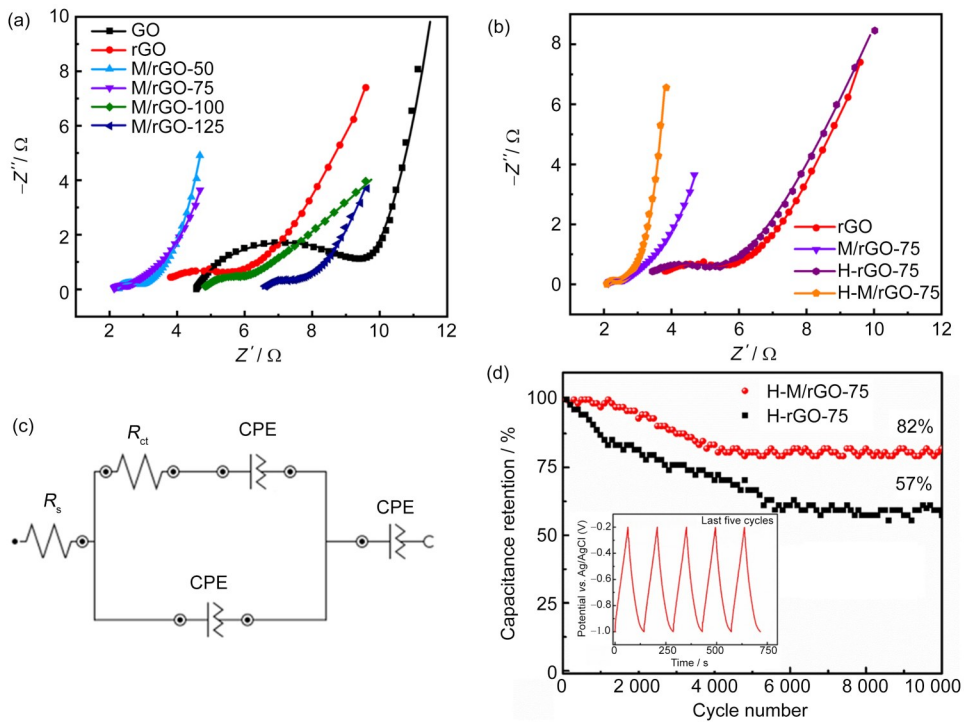

图9 GO、rGO-75气凝胶及不同吸收剂量下制备得到的复合气凝胶的Nyquist图(a)；rGO-75、H-rGO-75气凝胶及M/rGO-75、H-M/rGO-75复合气凝胶的Nyquist图(频率：10^6~10^{-2} Hz)(b)；超级电容器的等效电路图(c)；H-rGO-75气凝胶和H-M/rGO-75复合气凝胶在1 A/g电流密度下进行10 000次GCD循环过程中的比电容保持率(d)

Fig.9 Nyquist plots of GO, rGO-75 aerogels and composite aerogels prepared at different absorbed doses (a); nyquist plots of rGO-75, H-rGO-75 aerogels and M/rGO-75, H-M/rGO-75 composite aerogels (frequency: 10^6–10^{-2} Hz) (b); equivalent circuit diagram of supercapacitors (c); specific capacitance retention of H-rGO-75 aerogel and H-M/rGO-75 composite aerogel during 10 000 GCD cycles at a current density of 1 A/g (d)

随着吸收剂量的增加，制备的复合气凝胶的阻抗先减小后增大，导电性能先提高后下降，这可能是因为吸收剂量过高时，MXene的结构被破坏，纳米片层发生堆积团聚，会阻塞电解质离子迁移的通道，影响材料的导电性能，这一变化也与质量比电容值的变化一致（图9（a））。退火后的H-rGO-75气凝胶（R_{ct}=3.1 Ω，R_s=1.8 Ω）和复合气凝胶H-M/rGO-75（R_{ct}=2.1 Ω，R_s=0.1 Ω）具有更低的电荷转移阻抗和欧姆阻抗，表现出了更优秀的导电性能，表明退火处理后，rGO进一步还原，含氧官能团被移除，材料导电性提高。

最后，在1 A/g的电流密度下对H-rGO-75气凝胶和质量比电容值最高的H-M/rGO-75复合气凝胶的循环稳定性进行了测试，结果如图9（d）所示，经过10 000次充放电循环后，H-M/rGO-75复合气凝胶的质量比电容保持率为82%，而H-rGO-75的比电容保持率仅为57%。此外，H-M/rGO-75复合气凝胶在最后5个循环中的充放电曲线形状仍然接近于等腰三角形，表明其在10 000次循环后仍然保持了双电层电容和良好的可逆性。测试结果证明，复合气凝胶具有更好的循环稳定性。由于双电层电容器的充放电是基于电极/电解液界面上双电层的电荷分离，没有发生电化学反应[34]，而且$Ti_3C_2T_x$与rGO之间的相互作用能有效稳定气凝胶的三维网络结构，可以推测与H-rGO-75相比，复合气凝胶具有更加稳定的多孔结构。该结果也与其形貌结构（图7（b））相一致。由表3可知，与文献中其他基于MXene和rGO的复合材料相比，H-M/rGO-75复合气凝胶电极表现出优异的超级电容器性能。

表3　不同基于MXene和rGO的复合材料的超级电容器性能比较

Table 3　Percentage of different bonds obtained by fitting the C 1s spectra of different composite aerogel samples

电极 Electrodes	电解质 Electrolytes	比电容值 Specific capacitance	循环次数/电容保持率 Cycle number/ capacitance retention	参考文献 References
H-M/rGO-75复合气凝胶 H-M/rGO-75 composite aerogel	1 mol/L Na_2SO_4	119 F/g (1 A/g)	10 000/82% (1 A/g)	本工作 This work
PANI NWAs/VA-rGO, VA-rGO/ MXene [a]	1 mol/L H_2SO_4	108 F/g (1 A/g)	10 000/82% (10 A/g)	[37]
(rGO)/Ti_2CT_x复合气凝胶 (rGO)/Ti_2CT_x composite aerogel	1 mol/L Na_2SO_4	107.05 F/g (0.5 A/g)	10 000/71.1% (1 A/g)	[38]
纳米纤维增强MXene/rGO气凝胶 Nanofiber-reinforced MXene/rGO aerogel	PVA/H_2SO_4水凝胶 PVA/H_2SO_4 hydrogel	274 mF/cm^2 (1 mA/cm^2)	100/96% (1 mA/cm^2)	[39]
$Ti_3C_2T_x$/TiO_2@GO* [b]	PVA/H_2SO_4水凝胶 PVA/H_2SO_4 hydrogel	82.7 F/g (1 A/g)	50 000/98% (1 A/g)	[40]
R-GO-M [c]	H_3PO_4-PVA水凝胶 H_3PO_4-PVA hydrogel	2.19 mF/cm^2 (10 mV/s)	1 000/93.7%	[41]

注：[a] PANI NWAs，聚苯胺纳米线阵列；VA-rGO，垂直排列的还原氧化石墨烯；[b] GO*，机械活化的氧化石墨烯；[c] R-GO-M，还原氧化石墨烯-Ti_3C_2 MXene复合材料。

Note: [a] PANI NWAs, polyaniline nanowire arrays; VA-rGO, vertically aligned reduced graphene oxide; [b] GO*, mechanically activated graphene oxide; [c] R-GO-M, reduced graphene oxide-Ti_3C_2 MXene composite material.

3　结论

通过γ射线辐射法还原GO并诱导$Ti_3C_2T_x$与rGO纳米片自组装，在酸性水/异丙醇混合体系中成功制备了M/rGO复合水凝胶。在辐照过程中，rGO作为三维网络的骨架，$Ti_3C_2T_x$纳米片通过分子间相互作用附着其上，导致该复合水凝胶具有均匀的三维网络结构。将该水凝胶冻干后制备M/rGO气凝胶。研究发现，随着复合凝胶中$Ti_3C_2T_x$含量的增加，M/rGO复合气凝胶的质量比电容值增大；随着吸收剂量的增加，复合气凝胶的质量比电容值先增大后减小。通过退火处理除去表面含氧官能团并进一步还原GO，得到性能优化的H-M/rGO复合气凝胶。在1 A/g的电流密度下，优化组装的M/rGO-75复合气凝胶超级电容器表现出了96 F/g的质量比电容，退火后H-M/rGO-75复合气凝胶超级电容器的质量比电容可达119 F/g，远优于原始GO气凝胶超级电容器。此外，复合气凝胶

H-M/rGO-75超级电容器还表现出了优秀的倍率性能、导电性能以及循环稳定性。

作者贡献声明 翟茂林提出了本文的研究思路和方案，并进行文章的格式修改和审核工作；胡杨完成了本工作大部分实验，并参与实验数据分析和作图；魏旭炎完成了文章撰写与格式修改，同时参与数据分析和作图；李久强对本工作的辐照实验提供了重要帮助；彭静参与了文章格式修改和审核。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

1 VahidMohammadi A, Rosen J, Gogotsi Y. The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes) [J]. Science, 2021, **372**(6547): eabf1581. DOI: 10.1126/science.abf1581.

2 Li X L, Huang Z D, Shuck C E, *et al*. MXene chemistry, electrochemistry and energy storage applications[J]. Nature Reviews Chemistry, 2022, **6**(6): 389-404. DOI: 10.1038/s41570-022-00384-8.

3 Liu L Y, Orbay M, Luo S, *et al*. Exfoliation and delamination of $Ti_3C_2T_x$ MXene prepared *via* molten salt etching route[J]. ACS Nano, 2022, **16**(1): 111-118. DOI: 10.1021/acsnano.1c08498.

4 Li J, Yuan X T, Lin C, *et al*. Achieving high pseudocapacitance of 2D titanium carbide (MXene) by cation intercalation and surface modification[J]. Advanced Energy Materials, 2017, **7**(15): 1602725. DOI: 10.1002/aenm.201602725.

5 Lee J T, Wyatt B C, Davis G A, *et al*. Covalent surface modification of $Ti_3C_2T_x$ MXene with chemically active polymeric ligands producing highly conductive and ordered microstructure films[J]. ACS Nano, 2021, **15**(12): 19600-19612. DOI: 10.1021/acsnano.1c06670.

6 Yan J, Zhou T Z, Yang X Y, *et al*. Strong and tough MXene bridging-induced conductive nacre[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, **63**(30): e202405228. DOI: 10.1002/anie.202405228.

7 Safarkhani M, Far B F, Huh Y, *et al*. Thermally conductive MXene[J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2023, **9**(12): 6516-6530. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.3c01420.

8 Zhang S P, Guo F M, Gao X, *et al*. High-strength, antiswelling directional layered PVA/MXene hydrogel for wearable devices and underwater sensing[J]. Advanced Science, 2024, **11**(39): 2405880. DOI: 10.1002/advs.202405880.

9 Ouyang W C, Mei L, Liu Q, *et al*. Ultrathin-flexible multifunctional MXene composite hydrogels with good mechanical properties-high strain sensitivity and ultra-broadband EMI shielding performances[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **494**: 153068. DOI: 10.1016/j.cej.2024.153068.

10 Lu Z, Wu Y, Ding L, *et al*. A lamellar MXene ($Ti_3C_2t_x$)/PSS composite membrane for fast and selective lithium-ion separation[J]. Angewandte Chemie (International Ed.), 2021, **60**(41): 22265-22269. DOI: 10.1002/anie.202108801.

11 Zhang Y Z, El-Demellawi J K, Jiang Q, *et al*. MXene hydrogels: fundamentals and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2020, **49**(20): 7229-7251. DOI: 10.1039/d0cs00022a.

12 Zhao S, Zhang H B, Luo J Q, *et al*. Highly electrically conductive three-dimensional $Ti_3C_2T_x$ MXene/reduced graphene oxide hybrid aerogels with excellent electromagnetic interference shielding performances[J]. ACS Nano, 2018, **12**(11): 11193-11202. DOI: 10.1021/acsnano.8b05739.

13 Li L, Zhang M Y, Zhang X T, *et al*. New Ti_3C_2 aerogel as promising negative electrode materials for asymmetric supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2017, **364**: 234-241. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.029.

14 Shang T X, Lin Z F, Qi C S, *et al*. 3D macroscopic architectures from self-assembled MXene hydrogels[J]. Advanced Functional Materials, 2019, **29**(33): 1903960. DOI: 10.1002/adfm.201903960.

15 Yue Y, Liu N S, Ma Y N, *et al*. Highly self-healable 3D microsupercapacitor with MXene-graphene composite aerogel[J]. ACS Nano, 2018, **12**(5): 4224-4232. DOI: 10.1021/acsnano.7b07528.

16 Le Caër S. Water radiolysis: influence of oxide surfaces on H_2 production under ionizing radiation[J]. Water, 2011, **3**(1): 235-253. DOI: 10.3390/w3010235.

17 Lin T R, Li S X, Hu Y, *et al*. Ultrastretchable and adhesive agarose/ $Ti_3C_2T_x$-crosslinked-polyacrylamide double-network hydrogel for strain sensor[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, **290**: 119506. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119506.

18 Zhang Y W, Ma H L, Zhang Q L, *et al*. Facile synthesis of well-dispersed graphene by γ-ray induced reduction of graphene oxide[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, **22**(26): 13064-13069. DOI: 10.1039/C2JM32231E.

19 Wang W K, Wu Y H, Jiang Z W, *et al*. Formation mechanism of 3D macroporous graphene aerogel in

alcohol-water media under gamma-ray radiation[J]. Applied Surface Science, 2018, **427**: 1144-1151. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.09.058.

20 Yan J, Ren C E, Maleski K, *et al*. Flexible MXene/graphene films for ultrafast supercapacitors with outstanding volumetric capacitance[J]. Advanced Functional Materials, 2017, **27**(30): 1701264. DOI: 10.1002/adfm.201701264.

21 Kudin K N, Ozbas B, Schniepp H C, *et al*. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets[J]. Nano Letters, 2008, **8**(1): 36-41. DOI: 10.1021/nl071822y.

22 Rakhi R B, Ahmed B, Hedhili M N, *et al*. Effect of postetch annealing gas composition on the structural and electrochemical properties of Ti_2CT_x MXene electrodes for supercapacitor applications[J]. Chemistry of Materials, 2015, **27**(15): 5314-5323. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01623.

23 Zhang L B, Chen G Y, Hedhili M N, *et al*. Three-dimensional assemblies of graphene prepared by a novel chemical reduction-induced self-assembly method[J]. Nanoscale, 2012, **4**(22): 7038-7045. DOI: 10.1039/C2NR32157B.

24 Dong F, Wang H Q, Wu Z B. One-step "green" synthetic approach for mesoporous C-doped titanium dioxide with efficient visible light photocatalytic activity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, **113**(38): 16717-16723. DOI: 10.1021/jp9049654.

25 Abou Zeid S, Bencherif S, Ghasemi R, *et al*. Radiation induced reduction of graphene oxide: a dose effect study [J]. New Journal of Chemistry, 2024, **48**(11): 4749-4764. DOI: 10.1039/D4NJ00167B.

26 Pham V H, Cuong T V, Hur S H, *et al*. Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, **21**(10): 3371-3377. DOI: 10.1039/C0JM02790A.

27 Sarycheva A, Gogotsi Y. Raman spectroscopy analysis of the structure and surface chemistry of $Ti_3C_2T_x$ MXene[J]. Chemistry of Materials, 2020, **32**(8): 3480-3488. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c00359.

28 Zhao C J, Wang Q, Zhang H, *et al*. Two-dimensional titanium carbide/RGO composite for high-performance supercapacitors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, **8**(24): 15661-15667. DOI: 10.1021/acsami. 6b04767.

29 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. DOI: 10.1038/nature13970.

30 Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, *et al*. Synthesis of graphene-based nanosheets *via* chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. Carbon, 2007, **45**(7): 1558-1565. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.02.034.

31 Fan Z M, Wang Y S, Xie Z M, *et al*. Modified MXene/holey graphene films for advanced supercapacitor electrodes with superior energy storage[J]. Advanced Science, 2018, **5**(10): 1800750. DOI: 10.1002/advs.201800750.

32 Farivar F, Yap P L, Hassan K, *et al*. Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against "Fake graphene" materials[J]. Carbon, 2021, **179**: 505-513. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.04.064.

33 Xu Y X, Bai H, Lu G W, *et al*. Flexible graphene films *via* the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, **130**(18): 5856-5857. DOI: 10.1021/ja800745y.

34 Shao Y L, El-Kady M F, Sun J Y, *et al*. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors[J]. Chemical Reviews, 2018, **118**(18): 9233-9280. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00252.

35 Fan X M, Yu C, Yang J, *et al*. A layered-nanospace-confinement strategy for the synthesis of two-dimensional porous carbon nanosheets for high-rate performance supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2015, **5**(7): 1401761. DOI: 10.1002/aenm.201401761.

36 Lin T R, Shi M N, Huang F R, *et al*. One-pot synthesis of a double-network hydrogel electrolyte with extraordinarily excellent mechanical properties for a highly compressible and bendable flexible supercapacitor [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, **10**(35): 29684-29693. DOI: 10.1021/acsami.8b11377.

37 Yu Y F, Zhang H P, Xie Y Q, *et al*. Vertically aligned graphene-MXene nanosheets based electrodes for high electrochemical performance asymmetric supercapacitor [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **482**: 149063. DOI: 10.1016/j.cej.2024.149063.

38 Wang Z J, Yang X L, Wang G, *et al*. MXene enhanced reduced graphene oxide aerogel for high-performance supercapacitors[J]. The Journal of Chemical Physics, 2024, **161**(7): 074704. DOI: 10.1063/5.0219584.

39 Qin Z, Wang Z W, Li D, *et al*. Nanofiber-reinforced MXene/rGO composite aerogel for a high-performance piezoresistive sensor and an all-solid-state supercapacitor

electrode material[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, **16**(25): 32554-32565. DOI: 10.1021/acsami.3c19462.

40 Sutar S D, Patil I, Parse H, *et al*. $Ti_3C_2T_x/TiO_2$@GO* heterostructure: a strategy to design high-specific capacitive electrodes for a solid-state supercapacitor[J]. ACS Applied Energy Materials, 2024, **7**(10): 4353-4364. DOI: 10.1021/acsaem.4c00210.

41 Fu X Y, Shu R Y, Ma C J, *et al*. Laser-induced fabrication of electrodes on graphene oxide—MXene composites for planar supercapacitors[J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, **6**(6): 4567-4572. DOI: 10.1021/acsanm.3c00043.