

基于 MXene@MnO₂ 复合材料的 锌离子电池性能研究

荆江涛, 谢雪丹, 施伟鹏, 薛晨阳, 陈奕*

(极限环境光电动态测试技术与仪器全国重点实验室, 山西太原 030051)

摘要:针对在锌离子电池的锰基阴极材料易溶解且导电效果较差的问题,通过静电自组装的方式制备了一种新型的 MXene@MnO₂ 复合材料,利用 MnO₂ 的高容量和 MXene 的高导电性,将 MnO₂ 纳米片均匀地分散在 MXene 表面和层间, MXene 为 MnO₂ 提供了附着的活性位点,扩大了层间距,确保了层间稳定的电子传输;同时 MnO₂ 有效抑制了 MXene 的自堆叠问题,保证结构的稳定性。结果显示,该材料在 3 电极测试中 1 A/g 下的比电容为 173.5 F/g,以材料为阴极的锌离子电池在 0.2 A/g 的电流密度下放电比容量达到 348.5 mAh/g,循环 150 次后容量保持率达到 82.6%。

关键词: 锌离子电池; 阴极材料; MXene; MnO₂; 静电自组装

中图分类号: O646; TM911

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)09-0113-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.021

Study on performance of zinc ion battery based on MXene@MnO₂ composites

JING Jiang-tao, XIE Xue-dan, SHI Wei-peng, XUE Chen-yang, CHEN Yi*

(State Key Laboratory of Dynamic Measurement Technology and Instruments for Extreme Environments,
Taiyuan 030051, China)

Abstract: In order to address the easy dissolution and inadequate conductivity issues of manganese-based cathode materials for zinc-ion batteries, a novel MXene@MnO₂ composite is developed through electrostatic self-assembly. This composite leverages the high capacity of MnO₂ and the exceptional conductivity of MXene, achieving a uniform dispersion of MnO₂ nanosheets on the surface and within the layers of MXene. This arrangement provides ample attachment sites for MnO₂ and ensures interlayer electron transfer through expanding layer spacing. Additionally, MnO₂ mitigates the self-stacking issue in MXene, thereby stabilizing the overall structure. It is demonstrated that this composite exhibits a specific capacitance of 173.5 F/g at 1 A/g in a three-electrode test. When utilized as the cathode in a zinc-ion battery, this composite achieves a specific capacity of 348.5 mAh/g at a current density of 0.2 A/g, with a capacitance retention rate of 82.6% after 150 cycles.

Key words: zinc ion battery; cathode material; MXene; MnO₂; electrostatic self-assembly

可充电锌离子电池(ZIBs)在可再生能源领域具有巨大的潜力,作为锂离子电池的替代品,主要得益于 Zn 金属的一些优点,比如锌的丰富程度高,较低的氧化还原电位(-0.76 V)和高理论容量(820 mAh/g),所以水性 ZIBs 是一种低成本、无风险和高性能可充电电池^[1-3]。

一般来说,锌离子电池的阴极材料可以简单地分为锰基^[4-5]、钒基^[6-7]、和普鲁士蓝类似物^[8]。钒基阴极材料受限于低充放电电压平台(约 0.7 V),而普鲁士蓝类似物阴极材料的理论容量相对较差^[9]。与上述两种材料相比,用于 ZIBs 的 MnO₂ 阴极表现出高的理论比容量(1 370 F/g)、高电压平

台,且稳定性良好、成本低、低毒性,因而被认为是极具发展潜力的阴极材料之一^[5,10-11]。但 MnO₂ 的低导电性和锰的溶解问题通常会降低导电速率和循环寿命,严重阻碍了 MnO₂ 阴极在锌离子电池中的实际应用。考虑到这些问题,开发导电性更强、结构更稳定的 MnO₂ 基阴极以用于高性能水性锌离子电池十分有必要。合理地设计和构建先进的 MnO₂ 阴极,例如基于 MnO₂ 的混合阴极^[12-13]、层间工程^[14]和缺陷工程^[15]都可以提高锰基电池的储能。由于各种功能材料的丰富选择和混合纳米结构的不同设计,将 MnO₂ 与导电材料杂化被认为是提高其电子导电性和结构稳定性的有效途径。

收稿日期:2024-12-18;修回日期:2025-07-07

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(62304210);山西省基础研究计划(自由探索类);青年基金项目(202303021222106)

作者简介:荆江涛(2001-),男,硕士生,研究方向为锌空气电池,1176118861@qq.com;陈奕(1994-),女,博士,讲师,研究方向为能源存储与转化,通讯联系人,chenyi@nuc.edu.cn。

MXene 是一种金属碳氮化物,因其高金属导电性、丰富的表面功能以及优异的亲水性和机械性能而获得了广泛的关注^[16]。在其蚀刻和分层过程中形成的表面官能团(包括 F、O 和 OH 末端基团)赋予了 MXene 亲水性,使其能够轻松分散于水溶液中^[17],并且允许 MXene 通过溶液加工技术与其他二维材料重新组合^[18-20],这些特性使其成为碳质材料的理想替代品。然而,由于相邻片层间存在的范德华力和氢键相互作用,易引发聚集与堆叠现象,这严重阻碍了电解液在层间的有效传输,进而限制了 MXene 片层的利用率,降低了其储能性能^[21-22]。

静电自组装是构建适用于电源应用的先进复合材料的一种既简便又高效的方法^[23-25]。MXene 因表面带有官能团而表现出负电性,当这两种纳米片表面电荷相反时,它们之间的静电相互作用将驱动自组装过程,进而形成复合材料。通过此自组装方法合成的 MnO₂ 纳米片与 MXene 纳米片之间紧密接触,极大提升了整体导电性,具体表现在 MnO₂ 纳米片能够均匀分布在 MXene 纳米片的表面及层间,不仅增大了层间距以促进离子扩散,还增强了导电性能;同时, MnO₂ 纳米片不仅作为导电组分确保了有效的电子传输,还能有效抑制 MXene 纳米片的重新堆叠与聚集,从而维护了电极结构的完整性。

1 实验材料与方法

1.1 实验原材料

MAX 相粉末(Ti₃AlC₂),购自吉林省一一科技有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、无水乙醇(C₂H₅OH,AR)、盐酸(HCl)、硫酸锰(MnSO₄)、高锰酸钾(KMnO₄),均购自国药集团。

1.2 材料表征仪器

通过 X 射线衍射(XRD,多晶粉末衍射仪,日本理学 Ultima4)、扫描电子显微镜(SEM, JSM7800F 超高分辨扫描电镜,日本电子株式会社)、透射电子显微镜(TEM, F200, 日立高新技术公司)、X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific Nexsa, 美国赛默飞世尔科技公司)对样品进行结构表征分析。

1.3 MXene 的制备

将 3.2 g 的 LiF 溶于 40 mL 9 mol/L 的 HCl 中,磁力搅拌 10 min 后,少量多次加入 2 g 的 Ti₃AlC₂,将混合溶液置于恒温水浴锅中 40℃ 并搅拌 48 h。刻蚀结束后洗涤沉淀至上清液 pH>5,得到多层 MXene 沉淀。若要得到 MXene 的单层分散液,则在

离心出现黑色上清液时候再多次离心、冰浴超声取黑色悬浊液即可。

1.4 MnO₂ 的制备

使用水热合成的方式合成 MnO₂:在 40 mL 去离子水中加入 316 mg KMnO₄ 和 40 mg MnSO₄,搅拌 1 h,倒入反应釜中,在 160℃ 的条件下反应 12 h。反应结束后,对沉淀物洗涤、干燥得到 MnO₂。

1.5 静电自组装沉淀

将 1 g 的 MnO₂ 溶于 500 mL 0.1 mol/L 的 HCl 中,得到 H-MnO₂。再加入质量分数为 0.1% 的 CTAB 溶液中,磁力搅拌 24 h,使原本应该带负电的 MnO₂ 纳米片转为正电荷,再离心洗涤取上清液得到改性的 MnO₂ 分散液。将得到的 MnO₂ 分散液与 MXene 分散液按质量比为 1:1 超声混合后静置 24 h,再离心洗涤得到 MXene@MnO₂ 的黑色粉末。

总合成流程如图 1 所示,将改性后带正电的 MnO₂ 分散液与带负电的 MXene 分散液等质量混合,形成 MnO₂ 在 MXene 大片层表面与层间之间的附着,提高了复合的分散性和均匀性,使电极的导电性和稳定性得到提高。

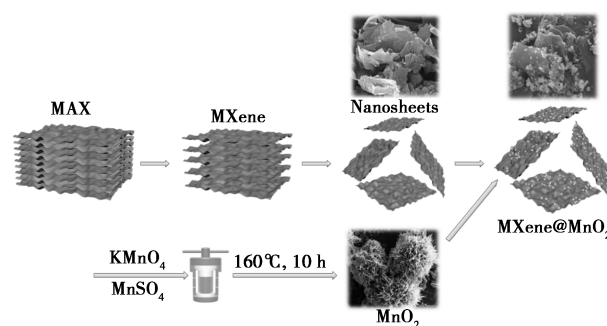


图 1 MXene@MnO₂ 合成流程图

1.6 3 电极测试

采用传统的 3 电极体系进行测试几种材料的循环伏安曲线(CV)、充放电曲线(GCD)和交流阻抗曲线(EIS)。其中,饱和甘汞电极作参比电极,铂片电极作对电极,1 mol/L 的 Na₂SO₄ 作测试用电解液。所有的电化学测试都是在电化学工作站(CHI 760E,上海辰华仪器有限公司)基础上进行的。根据恒电流充放电曲线(GCD)计算电极材料的电容值[式(1)]。

$$C = (I\Delta t)/(m\Delta V) \quad (1)$$

式中, I 为电流强度, A; m 为电极的活性物质的质量, g; ΔV 为电压窗口, V; t 为放电时间, s。

1.7 电池的组装与电化学性能测试

电池组装:以 *N*-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂,将

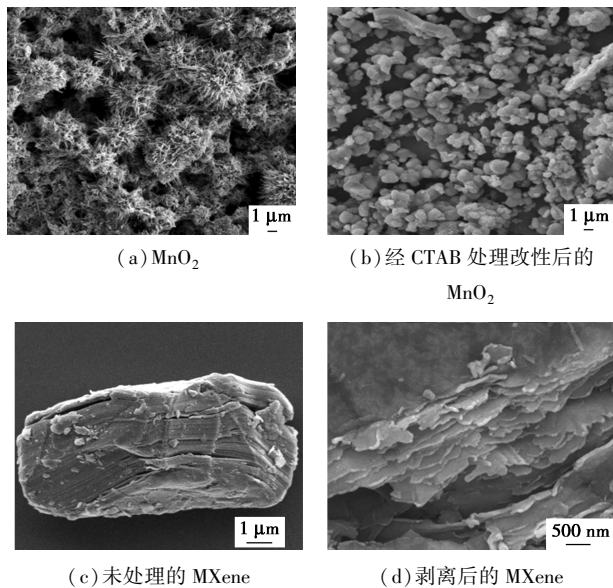
MXene@ MnO₂、乙炔黑和 PVDF 按 7:2:1 的质量比混合均匀制得浆料。将浆料涂覆在钛箔上,于 80℃ 真空中干燥 12 h。将负载活性物质的钛箔切割成直径 12 mm 的圆片,以其为阴极材料,2 mol/L 的 ZnSO₄ 做电解液,阳极使用砂纸打磨过的锌箔,隔膜采用玻璃纤维隔膜,在空气中组装 CR2032 型电池。

电化学测试:在新威电池测试平台进行恒电流充放电测试,电压为 0.8~1.8 V。使用电化学工作站测试 EIS。

2 结果与讨论

2.1 材料的形貌及结构表征

图 2 中显示 MnO₂ 呈现纳米花状的结构,在经过 CTAB 处理后,呈现均匀分布的纳米球颗粒。每个颗粒的粒径大约在 60 nm。Ti₃AlC₂ 在经过 HCl 和氢氟酸混合液刻蚀后,Ti₃AlC₂ 中的 Al 层被刻蚀掉后转变成 Ti₃C₂T_x,表现出均匀稳定的层状结构。

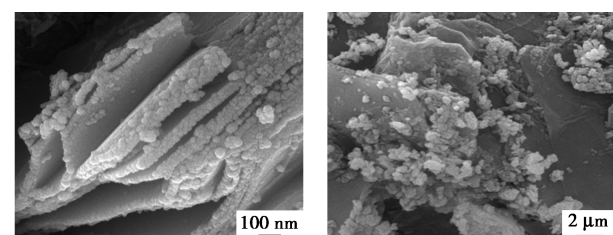
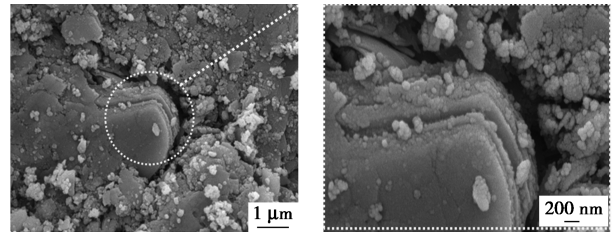
(a) MnO₂(b) 经 CTAB 处理改性后的 MnO₂

(c) 未处理的 MXene

(d) 剥离后的 MXene

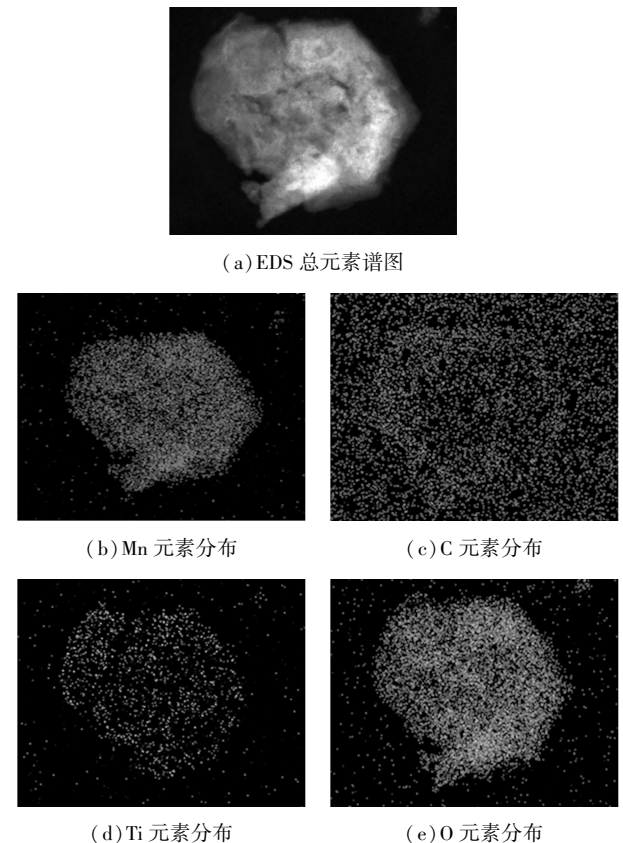
图 2 合成流程中材料 SEM 图

图 3 为制备的 MXene@ MnO₂ 的 SEM 图, MXene 呈现片状形貌,通过观察图 3,发现片层表面以及层间都均匀附着 MnO₂ 纳米球颗粒。在刻蚀过程中,Al 层被去除后,产生许多表面官能团(如—OH、—H、—F)以及片层边缘的缺陷,这些缺陷

(a) MXene@ MnO₂ 层间(b) MXene@ MnO₂ 结构(c) MXene@ MnO₂ 镶嵌结构以及放大图图 3 合成后的 MXene@ MnO₂ 的 SEM 图

以及表面基团能够给 MnO₂ 颗粒提供大量的附着位点,所以导致其均匀的分散负载在纳米片表面和层间。

能量色散光谱元素分布图(图 4)显示 C、Ti、Mn 和 O 均匀分散在整个 MXene@ MnO₂ 片层中。Mn 和 O 分布重叠,证明了 MnO₂ 在 MXene 表面的形成。



(a) EDS 总元素谱图

(b) Mn 元素分布

(c) C 元素分布

(d) Ti 元素分布

(e) O 元素分布

图 4 MXene@ MnO₂ 对应的元素分布图

图 5 为 MXene@ MnO₂ 的 XRD 和 XPS 数据。从图 5(a)中可以观察到 MXene 的(002)衍射峰位于 $2\theta = 7.1^\circ$,说明生成了纯的 MXene。复合后,属于 MXene 的(002)峰向左发生偏移且宽化,表明 MnO₂ 已沉积在 MXene 表面,增大了层间距^[26]。图 5(b)是 MXene@ MnO₂ 的高分辨 XPS 总谱图。在图 5(c)中,MnO₂@ MXene 的 Ti 2p 峰可以拟合为 4 个组

成峰: Ti—OH 位于 457.1 eV, Ti—O ($2p_{3/2}$) 位于 459.2 eV, Ti—F 位于 461.7 eV, Ti—O ($2p_{1/2}$) 位于 464.7 eV。图 5(d) 为高分辨 C 1s 谱的 4 个拟合峰, 包括 C—Ti (281.8 eV)、C—C (284.8 eV)、C—O (286.0 eV) 和 C=O (288.4 eV)。此外, Mn 2p 的 XPS 谱[图 5(e)]在结合能为 653.4 eV 和 641.9 eV 处可分为 2 个子峰, 分别对应 Mn $2p_{1/2}$ 和 Mn $2p_{3/2}$ 信号, 表明 Mn 的+4 价氧化态是主要形式。

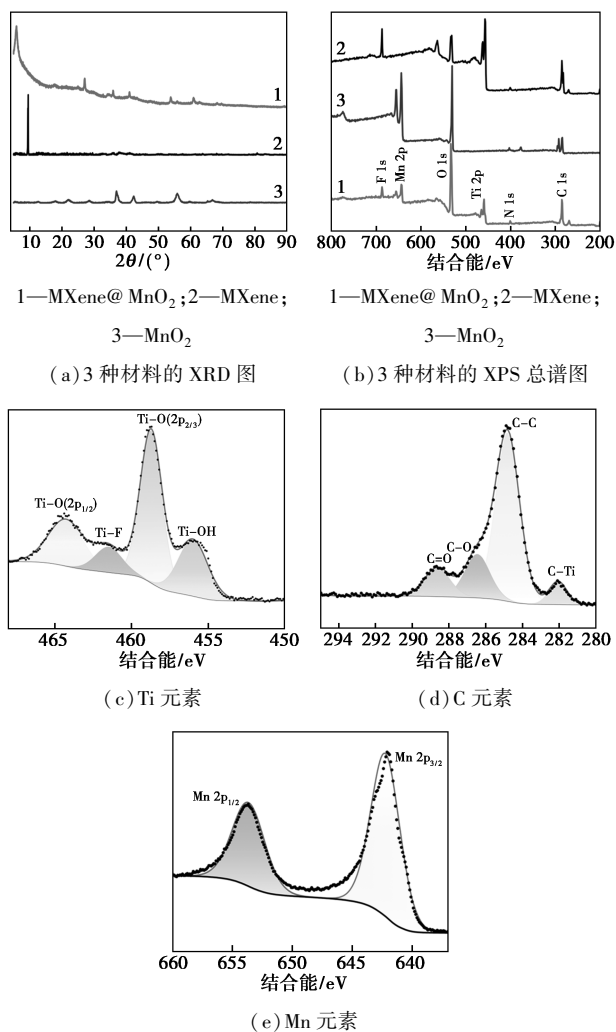


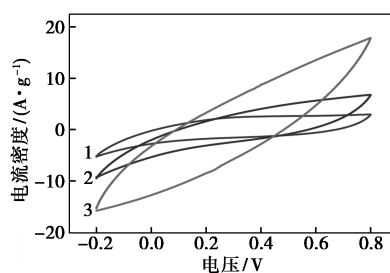
图 5 不同样品的 XRD、XPS 表征谱图

2.2 材料的电化学表征

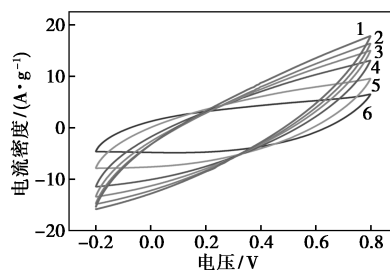
图 6(a) 中用 3 电极体系测试了 MXene@MnO₂ 复合材料的电化学性能, 并与纯 MXene 和 MnO₂ 纳米片进行了对比。结果显示, MXene@MnO₂ 的 CV 曲线面积大于纯 MXene 和 MnO₂ 纳米片, 表明 MXene@MnO₂ 具有更好的电容性能。

在图 6(b) 的展示中, MXene@MnO₂ 复合材料在高达 100 mV/s 的扫描速率下, 仍呈现出对称的氧化和还原峰, 说明该电极材料具有良好的可逆性。图 6(c) 展示了 3 种材料在 1 A/g 的电流密度下的

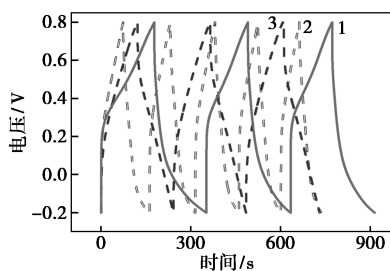
充放电曲线, 通过 GCD 曲线计算得到的 MXene@MnO₂ 电极的比电容约为 173.5 F/g, 在 1 A/g 的电流密度下分别是 MXene(120 F/g) 的 1.44 倍, MnO₂ 纳米片(88.1 F/g) 的 1.97 倍, 与 CV 测试结果基本保持一致。图 6(d) 中高频区的半圆表示电荷转移的法拉第电阻, MXene@MnO₂ 的半径更小, 电极与



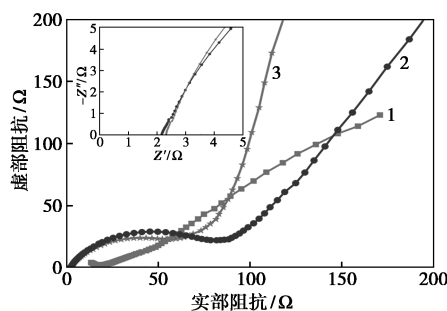
1—MnO₂; 2—MXene; 3—MXene@MnO₂
(a) 3 种材料的 CV 曲线测试图



1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—40 mV/s; 4—60 mV/s;
5—80 mV/s; 6—100 mV/s
(b) MXene@MnO₂ 不同扫速下的 GCD 曲线图



1—MXene@MnO₂; 2—MnO₂; 3—MXene
(c) 3 种材料的 GCD 曲线对比图



1—MnO₂; 2—MXene; 3—MXene@MnO₂
(d) 3 种材料的阻抗测试对比图

图 6 3 电极的电化学性能测试图

电解质之间的电子转移速度越快,导电性更好,验证了 MnO₂ 颗粒增加了活性位点导致离子传输速度加快。低频区中,复合电极的斜率最大,电化学物质扩散的更快更稳定。

图 7(a)展示了组装的 ASC 器件在前 5 圈测试的 CV 曲线图,可以明显观察到前 5 圈的曲线基本重合,说明该材料的初始结构稳定性良好。图 7(b)给出了 MXene@ MnO₂ 在 0.2~0.6 mV/s 扫速下的 CV 曲线,在每条曲线上都有 2 个氧化峰和 1 个还原峰。随着扫描速率的增加,氧化还原峰变宽,说明扫描速率一定程度上决定 CV 中的电流强度。峰电流(*i*)和扫描速率(*v*)遵循如式(2):

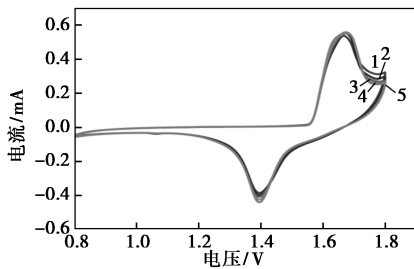
$$i = av^b \tag{2}$$

$$\log(i) = \log(a) + b\log(v)$$

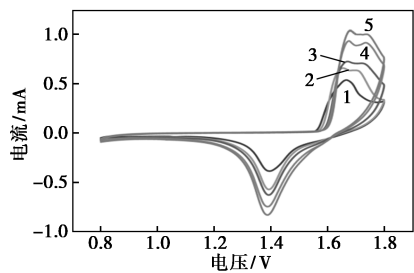
式中的变量 *b* 表示 $\log(i)$ 对 $\log(v)$ 的斜率,在 0.5~1.0 范围内变化。当 *b* = 0.5 时,电化学反应完全由离子扩散主导;当 *b* 值达到 1 时,表示特征的赝电容过程。如图 7(c)所示,计算得到峰 1、2 的 *b* 值分别为 0.553、0.668,说明阴极的电荷存储过程由赝电容和离子扩散行为协同控制,电容贡献在总容量中的比率通过式(3)进一步量化:

$$i = k_1v + k_2v^{1/2} \tag{3}$$

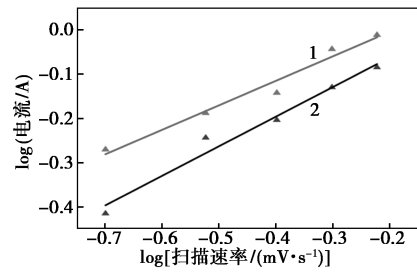
根据量化结果[图 7(d)]得出离子扩散控制占主导地位。



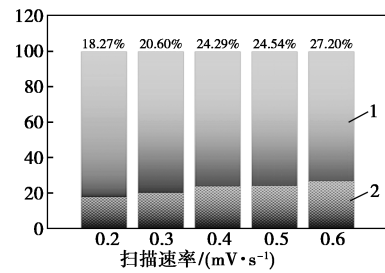
1—第 1 次循环;2—第 2 次循环;3—第 3 次循环;
4—第 4 次循环;5—第 5 次循环
(a) 0.2 mV/s 下前 5 次的 CV 曲线



1—0.2 mV/s;2—0.3 mV/s;3—0.4 mV/s;4—0.5 mV/s;
5—0.6 mV/s
(b) 不同扫描速率下的 CV 曲线



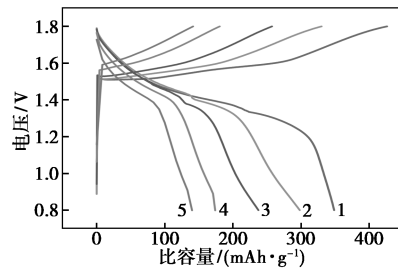
1—氧化峰与扫描速率关系曲线;2—还原峰与扫描速率关系曲线
(c) 峰值电流与扫描速率的关系



1—扩散控制占比;2—电容控制占比
(d) 不同扫描速率下的电容贡献比

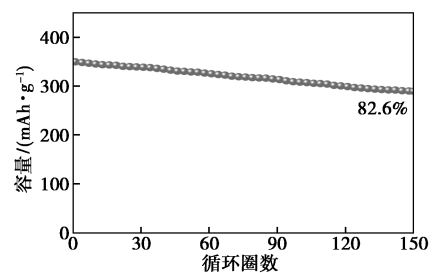
图 7 MXene@ MnO₂ 电化学性能研究

MXene@ MnO₂ 阴极锌离子电池的电化学性能测试结果如图 8 所示,阴极在 0.2、0.5、1、2、5 A/g 电流密度下的放电比容量分别为 348.5、298.0、237.4、174.0、140.0 mAh/g,每条曲线都有明显的充放电平台。在 0.2 A/g 电流密度下循环 150 次,放电比容量从初始的 348.5 mAh/g 到 287.9 mAh/g,容量保持率达到 82.6%。



1—0.2 A/g 的充放电曲线;2—0.5 A/g 的充放电曲线;
3—1 A/g 的充放电曲线;4—2 A/g 的充放电曲线;
5—5 A/g 的充放电曲线

(a) 前 5 次循环的组装锌离子电池 CV 曲线



(b) 在 0.2 A/g 电流密度下循环 150 次的测试结果

图 8 组装后的锌离子电池性能分析

3 结论

利用静电自组装法合成了 MXene@ MnO₂ 结构的锌离子电池阴极。该结构受益于两种材料在结构和功能上的协同作用,在电子转移动力学和结构稳定性方面得到了稳定加强,因而具有高电容和良好的循环稳定性,在 0.2 A/g 的电流密度下循环 150 次后,放电比容量为 287.9 mAh/g,容量保持率达 82.6%,用该结构做锌离子电池阴极的优点在于具有高导电性、高比容量和良好的循环性能。

参考文献

- [1] Deng W, Zhou Z, Li Y, *et al.* High-capacity layered magnesium vanadate with concentrated gel electrolyte toward high-performance and wide-temperature zinc-ion battery [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(11): 15776–15785.
- [2] Konarov A, Voronina N, Jo J H, *et al.* Present and future perspective on electrode materials for rechargeable zinc-ion batteries [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2620–2640.
- [3] Blanc L E, Kundu D, Nazar L F. Scientific challenges for the implementation of Zn-ion batteries [J]. *Joule*, 2020, 4(4): 771–799.
- [4] Li M, He Q, Li Z, *et al.* A novel dendrite-free Mn²⁺/Zn²⁺ hybrid battery with 2.3 V voltage window and 11000-cycle lifespan [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(29): 1901469.
- [5] Chao D, Zhou W, Ye C, *et al.* An electrolytic Zn-MnO₂ battery for high-voltage and scalable energy storage [J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131(23): 7905–7910.
- [6] He P, Zhang G, Liao X, *et al.* Sodium ion stabilized vanadium oxide nanowire cathode for high-performance zinc-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(10): 1702463.
- [7] Yang Y, Tang Y, Fang G, *et al.* Li⁺ intercalated V₂O₅ · nH₂O with enlarged layer spacing and fast ion diffusion as an aqueous zinc-ion battery cathode [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(11): 3157–3162.
- [8] Yang Q, Mo F, Liu Z, *et al.* Activating C-coordinated iron of iron hexacyanoferrate for Zn hybrid-ion batteries with 10000-cycle lifespan and superior rate capability [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(32): 1901521.
- [9] Lu Y, Zhu T, Van Den Bergh W, *et al.* A high performing zn-ion battery cathode enabled by in situ transformation of V₂O₅ atomic layers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(39): 17004–17011.
- [10] Zhang N, Cheng F, Liu J, *et al.* Rechargeable aqueous zinc-manganese dioxide batteries with high energy and power densities [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1–9.
- [11] Chen S, Lan R, Humphreys J, *et al.* Salt-concentrated acetate electrolytes for a high voltage aqueous zn/MnO₂ battery [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 28: 205–215.
- [12] Sun W, Wang F, Hou S, *et al.* Zn/MnO₂ battery chemistry with H⁺ and Zn²⁺ coinsertion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(29): 9775–9778.
- [13] Yang H, Zhang T, Chen D, *et al.* Protocol in evaluating capacity of Zn-Mn aqueous batteries: A clue of pH [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(24): 2300053.
- [14] Huang J, Wang Z, Hou M, *et al.* Polyaniline-intercalated manganese dioxide nanolayers as a high-performance cathode material for an aqueous zinc-ion battery [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2906.
- [15] Yang W, Dong L, Yang W, *et al.* 3D oxygen-defective potassium vanadate/carbon nanoribbon networks as high-performance cathodes for aqueous zinc-ion batteries [J]. *Small Methods*, 2020, 4(1): 1900670.
- [16] Zhang Y, Yuan Z, Zhao L, *et al.* Review of design routines of MXene materials for magnesium-ion energy storage device [J]. *Small*, 2023, 19(34): 2301815.
- [17] Akuzum B, Maleski K, Anasori B, *et al.* Rheological characteristics of 2D titanium carbide (MXene) dispersions: A guide for processing MXenes [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(3): 2685–2694.
- [18] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂ [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(37): 4248–4253.
- [19] Naguib M, Barsoum M W, Gogotsi Y. Ten years of progress in the synthesis and development of MXenes [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(39): 2170303.
- [20] Li X, Li M, Huang Z, *et al.* Activating the I⁰/I⁺ redox couple in an aqueous I₂-Zn battery to achieve a high voltage plateau [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(1): 407–413.
- [21] Li K, Liang M, Wang H, *et al.* 3D MXene architectures for efficient energy storage and conversion [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(47): 2000842.
- [22] Wu Z, Shang T, Deng Y, *et al.* The assembly of MXenes from 2D to 3D [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(7): 1903077.
- [23] Xin G, Wang Y, Zhang J, *et al.* A self-supporting graphene/MnO₂ composite for high-performance supercapacitors [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(32): 10176–10184.
- [24] Hao J, Zhong Y, Liao Y, *et al.* Face-to-face self-assembly graphene/MnO₂ nanocomposites for supercapacitor applications using electrochemically exfoliated graphene [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 167: 412–420.
- [25] Zhong Y, Liao Y, Gao A, *et al.* Supercapacitive behavior of electrostatic self-assembly reduced graphene oxide/CoAl-layered double hydroxides nanocomposites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 669: 146–155.
- [26] Mashtalir O, Naguib M, Mochalin V N, *et al.* Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1716. ■