
宁波材料所等提出“化学剪刀”编辑层状材料结构新策略

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/22381.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

宁波材料所等提出“化学剪刀”编辑层状材料结构新策略

。3月17日，中国科学院宁波材料技术与工程研究所先进能源材料工程实验室研究员黄庆等在《科学》（Science）上，发表了题为Chemical scissor-mediated structural editing of layered transition metal carbides的研究论文。该研究开发了一种“化学剪刀”辅助的层状过渡金属碳/氮化物（MAX相和MXene）结构编辑策略，实现了层状过渡金属碳/氮化物结构拓扑转变及组分精准调控，并创制出一类金属原子插层型二维碳化物新材料。

MAX相是一类具有六方晶体结构（空间群为 $P6_3/mmc$ ）的非范德华纳米层状化合物，分子式为 $M_{n+1}AX_n$ ，其中，

M主要为前过渡族

金属，A一般为A和A主族元素，

X为碳、氮或硼元素，n

取值1~4之间。MAX相晶体结构中存在

共价键为主的 $M_{n+1}X_n$ 亚层和金属键为主的 M_2

A亚层结构，这一独特的混合成键结构使其兼具金属的导电、导热、易加工、耐疲劳等特性，并表现出陶瓷的高强度、耐腐蚀、抗氧化、耐辐照等结构性质，在高温电接触、金属基复合材料和事故容错型核包壳等应用领域受到广泛关注。2011年，美国德雷塞尔大学Yury Gogotsi等发现MAX相中A位原子经过化学刻蚀后可衍生出一类二维过渡金属碳/氮化合物（一般称为MXene，分子式为 $M_{n+1}X_nT_x$

，其中T为表面端基）。MXene具有与石墨烯相似的原子排列方式，且晶格组分（M和X元素）

和表面端基（T元素）丰富可调，因此在光电器件、电化学储能、电磁屏蔽、表面催化、分离膜等领域颇具应用潜力【Science, 372, 1165 (2021)】。因此，如何精确调控MAX相和MXene材料二维层间的组分和结构成为制约其实现特定功能应用的重要挑战。

黄庆带领的团队，一直致力于三元层状碳/氮化物MAX相及其衍生的二维过渡金属碳/氮化物MXene

的创

制研究。2019年，该团队首次提出了一种基于路易斯酸熔盐的“同晶置换”合成路径【Journal of

the American Chemical Society, 141, 4730 (2019)】。该方法可将常规MAX相中的A位主族元素（如Al、Ga等）替换为非常规的过渡族元素（Fe、Co、Ni、Cu、Zn等），从而合成出一系列全新MAX相结构材料。同时，研究发现，在路易斯酸熔盐的刻蚀作用下，M原子可以成为配位中心与熔盐中的卤素阴离子相互作用，在不使用含氟刻蚀剂的条件下获得了MXene材料，并通过构建高温熔盐环境下阳离子与A元素的氧化还原电位/置换反应吉布斯自由能映射图谱，提出了一种路易斯酸熔盐刻蚀MAX相合成MXene的通用策略【Nature Materials, 19, 894 (2020)】。上述成果表明，路易斯酸熔盐合成路径为MAX相和MXene材料结构调控提供了全新思路，而其插层化学机制未得到深入研究；受限于常规路易斯酸熔盐的物理化学性质，如氧化还原电位较低、沸点较低、高温不稳定等，该方法适用性仍存在较大的局限性。

近期的研究表明，非范德华力层状材料层间的打开和闭合完全由“化学剪刀”和客体种类性质而定，而MAX相和MXene之间的拓扑转变可精细化地由四个反应路径完成（图1）。路径I：路易斯酸熔盐阳离子作为“化学剪刀”刻蚀MAX相的A位原子，打开非范德华间隙，形成层间原子空位结构（图1中的 $M_{n+1}X_n$ ）；

路径II：熔盐中溶剂化的插层原子扩散进入层间原子空位形成MAX相；路径III：还原性金属原子作为“化学剪刀”敲除MXene的表面端基，打开范德华间隙；路径IV：熔盐中阴离子与M位原子配位形成MXene材料。“化学剪刀”和客体物质的协同作用赋予层间组分和结构调控更大的空间，最终得到了一系列含有常规A位元素（Al、Ga、In和Sn）和非常规A位元素（Bi、Sb、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Pt、Au、Pd、Ag、Cd和Rh）的MAX相材料，以及包括卤素、硫属、氮族端基类型的MXene材料（T=-Cl、-Br、-I、-S、-Se、-Te、-P和-Sb）（图2）。研究显示，通过路径III和路径II可以实现二

维MXene到三维MAX相的拓扑结构转变，即 $M_{n+1}X_nT_x$ 的化学端基T被“

化学剪刀”敲除后，层间原子空位

可重新放入金属原子A， $M_{n+1}X_n$ 重新组装为 $M_{n+1}AX_n$

。显然，“化学剪刀”辅助的结构编辑策略为MAX相和MXene材料的结构及化学组分的精准调控提供了有效手段，并有望为二维材料的三维组装提供新思路。

研究发现，MAX相按照“路径I 路径IV 路径III 路径II”拓扑转变顺序多次层间刻蚀和结构组装之后，最终得到的二维碳化物同时具有插层金属原子和表面端基结构，即一种新型的金属插层型二维碳化物材料（Metal-intercalated 2D

carbides），分子式可写为 $M_{(n+1)m}A_{m-1}X_{nm}T_x$ （m表示最终 $M_{n+1}X_n$ 结构单元参与组装的层数）。当m=1时， $M_{(n+1)m}A_{m-1}X_{nm}T_x$ 为 $M_{n+1}X_nT_x$

，即MXene材料。当m足够大时， $M_{(n+1)m}A_{m-1}X_{nm}T_x$

中M、A、X元素对晶体结构的体性能起到决定作用，表面端基T几乎不产生影响，分子式可简化为 $M_{n+1}AX_n$

，即MAX相材料。由此可见，“化学剪刀”结构编辑策略同时体现了“自上而下”（Top-Down）和“自下而上”（Bottom-Up）的纳米材料合成基本理念。

该研究工作的第一完成单位为宁波材料所，合作单位为美国德雷塞尔大学和瑞典林雪平大学。研究工作得到中科院国际合作伙伴计划、浙江省重点研发计划、浙江省双创项目、宁波市顶尖人才团队计划、广东东江实验室专项、国家自然科学基金和宁波材料所所长基金的支持。

[论文链接](#)

图2.元素周期表汇总了组成MAX相和MXene的元素种类。浅蓝色为M位元素，土褐色为A位元素，黑色为X元素，绿色为端基元素，圈出元素为文章中已开展实验验证的元素。

研究团队单位：宁波材料技术与工程研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发