

# 饱和盐溶液（S3）刻蚀实现高纯度Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene的批量合成

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/37337.html>

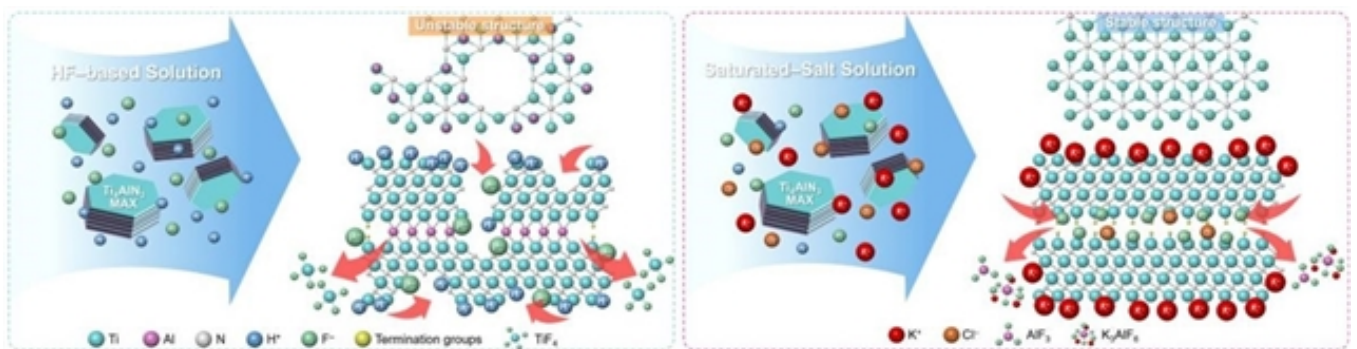
本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

饱和盐溶液（S3）刻蚀实现高纯度Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene的批量合成。论文题目：Scalable synthesis of high-purity Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene via saturated salt solution (S3) etching

期刊：Advanced Powder Materials

DOI：<https://doi.org/10.1016/j.apmate.2025.100334>

微信链接：<https://mp.weixin.qq.com/s/2m1X81svcJ4izaRg0ykLog>



本研究通过优化氮化物MAX前驱体的合成工艺，采用温和的饱和盐溶液（S3）刻蚀法，开发出可批量制备高质量Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene的创新路径。通过突破传统熔盐法的局限，我们首次实现了对Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub>本征金属导电性和电磁干扰屏蔽性能的精准测量，从而确立氮化物MXene在先进二维电子和电磁应用领域的突出优势。

## 1. 文章摘要

二维氮化物MXene被预测具有卓越的金属特性和高极性，但其合成仍具挑战性。现有研究主要依赖传统熔盐刻蚀方法，凸显了对可批量化、高纯度制备方法的迫切需求。本研究首次采用碱金属盐饱和盐溶液（S3）刻蚀技术，实现了Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene的液相合成。通过优化高纯度Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> MAX的烧结工艺并改进S3刻蚀路径，我们将蚀坑密度显著降低至 $1.2 \times 10^6$  cm<sup>-2</sup>，并将蚀坑形成率降至4%，成功制备出高质量、相纯度优异的Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene。本研究揭示了碱金属离子在选择性去除A层中的关键作用，并展示了二维氮化物MXene卓越的导电性和电磁

---

干扰屏蔽性能，为这一尚未被充分探索的材料设立了新基准。这些发现为推进二维氮化物MXene及其多样化应用铺平了道路。

## 2. 研究背景

MXenes是一类具有优异电学、电化学和力学性能的过渡金属碳、氮化物，其多功能性激发了人们对电磁干扰屏蔽、电化学转化及能量转换等应用领域的浓厚兴趣。自2011年首次合成Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene以来，已开发出多种碳化物MXene的合成方法，通过对Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>的关键前驱体Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX相进行深入研究，其结晶度和晶粒尺寸得到显著改善。相比之下，氮化物MAX相及其MXenes的研究仍十分有限，由于合成面临重大挑战，大多数研究仅停留在理论预测层面，缺乏实验验证。

氮化物MXenes的合成困难主要源于两个核心因素，氮化物MAX相前驱体的稀缺性/化学不稳定性以及其固有的键合特性。目前已知的氮化物MAX相不足9种，而且在传统湿法刻蚀过程中通常无法实现A层的选择性去除，而是会整体溶解，从而阻碍MXene的形成。此外，氮化物MAX相中M-X键与M-A键强度相近，导致剥离能异常偏高，Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene本身的热力学稳定性也较差，进一步增加了剥离难度。

理论预测表明氮化物MXenes具有超高金属导电性和高度极化结构，激励着研究人员持续探索其实验合成路径。迄今为止，氟化物/氯化物熔融盐刻蚀法仍是合成氮化物MXenes的主流技术。但由于前驱体盐的强吸湿性，该方法需在严格控温的氩气环境中进行高温反应，严重制约了工艺的扩展性和操作性。而且，通过熔融盐路线制备的Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub>常存在结构缺陷或杂质，导致大多数研究仅能评估其电化学性能，而基本电学性质仍未被系统探索。另外，制备相纯度高的Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> MAX相前驱体极为困难，在合成的MAX相及其剥离得到的MXene中持续存在的未反应TiN杂质，严重影响了MXene的纯度。这些挑战凸显了改进氮化物MXenes合成策略的迫切需求。

## 3. 文章概述

### 1. 高纯度Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> MAX相的合成

Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> MAX (413 MAX) 相在1300至1550

°C的氩气气氛下烧结合成。X射线衍射 (XRD) 分析表明，在1500

°C下烧结合成时，样品呈现出明确的413 MAX晶相，无杂质相 (图1a)。在1450

°C以下合成的样品含有413和211 MAX相的混合物 (图1b)，这表明温度驱动211到413

MAX的相变，证实1500 °C是获得高结晶度Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>的最佳温度。烧结合成后，Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>

MAX块体呈浅棕色，扫描电子显微镜 (SEM) 图像中清晰观察到层状形貌 (图1c)。在1450

°C以下因Ti与N比例不足而存在非化学计量结构 (图1d)。在1500

°C烧结合成的MAX相原子组成为49.9% Ti、12.3% Al和37.8%

N，对应平均化学计量式为Ti<sub>4.06</sub>Al<sub>1.00</sub>N<sub>3.07</sub>，为理想的413 MAX相结构。Ti、Al和N在MAX相中

均匀分布 (图1e)。X射线光电子能谱 (XPS) 进一步阐明了Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> MAX相的化学键环境 (图1f-h)，Ti-N键和Ti-Al键对应峰的存在支撑了MAX结构中明确的Ti-N和Ti-Al框架结构。

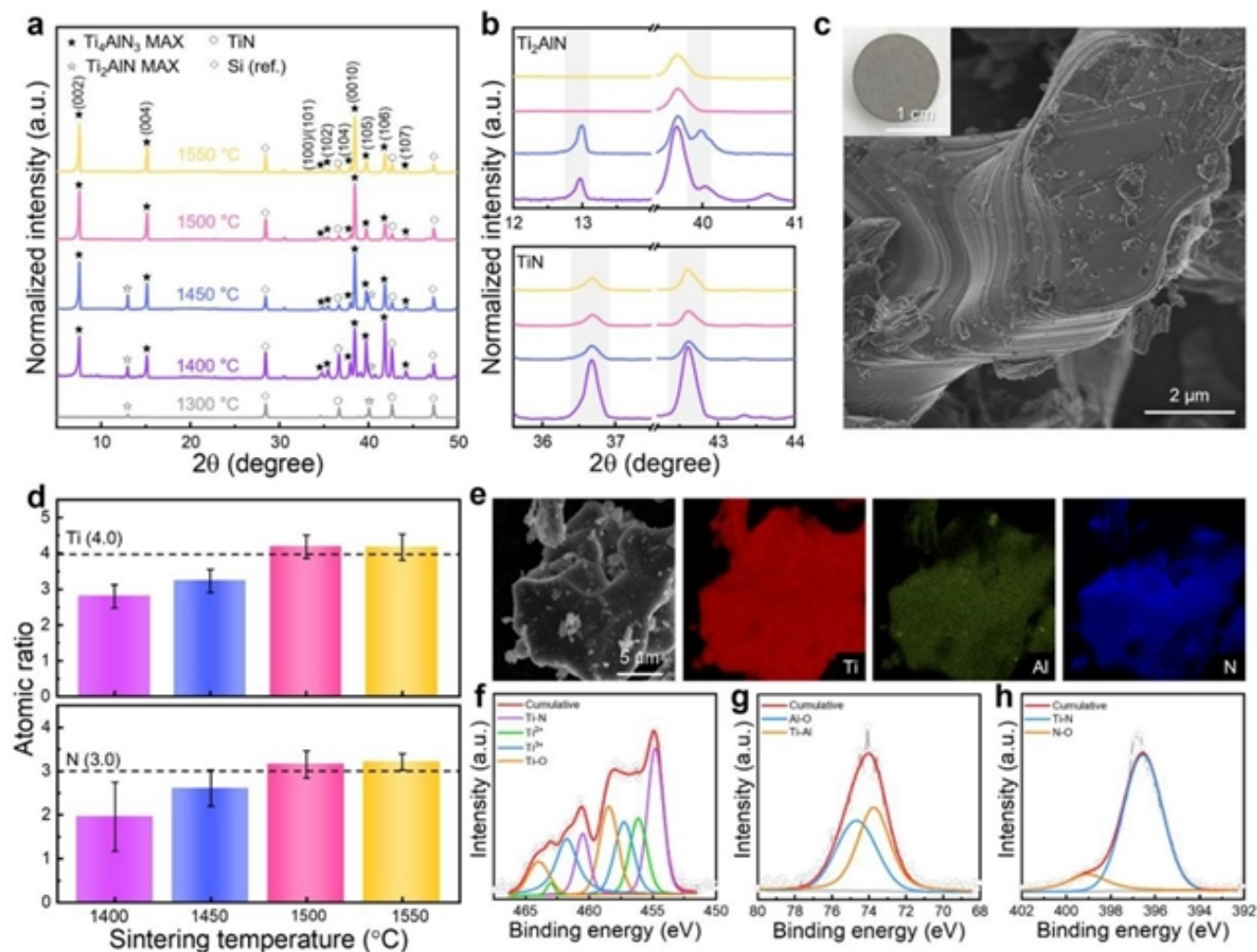


图1.  $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  MAX相的合成。(a) 在1300 – 1550 温度范围内合成的 $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  MAX相的XRD图谱；(b) 放大的XRD图谱；(c) 烧结后 $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  MAX块体的SEM图像，插图为1500 合成 $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  MAX相的宏观形貌光学照片；(d) 在Al含量固定为1.0的条件下，Ti/N原子比随烧结温度的变化关系；(e) 1500 合成 $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  MAX相的元素分布图；(f–h) 1500 合成 $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  MAX相的XPS谱图

## 2. S3刻蚀法合成多层 $\text{Ti}_4\text{N}_3\text{Tx}$ MXene

为合成 $\text{Ti}_4\text{N}_3\text{Tx}$  MXene，首先尝试传统的HF刻蚀路线（图2a）。经HF处理后， $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  MAX相没有发生结构变化。为此，引入新颖的S3刻蚀法，该方法使用超过其饱和阈值的氢卤酸与碱金属氟化物盐（图2b）。通过控制盐量、氢卤酸浓度、反应温度和持续时间，优化了以KF盐和HCl为基础的（s-KF/HCl）刻蚀溶液。XRD分析显示，s-KF/HCl处理样品（002）面的衍射峰从 $2\theta = 7.49^\circ$  位移至 $6.01^\circ$ （图2c），证实了 $\text{Ti}_4\text{AlN}_3$  MAX相完全转化为 $\text{Ti}_4\text{N}_3\text{Tx}$  MXene。作为对比，借助熔盐（MS）刻蚀法，成功将413 MAX相转化为 $\text{Ti}_4\text{N}_3\text{Tx}$ 多层结构。

通过SEM研究了不同刻蚀路线之间的结构和形态差异（图2d–i）。HF刻蚀导致了随机的晶体学取向和显著的空隙形成，表明基于HF的溶液仅部分去除了边缘暴露的Al。s-KF/HCl处理产生了理想的多层 $\text{Ti}_4\text{N}_3\text{Tx}$  MXene，其具有沿（00n）方向排列良好的手风琴形态，

表明A层被有效去除。MS刻蚀的Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub>多层结构呈现出开放结构，但观察到了明显的缺陷和空隙。

分析了五次独立刻蚀试验的蚀坑密度（EPD）和蚀坑形成率（EPR）（图2j）。与HF处理样品和MS处理样品相比，s-KF/HCl处理样品表现出显著更低的缺陷密度（EPD:  $1.2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ , EPR: 4%）。XPS分析进一步揭示了不同刻蚀路线之间的化学差异（图2k）。Ti 2p谱图表明，在HF处理和MS处理的样品中，Ti-O键强度显著更高，这表明刻蚀反应物诱导的缺陷增加了Ti边缘的暴露，从而促进了氧化生成TiO<sub>2</sub>。s-KF/HCl处理样品的Al 2p谱图证实了A层被完全去除。

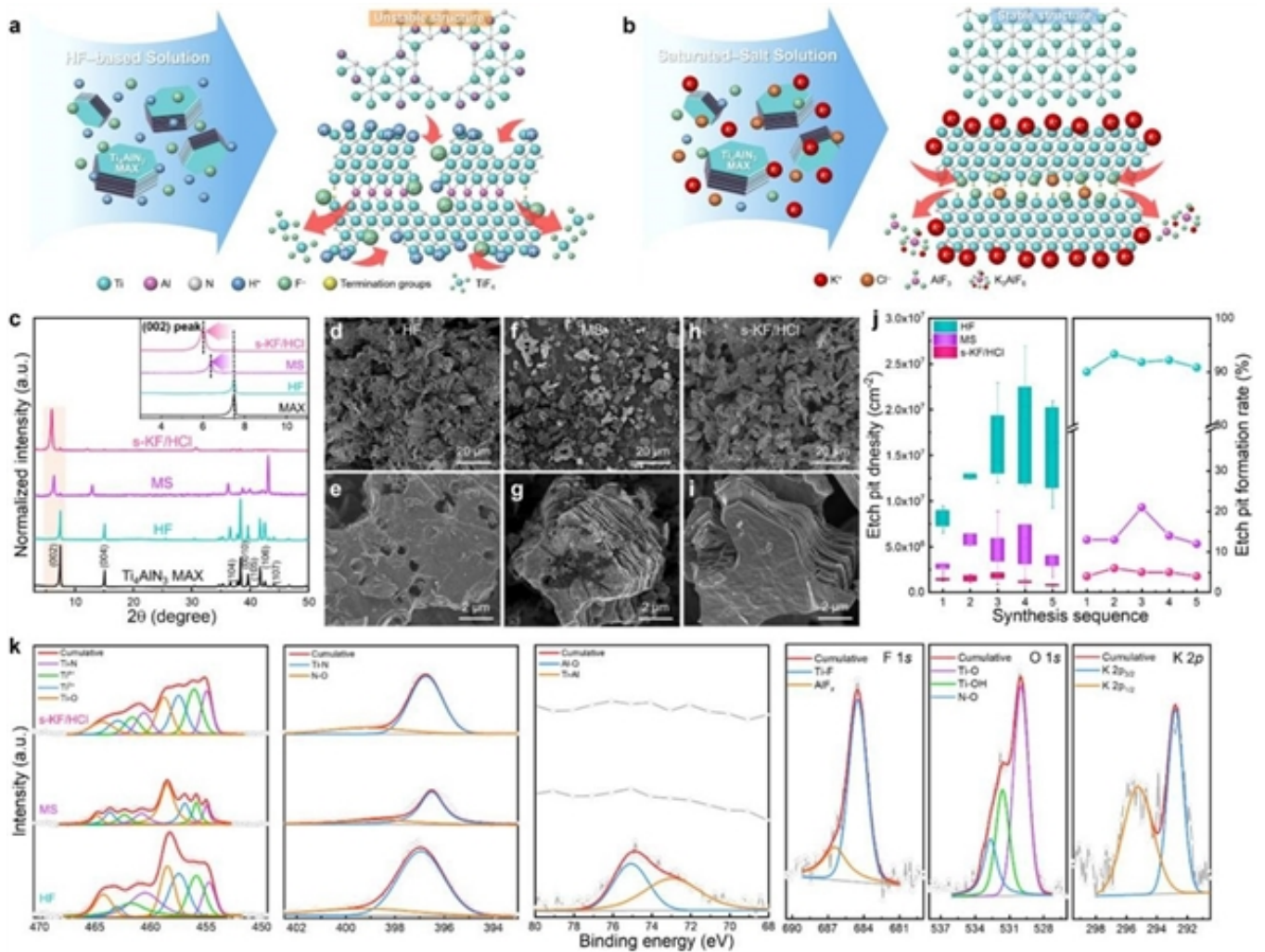


图2. Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub>多层MXene的合成。使用（a）HF溶液和（b）S3制备Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub>的工艺流程示意图；（c）Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> MAX相、HF刻蚀、MS刻蚀及s-KF/HCl刻蚀样品的XRD图谱；（d, e）HF刻蚀样品，（f, g）MS刻蚀样品，（h, i）s-KF/HCl刻蚀样品在不同放大倍率下的SEM图像；（j）HF刻蚀、MS刻蚀和s-KF/HCl刻蚀在不同合成阶段的蚀坑密度和蚀坑形成速率比较；（k）HF刻蚀、MS刻蚀及s-KF/HCl刻蚀样品的XPS谱图

### 3. S3刻蚀机理

在含有不同碱金属氟化物盐的HCl溶液中进行S3工艺处理，并对反应后产物进行表征（p-KF/HCl、p-NaF/HCl和p-LiF/HCl）。XRD分析证实p-KF/HCl和p-NaF/HCl中分别形成了K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>和Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>

6物相（图3a）。EDS分析进一步验证这些反应产物主要包含Al、F及碱金属元素（图3b）。SEM图像显示氮化物MXene与反应副产物共存，元素分布图也证实氟化物分布与副产物形貌相符（图3c-f）。基于上述结果，提出化学反应式如下：

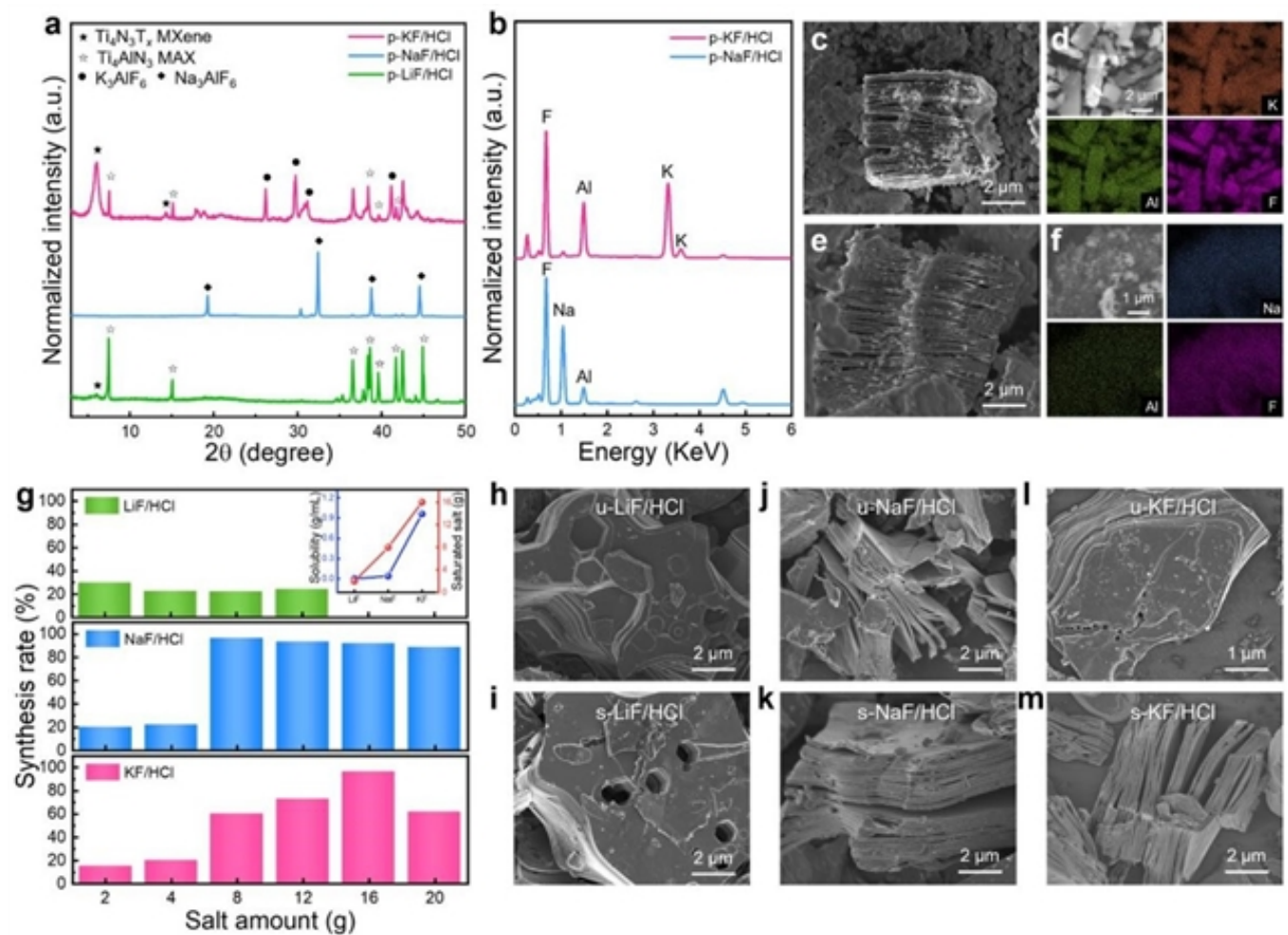
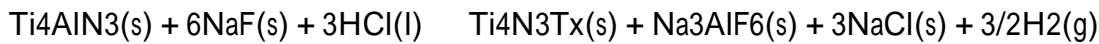
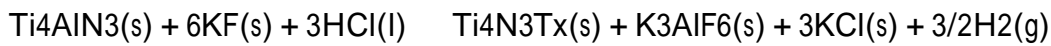


图3. S3刻蚀工艺的合成机理。(a) p-KF/HCl、p-NaF/HCl和p-LiF/HCl的XRD图谱；(b) p-NaF/HCl和p-KF/HCl的SEM-EDS能谱；(c, e) p-KF/HCl和p-NaF/HCl的SEM图像；(d, f) p-KF/HCl和p-NaF/HCl的元素分布图；(g) XRD分析得出的LiF/HCl、NaF/HCl和KF/HCl溶液刻蚀Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Tx MXene的合成速率；(h-m) 不饱和(u)和饱和(s)条件下合成MXene样品的SEM图像

s-KF/HCl和s-NaF/HCl刻蚀过程在产生Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Tx MXene的同时，会释放氢气并形成可溶性副产物，K<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>离子与F<sup>-</sup>离子配位形成稳定的氟化物，从而有效从Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> MAX相中提取Al层并实现MXene的生成。改变盐浓度并评估其对MXene转化率的影响（图3g），通过MXene与MAX相峰积分强度的比值量化转化效率。NaF/HCl和KF/HCl体系中，转化率随盐浓度增加呈现先增后降的趋势，而LiF/HCl体系随盐浓度的变化可忽略。由此发现，存在最大化刻蚀效率的最佳饱和阈值，即盐浓度过低时铝层去除不完全，而过度超饱和则会抑制刻蚀动力学。分析了未饱和(u)与饱

---

和 (s) 刻蚀环境下的SEM图像 (图3h – m)。u-LiF/HCl和s-LiF/HCl均产生高缺陷结构。当NaF/HCl和KF/HCl的盐浓度低于临界饱和点时, 出现大量微小空隙 (图3j – l), 这表明当铝层去除受限时, 过量F-离子会与表面钛发生剧烈反应, 加剧缺陷形成。s-NaF/HCl和s-KF/HCl处理则产生完全剥离、结构规整的MXene, 具有开放且无空隙的形貌 (图3k – m)。

#### 4. 剥离二维氮化物MXene的合成与表征

为将MS处理和s-KF/HCl处理的Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene剥离成少层和单层薄片, 采用四甲基氢氧化铵 (TMAOH) 作为插层剂以削弱Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>层间的范德华力, 通过离心获得2D Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene薄片。SEM结果表明s-KF/HCl蚀刻的Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub>薄片平均横向尺寸约1 μm, 而MS处理薄片尺寸较小, 范围为0.2 – 0.3 μm (图4a – c)。原子力显微镜 (AFM) 进一步证实Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub>薄片的典型厚度约2.5 nm的单层 (图4d)。相比之下, MS处理薄片呈现相对较厚的纳米片 (图4e)。通过真空辅助过滤制备s-KF/HCl路线合成的自支撑Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub>薄膜, 并在250 °C真空条件下退火2小时去除残留水分。原始薄膜的光学图像呈棕色, 具有紧密排列、取向一致的结构 (图4f)。退火后薄膜内部形成蒸发通道, 孔隙率增加 (图4g)。XRD分析表明退火处理去除了层间水分子, 减小层间距并提升结构完整性 (图4h)。

退火后的Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub>薄膜电导率达 $660 \pm 30 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 显著高于原始薄膜 (图4i)。为探索应用潜力, 研究了不同厚度Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub>薄膜的电磁干扰屏蔽效能。随着厚度变化, X波段的EMI SE测量表明屏蔽效能从19 dB (4 μm) 提升至31 dB (15 μm) (图4j)。图4k进一步将本工作氮化物MXene的电导率和X波段平均EMI SE与采用Li<sup>+</sup>或TMA<sup>+</sup>作为插层离子合成的多种MXene进行对比, 分析表明Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene相较于其他通过TMAOH剥离的新兴MXene具有竞争优势, 确立了其在电磁屏蔽应用领域的广阔前景。

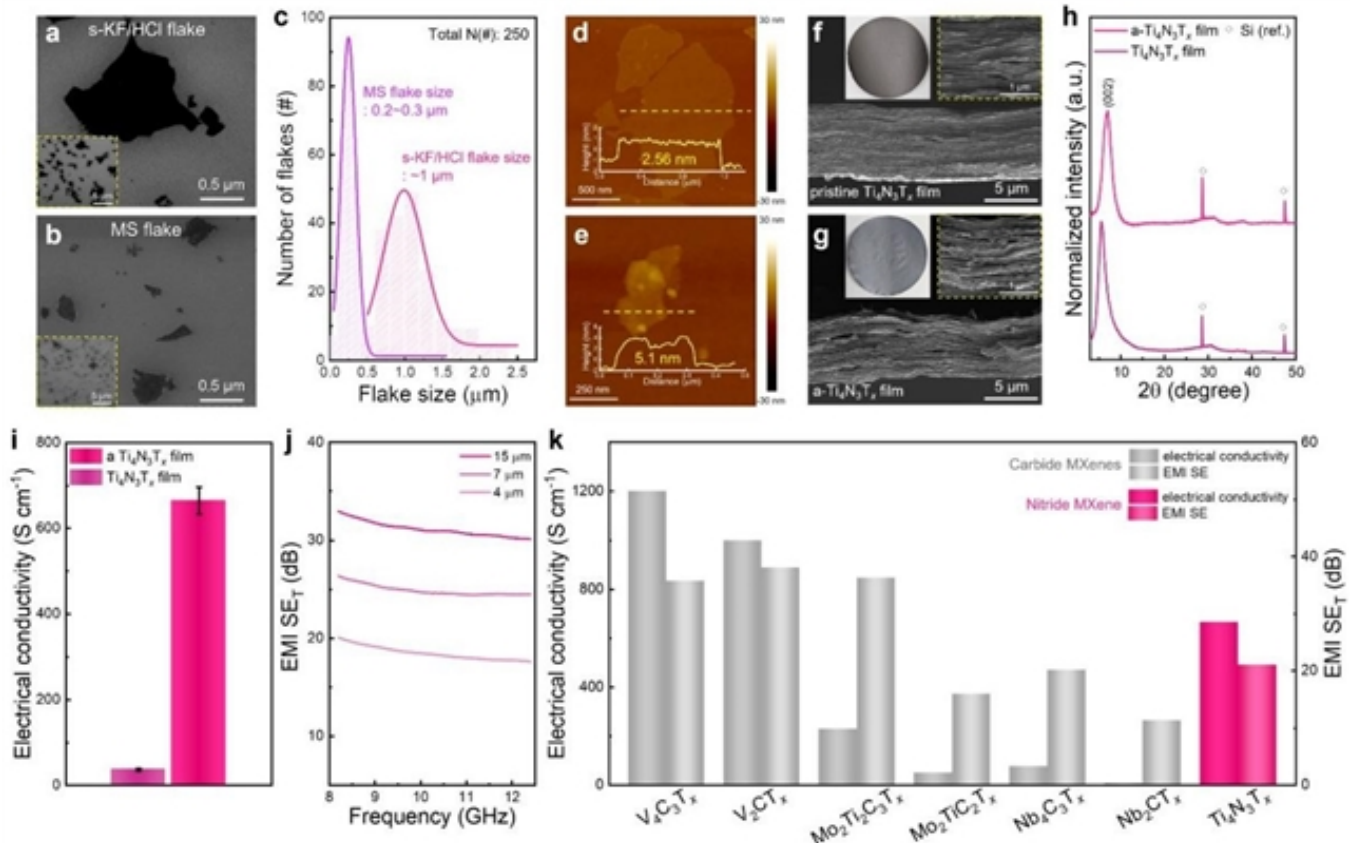


图4. 剥离二维Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene的性能。通过 (a) s-KF/HCl刻蚀和 (b) MS刻蚀得到的剥离二维Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene薄片的SEM图像；(c) MS刻蚀和s-KF/HCl刻蚀处理的Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene薄片横向尺寸分布；(d) s-KF/HCl刻蚀和 (e) MS刻蚀得到的剥离二维Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene薄片的AFM图像；(f, g) 原始和退火处理后Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub>薄膜的截面SEM图像，插图为自支撑薄膜的光学图像和放大截面SEM图像；(h) 原始与退火后Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub>薄膜的XRD图谱；(i) 退火前后Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub>薄膜的电导率；(j) 不同厚度退火Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub>薄膜在X波段（8.2 – 12.4 GHz）的电磁干扰屏蔽效能；(k) 使用Li<sup>+</sup>或TMA<sup>+</sup>作为插层离子合成的各种MXene薄膜的电导率与平均电磁干扰屏蔽效能

#### 4. 启示

本研究开发了一种新型溶液基刻蚀方法（S3路线）用于合成高纯度Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene，优于传统的熔盐法。经优化的S3刻蚀体系（s-KF/HCl）显著降低了蚀坑密度与蚀坑形成速率，制备出高质量Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene。实验验证表明，碱金属离子通过形成含铝副产物（K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>）并促进A层去除，在刻蚀机制中发挥关键作用。剥离得到的二维Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene展现出卓越的电导率（660 ± 30 S cm<sup>-1</sup>）与X波段电磁干扰屏蔽效能（19 – 31 dB），彰显其商业化应用潜力。本研究揭示了二维氮化物MXene因合成难题而长期被掩盖的本征特性，并为其规模化生产与技术应用建立了革命性路径。

引用信息：Yujin Chae, Shi-Hyun Seok, Yeoseon Sim, Ju-Hyoung Han, Jaeun Park, Younggeun Jang, Mincheal Kim, Young Ho Jin, EunMi Choi, Zonghoon Lee, Soon-Yong Kwon. Scalable synthesis of high-purity Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>T<sub>x</sub> MXene via saturated salt solution (S3) etching. *Adv. Powder Mater.* 4(2025)100334. <https://doi.org/10.1016/j.apmater.2025.100334>



扫二维码 查看全文

原文链接：<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772834X25000703>

来源：Advanced Powder Materials

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](https://www.iikx.com)转发