

# 宁波材料所等提出全新MAX相和MXene合成新策略

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/4252.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！**

宁波材料所等提出全新MAX相和MXene合成新策略。MAX相是具有六方晶体结构的纳米层状化合物，分子式为 $M_{n+1}AX_n$  ( $n=1, 2$ 或 $3$ )，其中M为前过渡族金属，A主要为A和A主族元素，X为碳或氮， $n=1 \sim 3$ 。MAX相的晶胞由 $M_{n+1}X_n$ 单元与A原子面交替堆垛而成(如图1)，特殊的晶体结构使MAX相兼具陶瓷和金属的优良特性，是一种很有潜力的高温结构材料。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(筹)前期在国家自然科学基金重大研究计划和中科院先导专项的支持下，与北京大学、中科院近代物理研究所、中科院上海应用物理研究所和美国麻省理工学院等单位对MAX相材料的耐辐照损伤能力开展了系统的研究，揭示了该类材料具有极佳的事后容错能力，在压水堆核燃料包壳涂层、钍基熔盐堆和加速器驱动新能源系统等国家重大工程可望得到应用。近年来，MAX相在熔盐储热、熔盐电解、熔盐辅助合成和熔盐堆等变革性能源领域获得广泛关注。高温熔盐大多具有较强的腐蚀性，其在应用环境下与结构材料的化学相容性直接影响到熔盐系统的容错能力与长期服役稳定性。因此，能源系统用先进结构材料与熔盐在高温下的化学相容性成为系统设计中普遍关注的材料科学问题。

前期，宁波材料所科研人员发现MAX相陶瓷材料在氯化物熔盐中会同部分氧化物发生显著的反应，并观察到独特的A位原子晶格位精确置换行为，由于生成物中存在不导电相氧化铝，使得合成的新材料产量低，原子分辨表征困难(《无机材料学报》，2019，1，60-64)。近期，研究人员详细研究了系列传统 $Ti_3AlC_2$ 、 $Ti_2AlC$ 、 $V_2AlC$ 、 $Cr_2AlC$ 等MAX相材料同氯化物高温熔盐的相互作用，由于低沸点氯化铝极易同MAX相产物高温下分离，终于在世界上首次实现了高质量合成出 $Ti_3ZnC_2$ 、 $Ti_2ZnC$ 、 $V_2ZnC$ 、 $Cr_2ZnC$ 等系列全新MAX相材料(图2a)，并且发现该置换过程与MAX相化学键特征以及 $ZnCl_2$ 熔盐配位结构的内在关系。 $ZnCl_2$ 为代表的过渡族金属氯化物熔融盐通常都是较强的路易斯酸，这是因为熔融 $ZnCl_2$ 中存在配位不饱和的 $Zn^{2+}$ 离子，这部分 $Zn^{2+}$ 离子是强烈的电子受体，其作用类似于酸溶液中的 $H^+$ 离子。 $Zn^{2+}$ 离子攻击 $Ti_3AlC_2$ 等MAX相中结合较弱的A层原子(Al)，使其转化为低沸点的 $AlCl_3$ 而挥发，原位被还原的Zn原子进一步占据Al原子留下的空位，形成以Zn为A位的MAX相。此外，该研究发现 $V_2ZnC$ 和 $Ti_2ZnN$ 两种新型MAX相在 $ZnCl_2$ 熔盐中并未发生向MXene转化的过程，这是由于其 $M_{n+1}X_n$ 亚层对A层原子的束缚能力较强，导致其在 $ZnCl_2$ 中结构稳定性更高，因此 $V_2ZnC$ 和 $Ti_2ZnN$ 有望为耐 $ZnCl_2$ 高温熔盐腐蚀的结构材料。实验室研究员常可通过热力学相图分析得知，A位为Zn的MAX相材料在1300 K下为非稳定相，只能在低温下(如550 K)存在，而低温粉末冶金烧结合成无法提供足够的能量使得原子按照MAX相原子堆垛方式重排，这也是为什么MAX相材料组成元素受到局限的原因。A位原子精确置换的合成策略避免了传统粉末冶金合成MAX相所需克服的高热力学势垒以及竞争相的产生，因此有望成为合成更多全新MAX相材料的通用路径。系列锌MAX相材料的成功合成也将彻底改变材料领域关于MAX相中“A主要为A和A族元素”的经典定义。该研究也是继瑞典林雪萍大学在原子分辨透射电镜下观察到 $Ti_3AuC_2$ 和 $Ti_3IrC_2$

MAX相材料后再次人工合成出A位为副族元素的MAX相材料(Nature materials, 2017, 16 (8), 814)。

考虑到副族元素具有丰富的外层d电子，该研究结果有望将三元层状MAX材料的研究从高温结构领域拓展到功能应用领域(如磁性、光电、催化、超导等)，在物理、化学和生物诸多学科取得新的应用突破。

研究人员继而发现Ti<sub>3</sub>ZnC<sub>2</sub>和Ti<sub>2</sub>ZnC在ZnCl<sub>2</sub>熔盐中存在进一步的结构转化：即位于MAX相A层的Zn原子再次被熔盐中的Zn<sup>2+</sup>所攻击，从A层抽离(图2b)。熔盐中Cl<sup>-</sup>进一步进入A层与M<sub>n+1</sub>X<sub>n</sub>亚层结合，形成M<sub>n+1</sub>X<sub>n</sub>Cl<sub>2</sub>(Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>和Ti<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>)的结构单元并沿层间解离，得到一类被称为MXene的全新二维材料(图2c)。MXene材料是近年来被发现的新型二维层状碳/氮化物，在储能、催化、电磁吸收/屏蔽、复合材料以及传感器等领域展现出良好的应用前景。迄今为止，多数MXene材料都通过HF酸刻蚀MAX相的A层原子所制备，得到表面基团类型大多为-F、-O、-OH。该研究得到的Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>和Ti<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>系世界范围内首次制备得到全Cl基团的MXene材料。有研究表明基团类型的改变会对MXene的电子结构和化学稳定性带来影响，从而对其物理化学性质带来深刻的影响，因此利用该研究发现的熔盐刻蚀机理有望对MXene的应用性能提供全新的调控手段。高温熔盐刻蚀比含F溶剂刻蚀更加高效、安全和绿色，为MXene材料的规模化生产提供了新途径。

以上工作近期以全文的形式发表于国际化学期刊《美国化学会志》(Journal of the American Chemical Society, DOI: 10.1021/jacs.9b00574)，并申请中国发明专利6项(CN201810751303, 2018114736517, CN201810930369, CN201810751944, CN201810751942, CN201810750620)，申请国际专利1项(PCT/CN/2018/117811)。论文的第一作者李勉2018年毕业于宁波材料所，导师为研究员黄庆，目前入选先进能源材料工程实验室首批“青年人才托举计划”。瑞典林雪平大学合作团队为材料结构表征提供了大力支持。该工作参与人员得到国家自然科学基金资助(21671195, 91426304)。

I A																			VIII A
H	II A																		He
Li	Be																		
Na	Mg																		
K	Ca	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII		IB	IIB	III A	IV A	V A	VI A	VII A				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra	Ac																	
Lanthanide		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Actinide		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

图1 MAX相三元元素组成示意图。M为前过渡金属(橙黄色元素)，A通常为主族元素(天青色元素)，X为碳或氮元素(草绿色元素)。

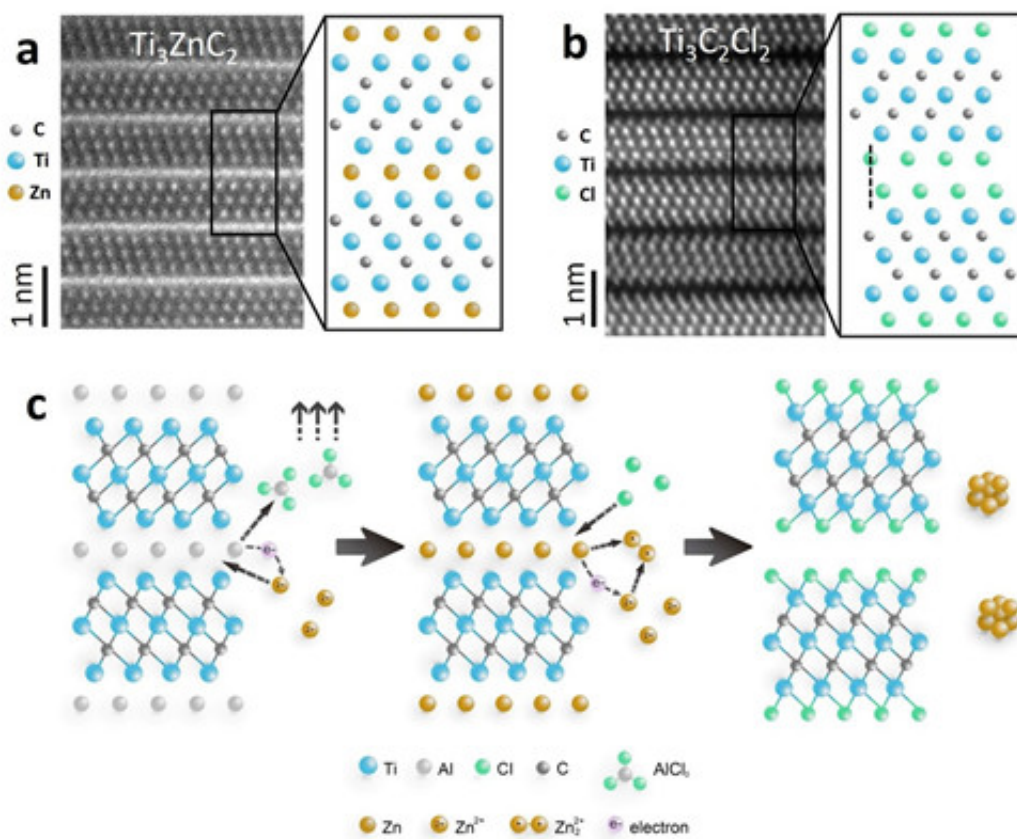


图2 a.  $Ti_3ZnC_2$ 的原子结构图片;b.  $Ti_3C_2Cl_2$ 的原子结构图片;c.  $Ti_3AlC_2$ 与 $ZnCl_2$ 反应生成 $Ti_3ZnC_2$ 和 $Ti_3C_2Cl_2$ 的机理示意图。

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