

三元层状碳氮化合物(MAX 相)及其衍生二维 纳米材料(MXene)研究趋势与展望

李 勉, 黄 庆

(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), 宁波 315201)

摘 要: 近年来, 三元层状碳氮化合物(MAX 相)及其衍生二维纳米材料 MXene 受到了科学界的广泛关注。MAX 相的晶体结构由 $M_{n+1}X_n$ 结构单元与 A 元素单原子面交替堆垛排列而成, 兼具金属和陶瓷的诸多优点, 在高温结构材料、摩擦磨损器件、核能结构材料等领域有较大的应用潜力。MAX 相的 A 层原子被刻蚀之后获得成分为 $M_{n+1}X_nT_x$ (T_x 为表面基团)的二维纳米材料, 即 MXene, 具有丰富的成分组合以及可调谐的物理化学性质, 在储能器件、电磁屏蔽、电子器件等领域表现出良好的应用前景。本文简要介绍近年来国内外 MAX 相和 MXene 材料领域在成分与结构、合成方法、性能与应用研究等方面的研究动态, 据此展望未来几年该类新材料的发展方向。

关 键 词: MAX 相; MXene; 层状材料; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Recent Progress and Prospects of Ternary Layered Carbides/Nitrides MAX Phases and Their Derived Two-dimensional Nanolaminates MXenes

LI Mian, HUANG Qing

(Engineering Laboratory of Advanced Energy Materials, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: In recent years, ternary layered carbide/nitride MAX phases and their derived two-dimensional nanolaminates MXenes have attracted extensive attention. The crystal structure of MAX phase is composed of $M_{n+1}X_n$ unit interleaved with layers of A element. MAX phases combine good properties of metal and ceramic, which makes them promising candidates for high temperature structural materials, friction and wear devices, nuclear structural materials, etc. When etching the A-layer atoms of the MAX phase, the two-dimensional nanolaminates with the composition of $M_{n+1}X_nT_x$ (T_x is surface termination), i.e. MXene, is obtained. MXenes have wide range of composition, and tunable physical and chemical properties, which endow them great potential in the applications of energy storage devices, electromagnetic shielding materials, and electronic devices, etc. In this paper, the research progress of MAX phase and MXene was introduced in terms of composition and structure, synthesis methods, and properties and application. Furthermore, the research prospects of this large family of materials were discussed.

Key words: MAX phase; MXene; layered materials; review

20 世纪 60 年代, 奥地利维也纳大学的 Nowotny 等^[1-2]首先报道了 40 余种具有密排六方结构的化合物, 如 Ti_2AlN 、 V_2AlC 和 Nb_2InC 等, 并将其统称为 H-相(H-phase)。1996 年, 美国德雷克塞尔大学的

收稿日期: 2019-11-01; 收到修改稿日期: 2019-11-13

基金项目: 国家自然科学基金(21671195, 51902320) National Natural Science Foundation of China (21671195, 51902320)

作者简介: 李 勉(1989-), 男, 博士. E-mail: limian@nimte.ac.cn

LI Mian(1989-), male, PhD. E-mail: limian@nimte.ac.cn

通讯作者: 黄 庆, 研究员. E-mail: huangqing@nimte.ac.cn

HUANG Qing, professor. E-mail: huangqing@nimte.ac.cn

Barsoum 团队^[3]合成出高纯的 Ti_3SiC_2 陶瓷材料, 并揭示其具有可加工性、优异的抗热震性能和高损伤容限, 引起了科学界广泛的关注。Barsoum 等^[4]在 2000 年的综述文章中将早期发现的 H-相和 Ti_3SiC_2 等具有 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ 化学通式的层状化合物统称为 MAX 相, 其中 M 为前过渡族金属, A 主要为 IIIA 和 IVA 族元素, X 为碳或氮, $n=1\sim3$ 。近年来, 科学家们合成出更多的新 MAX 相材料, 不仅数量和组元大幅增加, 而且原子晶体结构特点也体现出新特征。迄今为止, MAX 相家族的成员已经达到 100 多种^[5], 组成元素中 M 位元素从 Ti、V、Cr 等前过渡族金属元素拓展到了 Ce、Pr 等稀土元素^[6], A 位元素也从熟知的 IIIA 和 IVA 族元素扩展到了 Au、Ir、Zn 和 Cu 等后过渡族金属元素^[7-9], X 位元素则增加了 B 元素(如 Ti_2InB_2)^[10](图 1)。与此同时, 材料科学家在合成和表征新型的固溶型 MAX 相(solid-solution

MAX phases)、面内有序型 MAX 相(in-plane ordered MAX phases, i-MAX)和面外有序型 MAX 相(out-of-plane ordered MAX phases, o-MAX)等方面不断取得突破, 进一步展现了 MAX 相材料的结构调谐性。其中固溶型多为四组元 MAX 相, 可分为 M 位、A 位、X 位化学无序固溶, 如 $(\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5})_2\text{GeC}$ ^[11]、 $\text{Ti}_3\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{C}_2$ ^[12]和 $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_2$ ^[13]等。i-MAX 和 o-MAX 均属于 M 位原子化学有序固溶的四元 MAX 相, 新引入的 M 位原子在晶格中占据了不同的位置(图 2)。i-MAX 的两种 M 位原子均占据同一平面并有序固溶, o-MAX 的两种 M 位原子则分别占据不同平面。瑞典林雪平大学 Rosen 等^[14]首先报道并系统研究了 i-MAX 相结构材料 $(\text{Mo}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$ 。中国科学院金属研究所的李美栓等^[15]则在 2014 年报道了 o-MAX 相结构材料 $(\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{AlC}_2$ 。美国德雷克塞尔大学的 Anasori 等^[16]随后发现了多种 o-MAX 相, 并

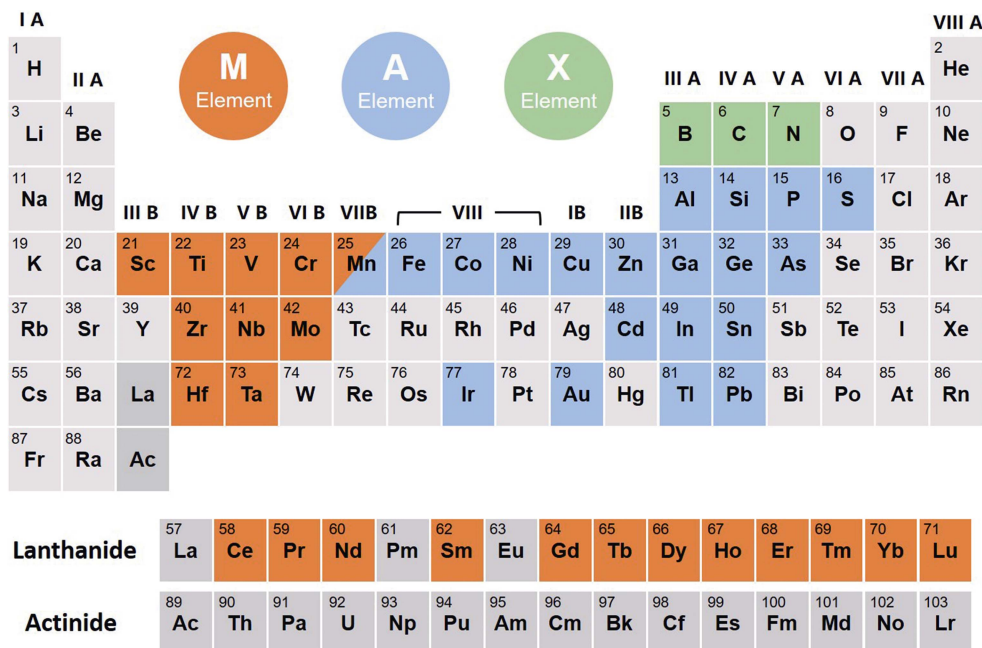


图 1 目前已合成 MAX 相的组元分布, 其中 M 位元素(赤橙色)已经拓展到镧系稀土,

A 位(天青色)添加了含未饱和 d 电子的副族元素, X 位(草绿色)则增加了硼元素

Fig. 1 Element distribution of the MAX phases known to date. The M-site elements (orange color) have been extended to lanthanides, A-site elements (blue color) have been extended to subgroup element with unsaturated *d*-orbitals, and boron has been added into X-site elements (green color)

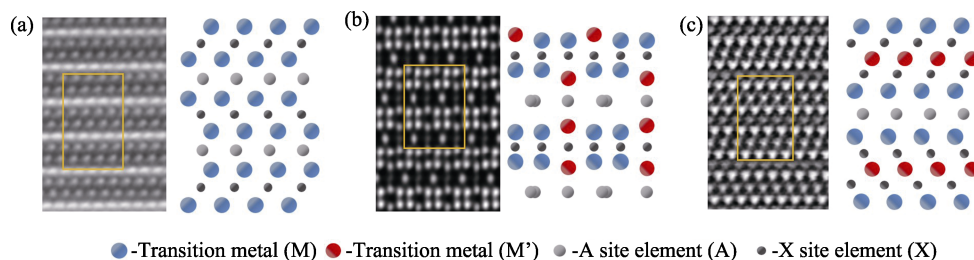


图 2 高分辨扫描透射电镜照片显示 MAX(a)、i-MAX(b)和(c)o-MAX 的原子排布^[8,16-17]

Fig. 2 HR-STEM images showing the atomic positions of MAX phase (a), i-MAX phase (b), and o-MAX phase (c)^[8,16-17]

利用高分辨扫描透射电镜技术(High-resolution scanning transmission electron microscopy, HR-STEM)对其原子结构进行了确认。可以看出, MAX 相晶体结构充分体现出元素包容性和结构多样性, 这对其性能探索和应用研究提供了巨大的想象空间。

MAX 相晶体结构中 $M_{n+1}X_n$ 单元层具有较强的共价键成分, 而 A 层原子与相邻的 M 原子电子云重叠较低造成结合较弱, 研究人员利用这种结构特点将 $M_{n+1}X_n$ 从 MAX 相中分离出来, 合成了一大类二维过渡族金属碳氮化合物材料。2011 年德雷克塞尔大学的 Naguib 等^[18]利用氢氟酸刻蚀 Ti_3AlC_2 中的 Al 原子层, 首次报道了具有 $Ti_3C_2T_x$ 成分的二维片层材料, 其中 T_x 为 Ti_3C_2 表面的基团(一般为 -O、-F、-OH 等)。考虑到其原子结构和石墨烯中的碳原子堆积方式(空间群均为 $P6_3/mmc$)相似, 研究人员分别从 $M_{n+1}X_n$ 和 Graphene 中取出关键词, 将其命名为 MXene^[18]。MXene 材料一经报道便引起了科学界的广泛关注, 被认为在储能、电磁屏蔽等领域都具有巨大的应用潜力^[19-21]。随后, Ti_2CT_x 、 V_2CT_x 、 $Ta_4C_3T_x$ 、 $TiNbCT_x$ 和 Ti_3CNT_x 等 MXene 不断地从对应的 MAX 相材料中合成出来(A 位一般为 Al 元素)^[22-23]。瑞典林雪平大学的 Rosen 等^[14, 24]通过刻蚀 i-MAX 相 $(Mo_{2/3}Sc_{1/3})_2AlC$ 和 $(W_{2/3}Sc_{1/3})_2AlC$ 分别得到了具有部分 M 原子空位的 MXene: $Mo_{1.33}CT_x$ 和 $W_{1.33}CT_x$, 体现了 MXene 晶体结构的多样性。此外, MXene 在表面基团化学多样性以及性能调控方面也表现出潜力。除了 -O、-F、-OH 等表面基团类型, 2019 年发现了新型 -Cl 基团^[8, 25], 这为通过改变表面基团组成来调控 MXene 的性能提供了空间^[26-27]。

1 材料合成方法

一般而言, MAX 相大多通过粉末冶金法在高温下合成, 典型的合成工艺为将组成元素粉末球磨混合后加压成型, 然后加热至反应温度(一般在 1200 °C 以上)烧结成目标 MAX 相陶瓷^[4]。物理气相沉积方法也是常用合成 MAX 相的手段^[28], 该方法利用等离子体轰击组成元素靶材形成高能气态原子或带电离子, 这些气态粒子在磁场作用下均匀混合并沉积到基板材料上, 并反应生成目标 MAX 相的薄膜材料。物理气相沉积过程中组成元素能够在原子级别上实现均匀混合, 对于反应动力学即原子间的扩散提供了较大的便利, 因此能够显著降低 MAX 相的生成温度。例如物理气相沉积一步合成 V_2AlC 薄膜材料, 成相温度可以降低至 600 °C^[29]。MAX 相反

应温度的降低不仅对于工艺成本控制有帮助, 还扩大了薄膜基板的选择范围。

长期以来, MAX 相的 A 位元素一直局限于以 Al、Si 和 Ga 等为代表的主族元素, 而副族元素易与 M 位元素形成合金竞争相, 因此较难得到 A 位含有副族元素的 MAX 相(Ti_2CdC 除外)。2017 年, 瑞典林雪平大学的 Per Eklund 等^[7]在 Ti_3SiC_2 薄膜表面沉积了一层 Au 薄膜, 并发现在高温热处理过程中 Au 原子能够无限固溶进入 A 位的 Si 原子层。通过 Au-Si 二元相图的分析, 该 Au-Si 高温固溶体在低温下的平衡相分别为低固溶的富 Si 相和富 Au 相, 从而可以实现单元素的再次分离。Per Eklund 等利用扫描透射电子显微技术分析并发现 MAX 相中的 Si 原子大量进入外部的 Au 层, 而 Au 则取代原有 A 位晶格位形成全新的 MAX 相材料 Ti_3AuC_2 。中国科学院宁波材料技术与工程研究所的黄庆等^[8-9, 30]近期则提出了一种基于高温路易斯酸熔盐中 A 位元素置换反应的合成策略。该 A 位元素置换策略是利用 MAX 相 $M_{n+1}X_n$ 亚层与 A 层原子分别与路易斯酸反应性不同的特点, 在高温熔盐条件下将 A 位原子转化为阳离子并生成易挥发的氯化物, 同时路易斯酸中的阳离子则被还原成金属原子并嵌入原有的 A 位晶格位, 从而得到了一系列以 Zn、Cu 为 A 位元素的全新 MAX 相材料^[8-9, 30]。元素置换过程保持了 MAX 相原有的拓扑结构, 并避免了 M 和 A 位原子生成竞争相的可能。“自上而下”的 A 位元素置换策略有别于传统的“自下而上”的粉末冶金法与物理气相沉积合成法, 为新型 MAX 相的探索以及功能化设计提供了路径。

探索环境友好的 MXene 的合成方法是推动其广泛研究和应用的关键问题。早期的 MXene 材料大多通过氢氟酸刻蚀 MAX 相得到。氢氟酸刻蚀法虽然简单有效, 但存在环境污染大、对人体有害和产业化成本高等问题。因此, 研究人员不断探索新的刻蚀剂, 包括 NH_4HF_2 溶液、 NH_4F 、LiF 和 HCl 混合溶液、熔融氟盐以及有机碱等^[31-32]。可以看出以上刻蚀剂大多为含氟体系, 且通常在有氧条件下刻蚀, 最终 MXene 材料表面基团也以 -O、-F、-OH 等为主, 因此有必要开发更灵活的刻蚀工艺来实现 MXene 材料的表面基团与性能调控。黄庆等^[8, 25]在 A 位元素置换策略合成全新 MAX 相工作中发现, 通过调控 $ZnCl_2$ 熔盐的路易斯酸碱性能同时实现 MAX 相的刻蚀, 并首次得到了全 -Cl 基团的 MXene(图 3)。该熔盐路易斯酸刻蚀化学可一般化, 即当高温熔盐具有合适氧化还原电位时均可以作为有效的 MAX 相刻蚀剂, 如 $ZnCl_2$ 、 $CuCl_2$ 等。这些

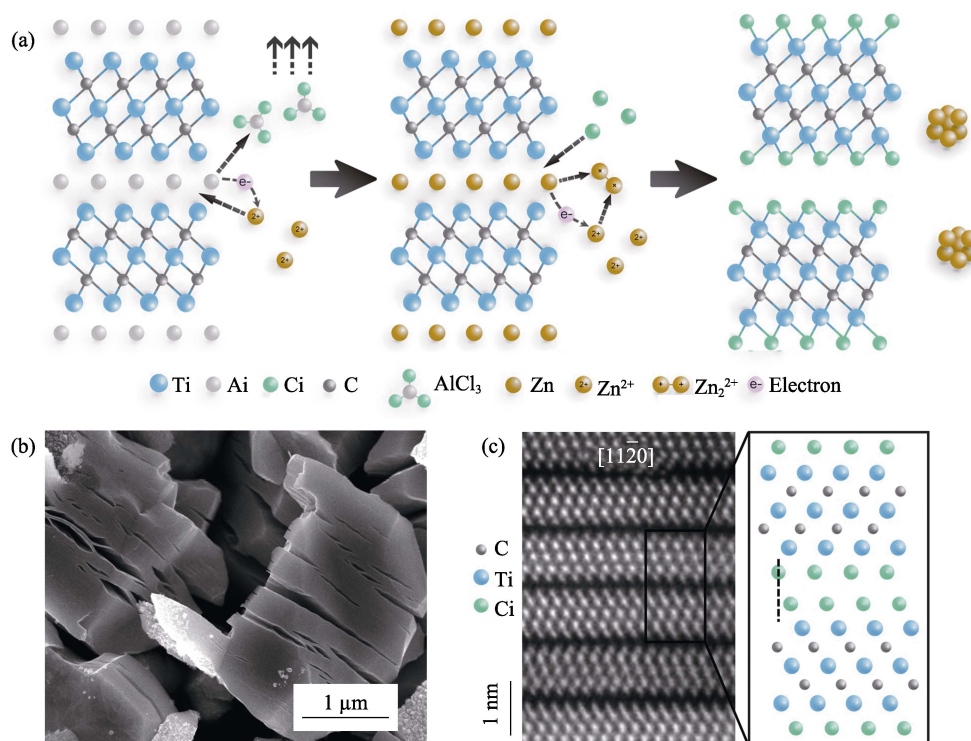


图 3 氯化锌熔盐刻蚀 MAX 相制备 MXene 过程示意图(a), 扫描电镜照片显示 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ MXene 的微观形貌(b) 和高分辨扫描透射电镜照片显示 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ MXene 的原子排布(c)^[8]

Fig. 3 A schematic diagram showing the process of producing MXene by using ZnCl_2 to etch MAX phase (a), scanning electron microscopy (SEM) image showing the microstructure of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ MXene (b), and HR-STEM image showing the atomic positions of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ MXene (c)^[8]

新型的路易斯酸高温熔盐能够对更广泛的 MAX 相材料进行剥离, 如常规不易剥离的 Ti_3SiC_2 等^[33]。相比于大多数含氟溶液刻蚀体系, 路易斯酸高温熔盐刻蚀技术具有组分丰富、熔点可调控、易于后处理等特点, 在刻蚀动力学调控、表面基团控制等方面也更具化学调控优势。

2 性能与应用

MAX 相独特的层状晶体结构是其高强度和高断裂韧性的主要原因。以 Ti_3SiC_2 为例, 其室温强度和 1300 °C 高温强度分别达到了 600 和 260 MPa, 杨氏模量约为 320 GPa^[3]。与此同时, Ti_3SiC_2 具有层间撕裂和基础面滑移等断裂能吸收机制, 其断裂韧性显著高于普通陶瓷, 且具有室温可加工性。同时, Ti_3SiC_2 陶瓷的室温热导率和室温电导率分别达到 43 W/(m·K) 和 4.5×10^6 S/m^[3], 为金属 Ti 的 1.6 和 2.0 倍, 为 TiC 的 2.0 和 2.8 倍。优异的导电和导热性质使得 MAX 相材料在高温电接触应用具有独特的优势。此外, 部分 MAX 相中 A 位元素能够在高温氧化环境下快速扩散至材料表面并形成致密氧化膜, 为氧扩散进入 MAX 相材料内部提供了屏障。例如, TiC 在 500 °C 左右即开始快速氧化, 而 Ti_3SiC_2 的氧化则相当缓慢^[34], 这

与表面生成致密的含 Si 氧化物有关。Al 系 MAX 相, 如 Ti_2AlC 、 Cr_2AlC 等, 则具有更优的抗氧化性能, 其主要原因在于 MAX 相材料表面形成了连续的致密 Al_2O_3 层^[35-36]。值得关注的是, MAX 相材料近年来被认为是下一代事故容错和燃料包壳涂层的优选材料。前期大量高能离子模拟辐照和中子辐照研究均显示 MAX 相材料表现出良好的耐辐照损伤性能^[37-39]。研究表明, Ti_3SiC_2 、 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 等 MAX 相的中子辐照活性与 SiC 材料接近, 比 Alloy 617 型镍基合金低 3 个数量级^[40-41]。目前美国能源部和欧盟能源署均对 MAX 相材料的核能应用给予了足够的重视。

在 MAX 相功能应用方面, 研究工作者对 MAX 相作为摩擦磨损器件^[42]、电触头器件^[43]和复合材料增强相^[44]等多方面的应用都进行了探索, 并取得了较好的研究成果。MAX 相结构特点决定了 A 位原子能在 M_{n+1}X_n 亚层提供的二维限域平面内发挥出自身的功能特性。2017 年, Per Eklund 等^[7]合成出 Ti_3AuC_2 , 并发现 Ti_3AuC_2 与 SiC 具有良好的欧姆接触特性, 其高温欧姆接触稳定性远高于 Ti_3AlC_2 , 这对于未来高功率半导体器件有很高的实用价值。利用 A 位元素置换策略合成的 $\text{Ti}_3(\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x})\text{C}_2$ 材料中处于 A 平面内的 Cu 原子能够形成单原子催化活性位点, 使 MAX 相表现出类纳米无机酶的过氧化氢探测能力(图 4)^[9],

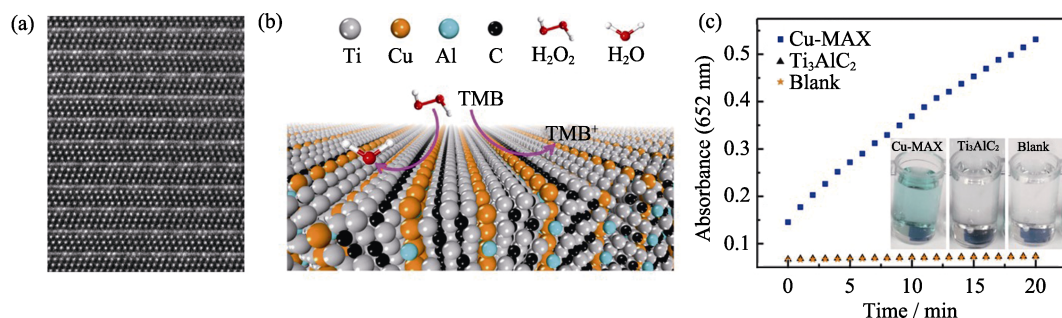


图 4 高分辨扫描透射电镜照片显示 $\text{Ti}_3(\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x})\text{C}_2$ 的原子排布(a)、 $\text{Ti}_3(\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x})\text{C}_2$ 探测过氧化氢机理示意图(b)和 $\text{Ti}_3(\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x})\text{C}_2$ 与 Ti_3AlC_2 探测过氧化氢性能对比(c)^[9]

Fig. 4 HR-STEM image showing the atomic positions of $\text{Ti}_3(\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x})\text{C}_2$ (a), a schematic diagram showing the H_2O_2 detecting mechanism of $\text{Ti}_3(\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x})\text{C}_2$ (b), and comparison of the H_2O_2 detecting ability between $\text{Ti}_3(\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x})\text{C}_2$ and Ti_3AlC_2 (c)^[9]

这在食品卫生监测等领域具有应用潜力。此外,如果能将磁性元素引入 MAX 相中空间受限的 A 位单原子平面内,可望探索新颖的物理特性,而已有的报道大多考虑将磁性过渡族金属放入 M 位,如 Mn_2GaC 。最新的研究工作发现 V_2SnC 材料的 A 晶格位具有很强的多元素容纳能力,Fe、Co、Ni、Mn 等磁性元素可以任意排列组合放入 A 位(可能达到 15 种以上),甚至 A 位可以同时具有 Sn 和以上四种磁性元素的高熵 MAX 相^[45]。普遍认为具有外层 d 电子的磁性元素更适合处于 MAX 相的 M 晶格位,而当这些元素处于 A 晶格位时避免了 X 元素的成键影响,更容易体现出其电子自旋相关的物理性质。MAX 相的能源存储能力一直是材料科学家感兴趣的话题,实际上 MXene 也是 MAX 相储锂研究遇到困难之后无意发现后衍生的新材料。虽然如此,Gogotsi 等^[46]近期还是报道了 Ti_2SC 和 Ti_3SiC_2 两种 MAX 相材料的电化学储能性质,如 Ti_2SC 的容量在电流密度为 $400 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 1000 次之后仍可达到 $180 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右。吉林大学高宇同 Gogotsi 合作^[47]进一步选择 Nb_2SnC 材料作为研究对象,其容量在电流密度为 $500 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下循环 500 次后也达到了 $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,显示出 MAX 相作为电池电极具有的应用潜力。氢能被认为是目前最清洁的能源形式,该领域主要受到低温储氢材料的制约。浙江大学刘永峰团队^[48]尝试将 Ti_3AlC_2 与 MgH_2 混合,并发现 MgH_2 -7wt% Ti_3AlC_2 材料体系的析氢温度达到 205°C ,较原始 MgH_2 析氢温度下降了近 70°C ,并且两相材料在 150°C 下的储氢能力提高到 5.8wt%(MgH_2 仅为 2.7wt%)。MAX 相协同储氢的机制目前还没有详细的研究,已有学者计算了氢原子在 MAX 相中不同原子间的间隙位型(四面体、六面体或八面体)中存在的稳定性及对 MAX 相结构稳定性的影响,这或许能为未来 MAX 相储氢研究提供理论指导^[49]。有理由相信,随着 MAX 相结构与化学多样性的日益丰富,未来在磁性、催化和新能

源等方面会涌现更多的应用研究成果。

具有类石墨烯二维纳米结构的 MXene 材料功能化研究越来越受到科研工作者的关注,其丰富的表面化学为储能、吸附、传感、生物和催化等研究提供了广阔的空间,这部分工作的总结可参见近年来几篇优秀的综述^[50-53],这里就不再赘述。需要指出的是 MXene 具有极佳的电磁屏蔽性能,如 2016 年 Koo 和 Gogotsi 等^[20]在 *Science* 上报道 $45 \mu\text{m}$ 厚的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄膜的电磁屏蔽系数达到 92 dB,引起了极大的关注,该性能甚至优于同厚度的金属铜,这和单层 MXene 的高导电性有很大的关系。该研究结果有望用于高功率应用装备(如 5G 及以上通讯设备等)中的滤波器件,也可应用于微波屏蔽和隐身涂层等特殊场合。对于 MXene 的功能应用,应该特别重视的问题是 MXene 材料的结构稳定性。由于外层 M 元素有未成对电子,氧化性物质易攻击 MXene 表面和边缘的 M 元素,造成二维纳米结构的崩溃。最新的科研进展显示聚磷酸根、聚硅酸根、聚硼酸根、L-抗坏血酸钠等材料能较好地延缓 MXene 的氧化,并保持 MXene 的结构完整性和导电性^[54-55]。除了上述长时间储存的要求,未来的研究可以更多地考虑 MXene 在服役过程中的氧化和结构稳定性问题。

3 总结与展望

MAX 相材料近年来在结构多样化与组分多元化等方面呈现出新的研究热点,这对于 MAX 相陶瓷材料结构与功能一体化研究有极大的裨益。稀土元素和过渡族元素分别进入 M 和 A 位将深刻改变 MAX 相内部的电子云分布和成键形式,将直接影响材料力学行为、物理特性和化学反应性。MAX 相衍生二维材料 MXene 的发展则吸引了多学科的研究者关注这一大家族过渡族金属碳氮化合物。化学、物理、生物和工程等领域多学科交叉研究势必推动 MAX

相和 MXene 材料更快的发展。未来 3~5 年, 科学界有望在诸多方面取得更多的突破, 尤其是以下四个方向值得关注:

1) i-MAX 和 o-MAX 等新型结构的解析与应用研究, 尤其是稀土元素对于 MAX 相性能的调控和拓展值得关注;

2) 副族元素尤其是外层 d 电子未满的过渡族金属元素占据 MAX 相 A 位有望推动 MAX 相从结构应用转向功能应用研究, 特别是在核燃料包壳、能源转换、氢能存储、磁性器件、化工催化等领域有望取得突破;

3) MXene 合成技术面临更多的挑战以应对储能、光伏、生物、电子、传感等应用领域的实用需求, 微纳结构构筑和多功能组元的协同作用仍然是未来研究的热点;

4) MXene 在物理领域的研究方兴未艾, 在压电效应、压阻效应、热电效应、自旋电子相关效应等研究领域都有可能发现新现象和新的应用, 在任意基板上生长高质量单晶 MXene 材料和元素的精确调控仍然是物理原型器件研究的最大挑战。

MAX 相作为一大家族材料, 目前已经发现有 80 余种单相材料, 固溶型或部分取代型更是不胜枚举。MXene 的种类也因 MAX 相的深厚土壤而变得更加丰富。MAX 相和 MXene 的发现和发展极好地体现了 150 年前门捷列夫开始绘制的元素周期表给予人类探索新材料的指导作用, 也充分体现了多组元元素在一定规则下形成特定晶体结构的丰富性。随着多学科共同努力, 相信 MAX 相和 MXene 材料将展现出更多新奇的特性和应用潜力。

参考文献:

- [1] NOWOTNY V H. Strukturchemie einiger verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn. *Prog. Solid State Chem.*, 1971, **5**: 27–70.
- [2] JEITSCHKO W, NOWOTNY V H, BENESOVSKY F. Die H-phasen: Ti_2CdC , Ti_2GaC , Ti_2GaN , Ti_2InN , Zr_2InN und Nb_2GaC . *Monatshfte für Chemie*, 1964, **95**(1): 178–179.
- [3] BARSOUM M W, EI-RAGHY T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(7): 1953–1956.
- [4] BARSOUM M W. The $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates. *Prog. Solid State Chem.*, 2000, **28**: 201–281.
- [5] SOKOL M, NATU V, KOTA S, *et al.* On the chemical diversity of the MAX phases. *Trends Chem.*, 2019, **1**(2): 210–223.
- [6] TAO Q, LU J, DAHLQVIST M, *et al.* Atomically layered and ordered rare-earth i-MAX phases: a new class of magnetic quaternary compounds. *Chem. Mater.*, 2019, **31**(7): 2476–2485.
- [7] FASHANDI H, DAHLQVIST M, LU J, *et al.* Synthesis of Ti_3AuC_2 , $\text{Ti}_3\text{Au}_2\text{C}_2$ and Ti_3IrC_2 by noble metal substitution reaction in Ti_3SiC_2 for high-temperature-stable Ohmic contacts to SiC. *Nat. Mater.*, 2017, **16**(8): 814–818.
- [8] LI M, LU J, LUO K, *et al.* Element replacement approach by reaction with Lewis acidic molten salts to synthesize nanolaminated MAX phases and MXenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**(11): 4730–4737.
- [9] LI Y, LI M, LU J, *et al.* Single-atom-thick active layers realized in nanolaminated $\text{Ti}_3(\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x})\text{C}_2$ and its artificial enzyme behavior. *ACS Nano*, 2019, **13**(8): 9198–9205.
- [10] WANG J, YE T N, GONG Y, *et al.* Discovery of hexagonal ternary phase Ti_2InB_2 and its evolution to layered boride TiB . *Nat. Commun.*, 2019, **10**(1): 2284.
- [11] PHATAK N A, SAXENA S K, FEI Y, *et al.* Synthesis of a new MAX compound $(\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5})_2\text{GeC}$ and its compressive behavior up to 49 GPa. *J. Alloys Compd.*, 2009, **475**(1/2): 629–634.
- [12] GANGULY A, ZHEN T, BARSOUM M W. Synthesis and mechanical properties of Ti_3GeC_2 and $\text{Ti}_3(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})\text{C}_2$ ($x=0.5, 0.75$) solid solutions. *J. Alloys Compd.*, 2004, **376**(1/2): 287–295.
- [13] MANOUN B, SAXENA S K. Synthesis and compressibility of $\text{Ti}_3(\text{Al}, \text{Sn}_{0.2})\text{C}_2$ and $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C}_{0.5}, \text{N}_{0.5})_2$. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**(11): 113523.
- [14] TAO Q, DAHLQVIST M, LU J, *et al.* Two-dimensional $\text{Mo}_{1.33}\text{C}$ MXene with divacancy ordering prepared from parent 3D laminate with in-plane chemical ordering. *Nat. Commun.*, 2017, **8**: 14949.
- [15] LIU Z, WU E, WANG J, *et al.* Crystal structure and formation mechanism of $(\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{AlC}_2$ MAX phase. *Acta Mater.*, 2014, **73**: 186–193.
- [16] ANASORI B, XIE Y, BEIDAGHI M, *et al.* Two-dimensional, ordered, double transition metals carbides (MXenes). *ACS Nano*, 2015, **9**(10): 9507–9516.
- [17] LU J, THORE A, MESHKIAN R, *et al.* Theoretical and experimental exploration of a novel in-plane chemically ordered $(\text{Cr}_{2/3}\text{M}_{1/3})_2\text{AlC}$ i-MAX phase with $\text{M} = \text{Sc}$ and Y . *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**(11): 5704–5711.
- [18] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Adv. Mater.*, 2011, **23**(37): 4248–4253.
- [19] TANG Q, ZHOU Z, SHEN P. Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? Computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti_3C_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}$) monolayer. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(40): 16909–16916.
- [20] SHAHZAD F, ALHABEB M, HATTER C B, *et al.* Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science*, 2016, **353**(6304): 1137–1140.
- [21] GHIDIU M, LUKATSKAYA M R, ZHAO M Q, *et al.* Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance. *Nature*, 2014, **516**(7529): 78–81.
- [22] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, *et al.* Two-dimensional transition metal carbides. *ACS Nano*, 2012, **6**(2): 1322–1331.
- [23] NAGUIB M, MOCHALIN V N, BARSOUM M W, *et al.* 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials. *Adv. Mater.*, 2014, **26**(7): 992–1005.
- [24] MESHKIAN R, DAHLQVIST M, LU J, *et al.* W-based atomic laminates and their 2D derivative $\text{W}_{1.33}\text{C}$ MXene with vacancy ordering. *Adv. Mater.*, 2018, **30**(21): 1–8.
- [25] LU J, PERSSON I, LIND H, *et al.* $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n$ MXenes with fully saturated and thermally stable Cl terminations. *Nanoscale Adv.*, 2019, **1**(9): 3680–3685.
- [26] PERSSON I, GHAZALY A E, TAO Q, *et al.* Tailoring structure, composition, and energy storage properties of MXenes from selective etching of in-plane, chemically ordered MAX phases. *Small*, 2018, **14**(17): 1–7.
- [27] SCHULTZ T, FREY N C, HANTANASIRISAKUL K, *et al.* Surface

- termination dependent work function and electronic properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene. *Chem. Mater.*, 2019, **31**(17): 6590–6597.
- [28] EKLUND P, BECKERS M, JANSSON U, *et al.* The $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases: materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(8): 1851–1878.
- [29] SHU R, GE F, MENG F, *et al.* One-step synthesis of polycrystalline V_2AlC thin films on amorphous substrates by magnetron co-sputtering. *Vacuum*, 2017, **146**: 106–110.
- [30] DING H, LI Y, LU J, *et al.* Synthesis of MAX phases Nb_2CuC and $\text{Ti}_2(\text{Al}_{0.1}\text{Cu}_{0.9})\text{N}$ by A-site replacement reaction in molten salts. *Mater. Res. Lett.*, 2019, **7**(12): 510–516.
- [31] ANASORI B, LUKATSKAYA M R, GOGOTSI Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nat. Rev. Mater.*, 2017, **2**(2): 16098.
- [32] NG V M H, HUANG H, ZHOU K, *et al.* Recent progress in layered transition metal carbides and/or nitrides (MXenes) and their composites: synthesis and applications. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**(7): 3039–3068.
- [33] LI Y, SHAO H, LIN Z, *et al.* A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte. arXiv:1909.13236.
- [34] BARSOUM M W, EL-RAGHY T, OGBUJI L U J T. Oxidation of Ti_3SiC_2 in air. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(7): 2508–2516.
- [35] FENG Z, KE P, HUANG Q, *et al.* The scaling behavior and mechanism of Ti_2AlC MAX phase coatings in air and pure water vapor. *Surf. Coatings Technol.*, 2015, **272**: 380–386.
- [36] HAJAS D E, BABEN M T, HALLSTEDT B, *et al.* Oxidation of Cr_2AlC coatings in the temperature range of 1230 to 1410 °C. *Surf. Coatings Technol.*, 2011, **206**(4): 591–598.
- [37] HUANG Q, HAN H, LIU R, *et al.* Saturation of ion irradiation effects in MAX phase Cr_2AlC . *Acta Mater.*, 2016, **110**: 1–7.
- [38] YANG T, WANG C, TAYLOR C A, *et al.* The structural transitions of Ti_3AlC_2 induced by ion irradiation. *Acta Mater.*, 2014, **65**: 351–359.
- [39] WANG C, YANG T, TRACY C L, *et al.* Disorder in $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases at the atomic scale. *Nat. Commun.*, 2019, **10**(1): 1–9.
- [40] TALLMAN D J, HOFFMA E N, CASPI E N, *et al.* Effect of neutron irradiation on select MAX phases. *Acta Mater.*, 2015, **85**: 132–143.
- [41] TALLMAN D J, HE L, GARCIA-DIAZ B L, *et al.* Effect of neutron irradiation on defect evolution in Ti_3SiC_2 and Ti_2AlC . *J. Nucl. Mater.*, 2016, **468**: 194–206.
- [42] RESTER M, NEIDHARDT J, EKLUND P, *et al.* Annealing studies of nanocomposite Ti-Si-C thin films with respect to phase stability and tribological performance. *Mater. Sci. Eng. A*, 2006, **429**(1/2): 90–95.
- [43] WANG D, TIAN W, MA A, *et al.* Anisotropic properties of Ag/ Ti_3AlC_2 electrical contact materials prepared by equal channel angular pressing. *J. Alloys Compd.*, 2019, **784**: 431–438.
- [44] ZHANG J, WANG J Y, ZHOU Y C. Structure stability of Ti_3AlC_2 in Cu and microstructure evolution of Cu- Ti_3AlC_2 composites. *Acta Mater.*, 2007, **55**(13): 4381–4390.
- [45] LI Y, LU J, LI M, *et al.* Multielemental single-atom-thick A layers in nanolaminated $\text{V}_2(\text{Sn}, \text{A})\text{C}$ (A=Fe, Co, Ni, Mn) for tailoring magnetic properties. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, DOI: 10.1073/pnas.1916256117.
- [46] XU J, ZHAO M Q, WANG Y, *et al.* Demonstration of Li-ion capacity of MAX phases. *ACS Energy Lett.*, 2016, **1**(6): 1094–1099.
- [47] ZHAO S, DALL'AGNESE Y, CHU X, *et al.* Electrochemical interaction of Sn-containing MAX phase (Nb_2SnC) with Li-ions. *ACS Energy Lett.*, 2019, **4**: 2452–2457.
- [48] WANG K, DU H, WANG Z, *et al.* Novel MAX-phase Ti_3AlC_2 catalyst for improving the reversible hydrogen storage properties of MgH_2 . *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, **42**(7): 4244–4251.
- [49] LIU Q, DING H M, DU Q B, *et al.* Hydrogen insertion in Ti_2AlC and its influence on the crystal structure and bonds. *J. Ceram. Sci. Technol.*, 2017, **8**(2): 201–208.
- [50] GOGOTSI Y, ANASORI B. The rise of MXenes. *ACS Nano*, 2019, **13**(8): 8491–8494.
- [51] KIM H, WANG Z, ALSHAREEF H N. MXetronics: electronic and photonic applications of MXenes. *Nano Energy*, 2019, **60**: 179–197.
- [52] PERSSON P O Å, ROSEN J. Current state of the art on tailoring the MXene composition, structure, and surface chemistry. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2019, doi:10.1016/j.cossms.2019.100774.
- [53] YANG Q, WANG Y, LI X, *et al.* Recent progress of MXene-based nanomaterials in flexible energy storage and electronic devices. *Energy Environ. Mater.*, 2018, **1**(4): 183–195.
- [54] NATU V, HART J L, SOKOL M, *et al.* Edge capping of 2D-MXene sheets with polyanionic salts to mitigate oxidation in aqueous colloidal suspensions. *Angew. Chemie. Int. Ed.*, 2019, **58**(36): 12655–12660.
- [55] ZHAO X, VASHISTH A, PREHN E, *et al.* Antioxidants unlock shelf-stable $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}$ (MXene) nanosheet dispersions. *Matter*, 2019, **1**(2): 513–526.