宁波材料所在二维纳米材料MXene本征物理性能理论预测方面取得系列进展

自石墨烯问世以来，二维纳米材料因其高比表面积、易操作加工等优异的性能获得广泛关注。诸多类石墨烯结构相继被合成，并在特定领域展现出良好的应用前景，如硅烯、黑磷、二硫化钼等。2011年，美国Drexel大学教授Michel Barsoum课题组首次通过氢氟酸刻蚀MAX相（M指前过渡金属，A指A族元素，X指碳或氮）的方法，剥离了MAX中结合较弱的A原子层，得到结合紧密的MX片层结构。类比于石墨烯，得到的片层被命名为MXene。由于已知的MAX相已超过70余种，相应的刻蚀产物MXene的种类也将十分丰富。截至目前，在实验中制备出的MXene已经超过15种。此外，由于在酸溶液中刻蚀，MXene表面常被氧、氟、羟基等官能团覆盖。基于丰富的化学元素以及多种表面官能团，不同构型的MXene物理性能差异显著。因此，为了更好地设计和应用MXene材料，对本征物理性能的研究至关重要。基于理论研究，中国科学院宁波材料技术与工程研究所在MXene材料物性预测以及机理分析方面作了一系列相关工作。

为了考察常见官能团氧、氟、羟基对MXene物性的影响，研究人员首先系统性地研究了M2CT2（M=Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W; T=O, F, OH）MXene的本征结构、力学强度以及电子能带图。研究表明，对于同一种M金属元素，氧功能化的MXene比对应的含氟或羟基的体系具有更小的摩尔体积，更高的力学强度，以及更多的半导体性成员。大多数M2CT2的稳定构型以及力学常数c11如图1所示。通过微观结构分析表明，氧官能团相对于氟和羟基具备更强的得电子能力，与表面金属原子M形成更强的离子键，从而导致上述性能的差异。此外，在半导体型MXene中，Sc2CT2(T=F,OH)和M2CO2(M=Ti, Zr, Hf)的能带带隙处于0.85~1.8 eV之间，满足于半导体电子器件对材料适中能带带隙的要求。这项工作发表在《欧洲物理快报》（EPL 111，26007（2015））期刊上。

为了验证具有适中带隙的半导体MXene在电子器件方面的应用，科研人员考察了Sc2CT2(T=F, OH)和M2CO2(M=Ti, Zr, Hf)的关键性能载流子迁移率和热导。研究结果表明，Sc2CF2和Sc2C(OH)2具有较高的电子迁移率，其中Sc2CF2锯齿型方向电子迁移率高达5.03×103 cm2V-1s-1，约为目前电子器件材料硅电子迁移率的4倍。此外，电子迁移率呈现较强的各向异性，这主要是由其导带底电子波函数空间分布所决定的，如图2(a)所示。半导体型材料热导主要由晶格热导贡献，Sc2CF2的室温热导值（5um尺寸）高达472 Wm-1K-1。随着样品尺寸的增大，该热导值仍可进一步提高，如图2(c)所示。相关工作发表在Nanoscale 8, 6110 (2016)。表面氧功能化的M2CO2 (M=Ti, Zr, Hf) MXenes体系，都呈现出超高的空穴迁移虑，数值都处于104量级，与实验中报道的Ti2COx载流子迁移率相吻合。热导随着金属原子M原子序数的增加而增加，这主要是由于在同一族中金属原子随着原子序数增大化学活性增强，和表面氧官能团形成更强的化学键。Hf2CO2的热导与金属铁接近，而Ti2CO2的热导约为21 Wm-1K-1。这项工作发表在《科学报告》（Scientific Reports 6, 27971 (2016)）期刊上。基于以上数据，半导体型MXene有望应用于半导体电子器件材料。

此外，对于实验上通过气相沉积合成的、表面没有官能团的Mo2C构型，研究人员对其电学、热学以及力学性能进行了较全面的研究。研究结果表明，Mo2C具有较小的摩尔体积、良好的导电导热性能，并且在外加应变和温度下具有优良的结构稳定性。其电导值在106Ω-1m-1的数量级。室温热导为48.4 Wm-1K-1，升高温度或掺杂可进一步提升。室温热膨胀系数为2.26×10-6 K-1，平面内的杨氏模量为312 GPa。基于上述性能参数，Mo2C在电极材料以及薄膜基底材料方面有较好的应用前景。该工作发表于《物理化学杂志C》（Journal of Physical Chemistry C 120, 15082 (2016)）。

以上工作得到了国家重点研发计划（No. 2016YFB0700100）、中组部青年千人计划、国家自然科学基金（11604346，51372046, 51479037, 91226202）、宁波市自然科学基金（2016A610272，2014A610006）以及2014年中科院交叉创新团队等项目的支持。

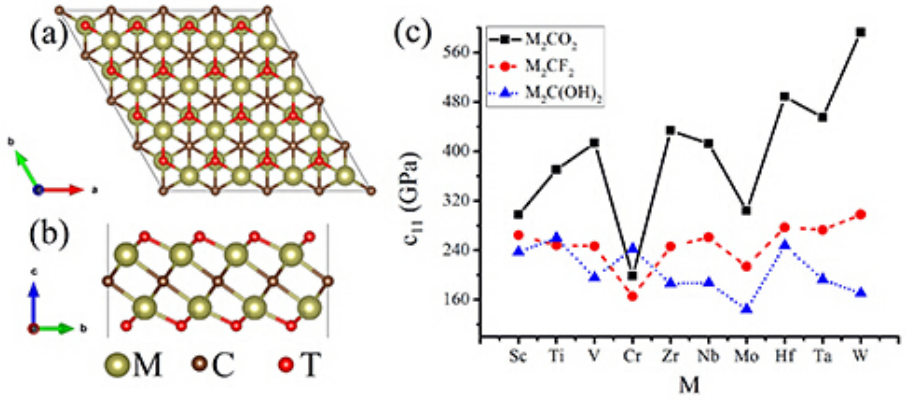

图1. (a)和(b)分别是M_2CT_2 MXene的俯视图和侧面图；(c) M_2CT_2 MXene的力学常数。

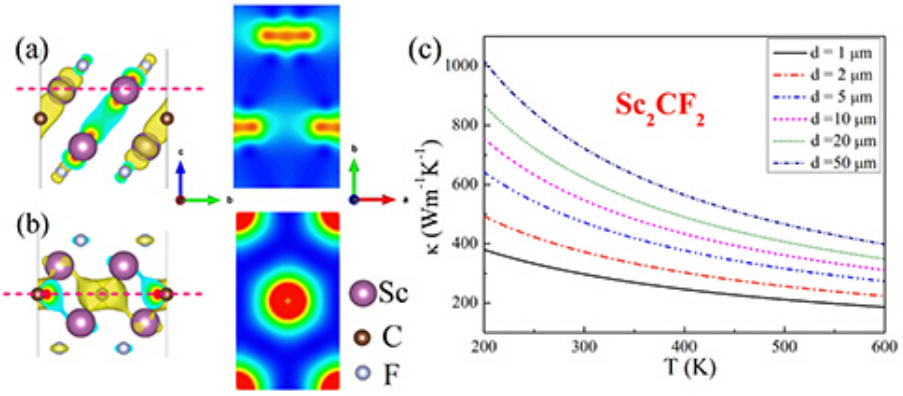

图2. (a) Sc_2CF_2导带底电子波函数空间分布；(b) Sc_2CF_2价带顶电子波函数空间分布；(c) Sc_2CF_2扶手型方向晶格热导与样品尺寸间函数关系。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/102392.html