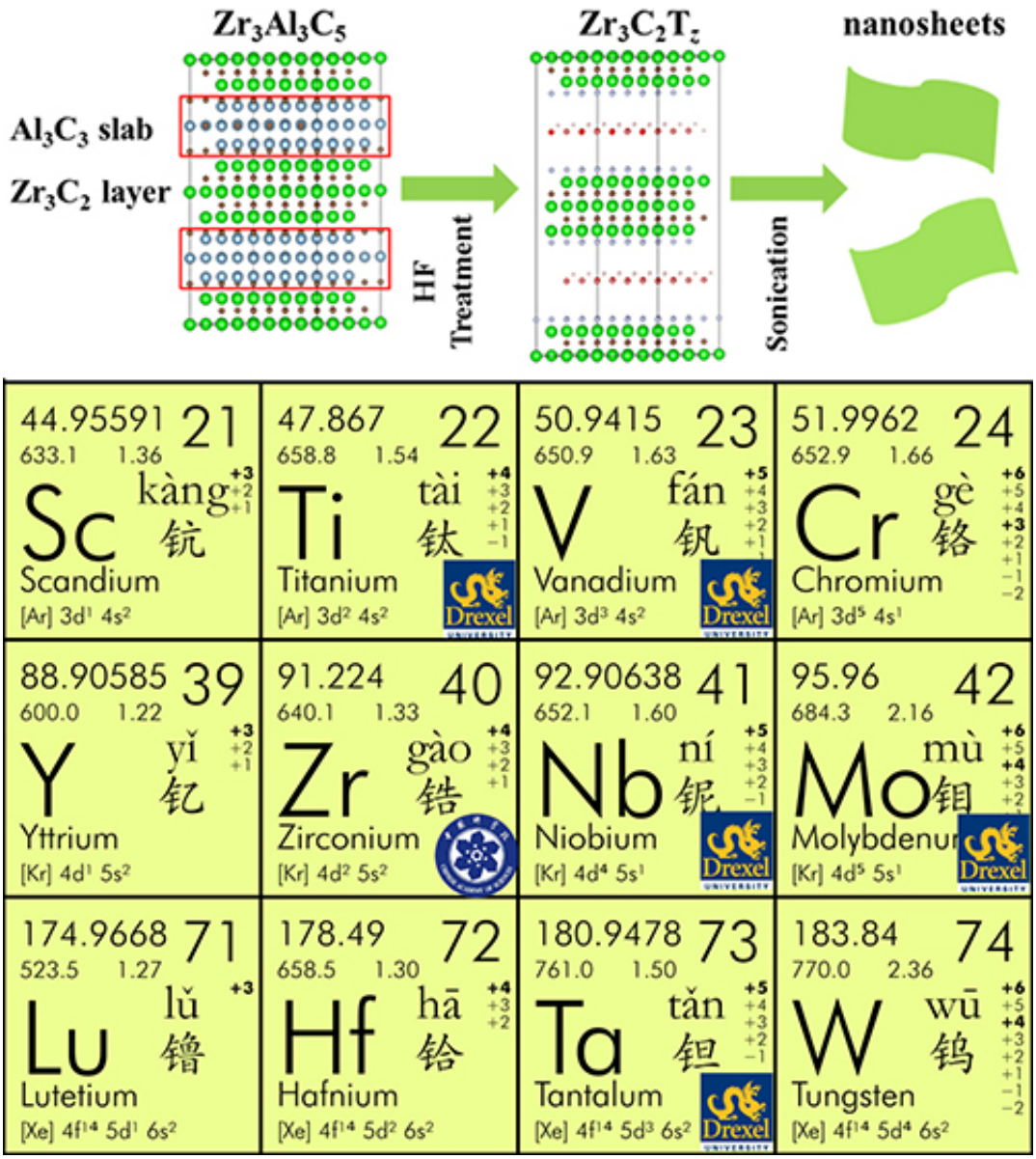
宁波材料所合成出前过渡族金属碳化物二维纳米晶体材料



近日，中国科学院宁波材料技术与工程研究所特种纤维与核能材料工程实验室合成出全新的前过渡金属碳化物二维纳米单晶材料。该工作被国际期刊Angewandte Chemie-International Edition 作为VIP(very important paper, top 5%)文章在线发表（DOI: 10.1002/anie.201510432）。

二维材料因其高比表面积，独特的电子结构及物理化学性质而引起人们的广泛关注。作为研究最为广泛的二维材料，石墨烯因其超高的力学强度、优异的电导率及热导率，在电化学储能、透明电极材料及纳米复合材料等领域展现出广泛的应用前景，但本征的零带隙及单一的化学组成限制了其在场效应晶体管等领域的应用。二元及三元二维材料，如金属氧化物、层状金属硫族化合物、六方氮化硼、层状氢氧化物等体系的研究日益受到关注。

二维层状过渡金属碳化物纳米片(MXenes)材料则是近年来发现的一类新型二维材料，美国Drexel大学教授Michel Barsoum在此领域做了大量开拓性研究，目前该实验室已相继获得Ti_3C_2Tz, Ti_2CTz, Ta_4C_3Tz, TiNbCTz, $(V_{0.5},Cr_{0.5})3C2Tz$, Ti_3CNTz, Nb_2CTz，V_2CTz, Nb_4C_3Tz, Mo_2TiC_2Tz, $Mo_2Ti_2C_3Tz$, Mo_2
C等MXenes结构。MXenes具有高比表面积、良好的导电性和亲水性，理论预测这类材料具有高弹性模量及高载流子迁移率，在导电材料及功能增强复合材料等方面有良好的应用前景。

前期研究发现多种阳离子能够自发地插入到MXenes材料层间，因此在储能领域也有良好的应用前景。如已有的研究报道，Ti_3C_2Tz、Ti_2CTz、V_2CTz、Nb_2CTz
等可作为锂离子电池和超级电容器的电极材料，它们具有较高的比容量（可达410 mAh/g @ 1
C）和体积比电容（可达900F/cm3）以及良好的充放电循环稳定性（Science, 2013, 341, 1502-1505；Nature 2014, 516, 78-81）。因此，MXenes被认为是极具发展潜力的新一代二维纳米功能材料。

正因为此，如何抢先合成出具有丰富d电子结构的过渡金属碳化物材料已成为全世界关注的焦点。目前，MXenes的制备主要是通过HF酸，NH_4HF_2
溶液，LiF及HCl混合溶液在室温或略高于室温条件下对A位为Al的MAX相材料(为一超过70组员的材料体系)中的Al原子选择性刻蚀而得到。由于过渡金属Zr及Hf难以形成A位为Al的MAX相，因此，截至目前，关于Zr系及Hf
系的MXenes 材料仍未见报道。

宁波材料所
特种纤维与核能材料工程实
验室采用原位反应放电等离子烧结法(SPS)获得的高纯新
型$Zr_3Al_3C_5$层状碳化物作为前驱体，以HF酸为蚀刻剂，选择性剥离键合较弱、易于水解的Al-
C结构单元，首次获得Zr系二维MXenes材料
(如图所示)。由于$Zr_3Al_3C_5$是新型三元$MnAl_3C_2$或四元$Mn[Al(Si)]4C_3$碳化物(其中M= Zr或Hf, n = 1，2，3)中的一员，目前实验研究已发现近20余种三元或四元碳化物，因此该研究为合成新型二维碳化物材料提供了新的思路。

工程实
验室科研人员采用
实验研究和理论计算(DFT)结合的方
法最终确定该Zr系二维材料的化学组成为Zr_3C_2
Tx，具有较大的层间距(1.63nm)，通过超声处理后可获得单片材料，呈现出类似石墨烯的卷曲及褶皱。在氩气或真空环境中，与Ti_3C_2Tz相比，Zr_3C_2
Tx材料表现出优异的结构稳定性，在1200°C仍能维持其二维特性，而Ti3C2Tz的二维结构被破坏，转变成立方相TiC，通过计算获得反映结构稳定性的直接参数结合能的大小，揭示了Zr_3C_2Tz和Ti_3C_2Tz两种材料结构稳定性差异的根源。

此外，宁波材料所科研人员进一步预测了合成的Zr3C2Tz材料的结构、弹性性质以及电学性质。$Zr_3C_2T_2$
(T=O,F,OH)均表现出金属性质，具有良好的导电性；$Zr_3C_2O_2$
的弹性常数C11值高达392.9GPa。该研究为拓展MXenes材料化学、可控合成及应用提供了新视角，新型Zr_3C_2Tz MXenes有望在高温耐辐照损伤核能结构材料、储能（锂电池、锂硫电池、超级电容器等）、智能高分子材料、气体传感器和催化等领域获得应用。

该工作获得国家自然科学基金委（91226202和91426304）和中科院交叉创新团队项目的资助。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/91314.html