

Synthesis of a Novel Two Dimensional Material: Mxene

Yanan Ma*, Chuankun Zhang, Xiao Luo, Wei Li

School of Science, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan Hubei
Email: *mynhuat@126.com

Received: Jun. 16th, 2017; accepted: Jul. 9th, 2017; published: Jul. 12th, 2017

Abstract

The novel two dimensional material MXenes (early transition metal carbides and nitrides) exhibit rich physical and chemical properties like graphene, thus show a wide application in energy storage, catalyst, photoelectricity, biology, etc. But until now, the method fabricating MXenes is not mature. In this paper, we used HF to selectively etch out a layer in MAX phase for synthesizing MXene. Then with the help of the scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD), it is found that the HF concentration and system temperature can severely influence the morphology and structure of the obtained MXene. The results show that the perfect layered MXene can be synthesized used 50 wt% HF under 50°C for 24 h, which will broaden the potential application of MXenes.

Keywords

2D Materials, Graphene, MAX, MXene

新型二维层状材料MXene的制备方法研究

马亚楠*, 张传坤, 罗 啸, 李 伟

湖北汽车工业学院理学院, 湖北 十堰
Email: *mynhuat@126.com

收稿日期: 2017年6月16日; 录用日期: 2017年7月9日; 发布日期: 2017年7月12日

摘 要

新型二维层状材料Mxenes (过渡金属碳化物或氮化物)因其具有与石墨烯类似的结构和丰富的物理化学*通讯作者。

性质, 在储能、催化、光电、生物等领域具有巨大的潜在应用价值。但至今为止, 关于MXenes的制备方法并不成熟。本文分别采用HF腐蚀液选择性刻蚀的方法制备了MXenes, 通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)等表征手段研究了HF的浓度、反应时间、反应温度等工艺因素对MXenes形貌和结构的影响。研究表明, 用浓度50 wt%的HF在50℃下反应24 h, 得到的层状MXenes最佳, 将有助于进一步拓宽MXenes在多领域的应用。

关键词

二维材料, 石墨烯, MAX, MXene

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 石墨烯和其他二维材料因其特殊的结构和优异的物理化学性质, 在储能、光电、传感和催化等领域获得了广泛的应用, 成为了研究热点[1] [2] [3]。其中类石墨二维层状材料具有较大的比表面积、较多的活性位点以及原子层厚度等特性, 成了近十年的研究热点。2011年, Gogotsi 和 Barsoum 发现一种新型二维层状材料 MXenes, 为二维层状材料增添了很多新成员[4]。MXenes 的合成主要是通过选择性刻蚀三元层状化合物材料 MAX 中 A 层而得到。MAX 化学式为 $Mn + 1AX_n$, 其中 M 代表前过渡金属元素(Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo 等), A 代表主族元素(第三或四主族元素), X 代表碳或氮元素, $n = 1, 2$ 或 3 [5]。根据 n 值的不同, 可以将 MAX 相分为 211、312 和 413 相。目前合成出来的 MAX 有 70 多种。MAX 相为六方层状结构, 其晶体结构中 X 原子填充于 M 原子形成的八面体空隙中, MX 层和 A 原子层交替排列[6] [7]。在 MAX 相中, M 与 X 之间是较强的共价键, M 与 A 之间是相对较弱的金属键。合成 MXenes 的机制就是利用 A 层反应活性高, 键能低, 易从 MAX 相中移除等特点。为了强调其与石墨烯类似的性能, 用同样的后缀(ene)来命名。

与石墨烯、硫化钼等典型的二维材料相比, MXenes 不仅具有比表面积大、活性位点多以及原子层厚度等特性, 还拥有良好的亲水性, 金属导电性(可达 $437 \Omega \text{sq}^{-1}$), 化学组成可调等优势[8]。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[4]。尽量 MXenes 在光学、电学、生物学和化学领域表现了潜在的应用价值[9] [10] [11], 然而成功合成、剥离单层 MXenes 纳米片仍然存在很多挑战, 阻碍它的大量生产研究。目前已知 MXene 的合成方法主要有三种, 溶液法(HF 和 HCl+LiF 刻蚀法) [12]、高温氟化物熔融法[13]、自下而上合成法[14]。高温氟化物熔融法是将 MAX 相与含氟的金属盐混合后, 通入惰性气体, 高温加热反应生成 MXenes。自下而上合成法主要是利用化学气相沉积(CVD)来生成大面积的连续的 MXenes 薄膜。这两种方法与 HF 刻蚀 MAX 相比, 都有一定的缺陷, 如成本高、实用性低以及合成工艺不成熟等。本文将重点阐述 HF 选择性腐蚀 Ti_3AlC_2 相这种方法, 借用扫描透射电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)具体讨论分析其合成 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 是合成技术较成熟、应用最广泛的一种 MXenes 机制以及影响因素。

2. 实验

2.1. 试剂

40 wt%和 49 wt%氢氟酸(HF)购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。 Ti_3AlC_2 粉末购买于北京智

慧有限公司。

2.2. 实验过程

2.2.1. 预处理 Ti_3AlC_2 粉末

将直接买来的 Ti_3AlC_2 粉末球磨 18 h, 后将混合好的粉料装入氧化铝坩埚中, 然后将坩埚放在管式炉中抽真空后, 通入氩气作为保护气氛, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升到 $1400\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 2 h, 自然冷却到室温。

2.2.2. $Ti_3C_2T_x$ 的合成过程

1) 将处理 Ti_3AlC_2 粉未经研磨后过 300 目筛子。取 1.0 g 研磨好的 Ti_3AlC_2 粉末慢慢加入到 12.5 ml 40% 的 HF 溶液, 在室温下磁力搅拌下反应。注意为保证实验的安全性, 整个反应需要在通风橱中进行。分别在 20 h, 40 h, 60 h 取反应液, 进行离心清洗至 pH 到达中性后, 放入真空干燥箱中在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h, 取出备用。

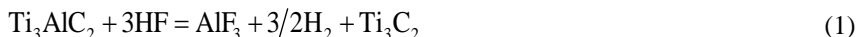
2) 取 1.0 g 筛好的 Ti_3AlC_2 (商业获取) 粉末慢慢加入到 10 ml 50% 的 HF 溶液, 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下磁力搅拌下反应 24 h。然后将得到的混合液进行离心清洗 5~6 次至 pH 到达中性后, 放入真空干燥箱中在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h, 取出备用。

2.3. 分析表征

扫描电子显微镜(Nova NanoSEM 450)、球差校正透射电子显微(Tecnai G2 20 U-TWIN)和 X 射线衍射仪(PAN alytical B.V.X'Pert PRO)来表征材料的形貌和结构。

3. 结果和讨论

将 Ti_3AlC_2 加入到 HF 溶液中的过程中, 会有大量的气泡产生, 发生的化学反应如下:



利用 Hummer 方法制备石墨烯, 只需要克服石墨层与层之间的范德华力, 然而 HF 腐蚀 MAX 要克服 M-A 之间的较强的化学作用力。反应开始时, HF 电离的 H^+ 和 F^- 进攻 Ti_3AlC_2 分子边缘的 Ti 原子。当 H^+ 和 F^- 连接到 Ti 原子表面后, Ti-Al 键的键长分别会增加约 2% 和 0.6%, Ti-Al 键的强度相应地会减小。随着越来越多的 H^+ 和 F^- 与 Ti_3AlC_2 分子发生化学作用后, Ti-Al 键的键长会进一步增加到原长的 147%, 易于 HF 反应生成 AlF_3 分子, 从而成功刻蚀掉 Al 原子[15]。在整个反应的过程中, H^+ 也起着关键的作用, H^+ 与 Ti 原子反应生成的中间产物提供活性位点, 加速整个反应的进行。

接下来, 我们将从 HF 的浓度、反应时间、反应温度等宏观方面详细讨论 $Ti_3C_2T_x$ 的合成。图 1(A) 为 Ti_3AlC_2 粉末的扫描电子显微镜照片, 从中可以明显看到其自然分层特性。在室温条件下, 我们将 40% HF 溶液加入到 Ti_3AlC_2 粉末, 随着反应的进行, 它的分层效果越来越显著, 图 1(B)-(D) 所示。当 Ti_3AlC_2 与 HF 反应 20 h 时, 与母体 MAX 相比层状结构越来越明显, 但是层与层之间并没有分开; 反应 40 h 时, 层与层之间的距离渐渐变大了, 到 60 h 时, 层与层之间才彻底分开。事实上, 在室温下继续增加 40% HF 与 Ti_3AlC_2 的反应时间, 层与层之间的距离并没有继续变大, 反而出现堆叠, 并且片层的面积也显著减小了, 如图 2 所示。这可能是因为随着反应时间的增加, 过多的氧气进入到反应物中, 一方面影响了 HF 的腐蚀反应, 另一方面使层与层之间发生了堆叠。

研究发现, 当使用 50% HF 在稍微加热的条件下($50\text{ }^\circ\text{C}$)腐蚀 Ti_3AlC_2 , 反应进行到 24 h 时, 已经出现

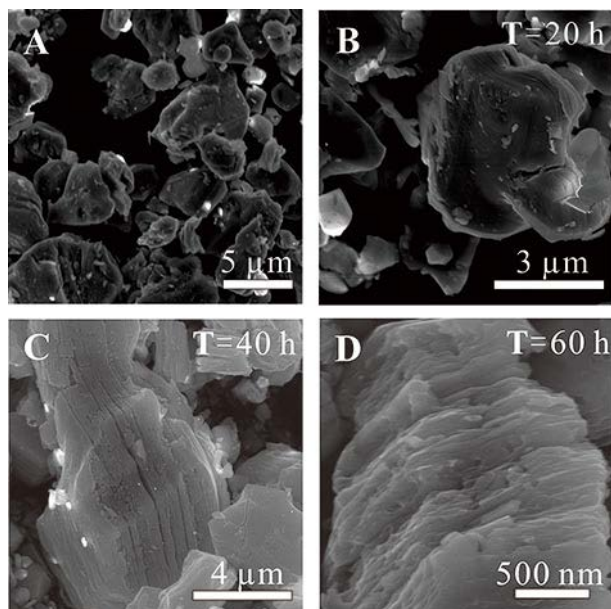


Figure 1. (A) SEM image for Ti_3AlC_2 ; (B)-(D) SEM image for Ti_3AlC_2 reacting with 40% HF for different time under room temperature, (B) 20 h, (C) 40 h, (D) 60 h

图 1. (A) 为 Ti_3AlC_2 扫描电子显微镜的照片; (B)-(D) 为 Ti_3AlC_2 与 40% HF 反应不同时间的扫描电子显微镜的照片, (B) 反应 20 h, (C) 反应 40 h, (D) 反应 60 h

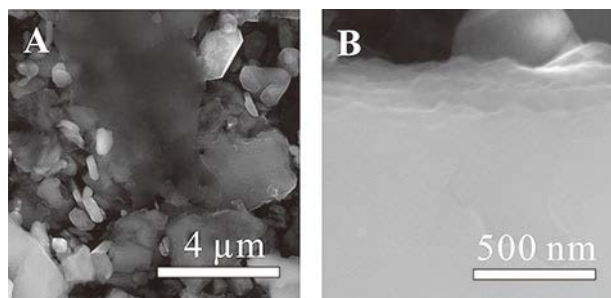


Figure 2. (A) SEM images for Ti_3AlC_2 , (B) magnified SEM images reacting with 40% HF for 80 h under room temperature

图 2. Ti_3AlC_2 与 40% HF 反应 80 h 的扫描电子显微镜的照片

了明显的层状结构,且层与层之间是基本分开的,如图 3(A)-(B)所示。与 40% HF 腐蚀的 MAX 相比,用 50% HF 腐蚀的不仅时间更短,并且合成的 MXenes 层与层之间的距离更大,更有利于在实际应用中发挥其层状结构的优势。因为在使用 40% HF 腐蚀的过程中, HF 浓度低、反应温度低,不能充分刻蚀掉 Al 层,还有反应时间过长,层与层之间自然会堆叠。我们还利用透射电子显微镜表征 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的结构特性,如图 3C-D 所示, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层与层分开的结构清晰可见。另外,通过高分辨透射电子显微镜图可以观察到其晶格条纹,还可由衍射花样图(图 3(D)右插图)来确定 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的六方晶型。

图 4 展示了 Ti_3AlC_2 和不同方法制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ XRD 图。由图 4(A)可知,无论用 40% HF 在室温下腐蚀的 Ti_3AlC_2 反应 60 h,还是用 50% HF 在的 50°C 下腐蚀 24 h,属于 Ti_3AlC_2 的(104)晶面的衍射峰都消失了,标志着成功合成 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。从图中还可以看出用 50% HF 制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的衍射峰($\approx 9.6^\circ$)比 40% HF 制备的更向低角度偏移,这是因为用 50% HF 制备的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 层与层之间的距离大,晶面间距也大。从图 4(B)中同样可以看出,继续增加 40% HF 与 Ti_3AlC_2 的反应时间到 80 h,得到的样品并不是纯 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$,会

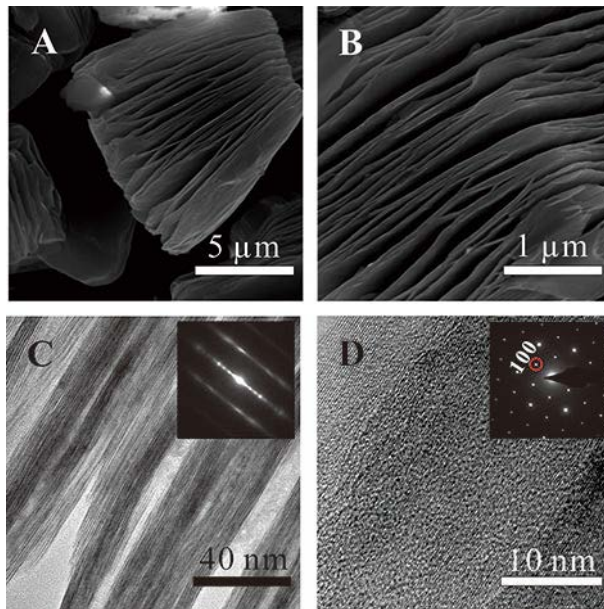


Figure 3. (A)-(B) SEM images for Ti_3AlC_2 reacting with 50% HF for 24 h under $50^\circ C$, (A) low-magnification SEM image, (B) high-magnification SEM image; (C)-(D) TEM images for Ti_3AlC_2 reacting with 50% HF for 24 h under $50^\circ C$, (C) low-magnification TEM image, (D) high-magnification TEM image, the corresponding electron diffraction patterns are shown in inset of the figures

图 3. (A)-(B)为用 50% HF 制备的 Ti_3AlC_2 扫描电子显微镜的照片, (A) 为低倍率图, (B) 为高倍率图; (C)-(D) 为 $Ti_3C_2T_x$ 的透射电子显微镜的照片, (C) 为低倍率图, (D) 为高倍率图, 右上角插图分别为其对应的衍射花样图

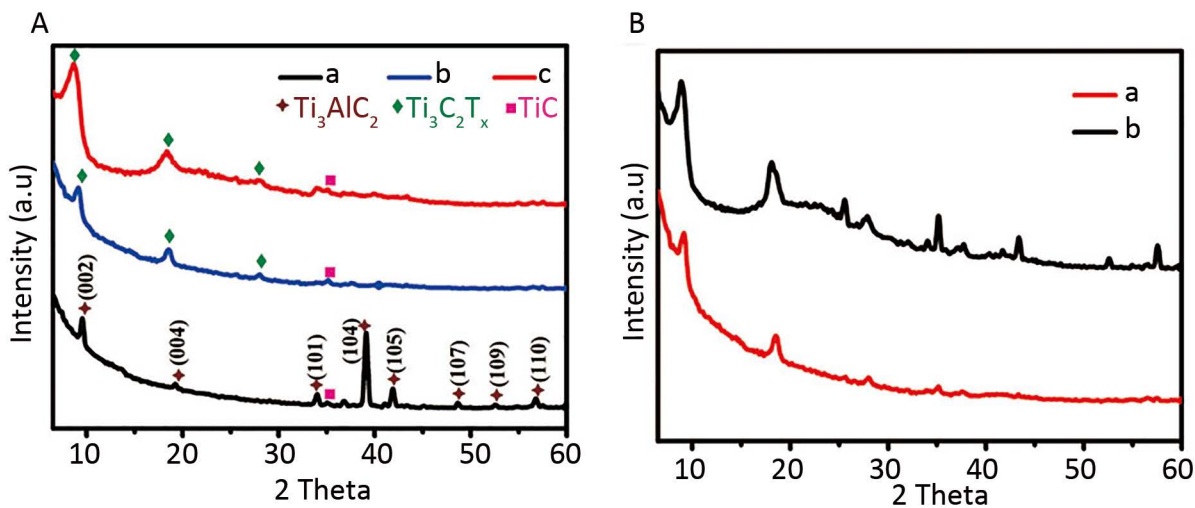


Figure 4. XRD patterns for Ti_3AlC_2 and $Ti_3C_2T_x$, in figure of (A) a for Ti_3AlC_2 , b for $Ti_3C_2T_x$ obtained by reacting with 40% HF, c for $Ti_3C_2T_x$ obtained by reacting with 50% HF; in figure of (B) a for $Ti_3C_2T_x$ obtained by reacting with 40% HF for 60 h, b for 80 h

图 4. Ti_3AlC_2 和不同方法制备的 $Ti_3C_2T_x$ XRD 图, (A) 图中 a 为 Ti_3AlC_2 , b 为用 40% HF 制备的 $Ti_3C_2T_x$, c 为 50% HF 制备的 $Ti_3C_2T_x$; (B) 图中的 a 为 40% HF 反应 60 h 制备的 $Ti_3C_2T_x$, b 为 40% HF 反应 80 h 制备的

有副反应发生生成其他的物质。

4. 结论

本文主要报道了通过 HF 腐蚀液选择性刻蚀 MAX 来制备 Mxenes, 通过 SEM、TEM、XRD 等手段表征详细地分析了 HF 浓度, 反应温度等对于整个制备过程的影响。研究发现用浓度 50 wt% 的 HF 在 50°C 下反应 24 h 得到的层状 MXenes 最佳, 与一般文献报道在室温下反应 2 h 有所不同。

基金项目

这项工作是由湖北省自然科学基金项目(2014CFB631), 湖北省教育厅科研计划(Q20141802)、(Q20111801)支持。

参考文献 (References)

- [1] 彭旭, 李典奇, 彭晶, 彭乐乐, 吴长征, 谢毅. 二维石墨烯和准二维类石墨烯在全固态柔性超级电容器中的应用[J]. 科学通报, 2013(z2): 2886-2894.
- [2] 吴洪鹏. 石墨烯的制备及在超级电容器中的应用[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京交通大学, 2012.
- [3] 邓晓梅. 石墨烯基锂离子电池负极材料的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2015.
- [4] Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., *et al.* (2011) Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Advanced Materials*, **23**, 4248-4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>
- [5] Naguib, M., Mochalin, V.N., Barsoum, M.W., *et al.* (2014) MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials. *Advanced Materials*, **26**, 992-1005. <https://doi.org/10.1002/adma.201304138>
- [6] Hoffman, E.N., Vinson, D.W., Sindelar, R.L., *et al.* (2012) MAX Phase Carbides and Nitrides: Properties for Future Nuclear Powerplant in Core Applications and Neutron Transmutation Analysis. *Nuclear Engineering and Design*, **244**, 17-24. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.12.009>
- [7] 薛茂权. MAX 相及其氢氟酸腐蚀产物制备与摩擦学行为研究[D]: [博士学位论文]. 镇江: 江苏大学, 2014.
- [8] Anasori, B., Lukatskaya, M.R. and Gogotsi, Y. (2017) 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) for Energy Storage. *Nature Reviews Materials*, **2**, Article ID: 16098. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98>
- [9] Li, R., Zhang, L., Shi, L., *et al.* (2017) MXene Ti_3C_2 : An Effective 2D Light-to-Heat Conversion Material. *ACS Nano*, **11**, 3752-3759. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b08415>
- [10] Xuan, J., Wang, Z., Chen, Y., *et al.* (2016) Organic-Base-Driven Intercalation and Delamination for the Production of Functionalized Titanium Carbide Nanosheets with Superior Photothermal Therapeutic Performance. *Angewandte Chemie*, **128**, 14789-14794. <https://doi.org/10.1002/ange.201606643>
- [11] Peng, Q., Guo, J., Zhang, Q., *et al.* (2014) Unique lead Adsorption Behavior of Activated Hydroxyl Group in Two-Dimensional Titanium Carbide. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 4113-4116. <https://doi.org/10.1021/ja500506k>
- [12] Ghidui, M., Lukatskaya, M.R., Zhao, M.Q., *et al.* (2014) Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide/Clay/with High Volumetric Capacitance. *Nature*, **516**, 78-81. <https://doi.org/10.1038/nature13970>
- [13] Urbankowski, P., Anasori, B., Makaryan, T., *et al.* (2016) Synthesis of Two-Dimensional Titanium Nitride Ti_4N_3 (MXene). *Nanoscale*, **8**, 11385-11391. <https://doi.org/10.1039/C6NR02253G>
- [14] Xu, C., Wang, L., Liu, Z., *et al.* (2015) Large-Area High-Quality 2D Ultrathin Mo_2C Superconducting Crystals. *Nature Materials*, **14**, 1135-1141. <https://doi.org/10.1038/nmat4374>
- [15] Srivastava, P., Mishra, A., Mizuseki, H., *et al.* (2016) Mechanistic Insight into the Chemical Exfoliation and Functionalization of Ti_3C_2 MXene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 24256-24264. <https://doi.org/10.1021/acsmi.6b08413>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org