

今日材料所

NIMTE TODAY

2020 No. 08-09 今日材料所

NIMTE TODAY



魔方 (Rubik's Cube) 是由匈牙利建筑学教授鲁比克·艾尔诺 (Ernő Rubik) 在1974年发明的益智玩具, 其一经面世就受到全世界儿童和成年人的喜爱。先进能源材料实验室将MAX相材料的主要组成元素按照一定的排列方式填充到魔方的每一个色块中, 并加入了一些尚未研究过的元素组分。如果我们将中间的色块旋转开, 似乎在将MAX相的A位元素刻蚀掉得到MXene材料。如果我们将魔方色块打乱, 似乎能发现许多全新的三元材料, 虽然大多数仍未成功合成出来。感兴趣的朋友可以确定新的游戏规则, 就是指定三种元素排列一行形成新的化合物, 这可能比颜色复原更有挑战性!

希望你能喜欢这个“MAX相魔方”。



层状材料结构化学 与功能探索

序

“增强材料领域原始创新能力，强化材料的基础创新能力”是“十四五”和面向 2035 国家创新驱动发展战略的关键核心。三元层状化合物（MAX 相）具有丰富的元素组成和结构可调性，在核能、高铁、化工等国家战略和国民经济领域具有重要的应用价值。**如何利用具有不同外层电子的元素性质，改变 MAX 相电子态密度分布、电子输运、自旋电子构型和电子得失能力等基础特征，从而实现 MAX 相材料从传统的极端结构材料跨越到催化、储能、超导、磁性、自旋电子等高技术领域，这是 MAX 相材料发展的重大科学问题。**此外，传统 MAX 相材料采用粉末冶金制备工艺，相关技术专利掌握在美国德雷塞尔大学等研发机构手中。因此，如何设计全新的合成路径，找寻全新 MAX 相体系，重塑 MAX 相的结构和性能，是实现我国在该关键前沿材料取得突破的着力点。2018 年 10 月，中科院宁波材料所先进能源材料工程实验室正式确定“层状材料结构化学与功能探索”为前沿基础重点方向之一，经过两年多的努力做出了一系列阶段性成果，主要发表在《Nature Materials》、《PNAS》、《JACS》等国际高水平期刊上，取得了一定的学术影响。我们实验室将继续围绕新型 MAX 相的开发及功能化应用开展攻关研究，坚持材料自主创新，为国家能源安全发展做出应有贡献。

华立

目录

03 科研进展

方兴未艾的三元层状 MAX 相及其衍生二维 MXene

A 位置换策略：合成更多“不可能” MAX 相材料

路易斯酸熔盐刻蚀：MXene 材料的绿色合成

路易斯酸熔融盐刻蚀：一种制备 MXene 材料的普适方法

卤素基团 MXene：表面化学赋予 MXene 丰富功能特性

磁性 MAX 相：二维单原子层内的磁性原子

结构映射：MAX 相新材料探索

22 科研会议

新颖材料制备及应用研究研讨会介绍

国际二维过渡金属碳化物学术研讨会介绍

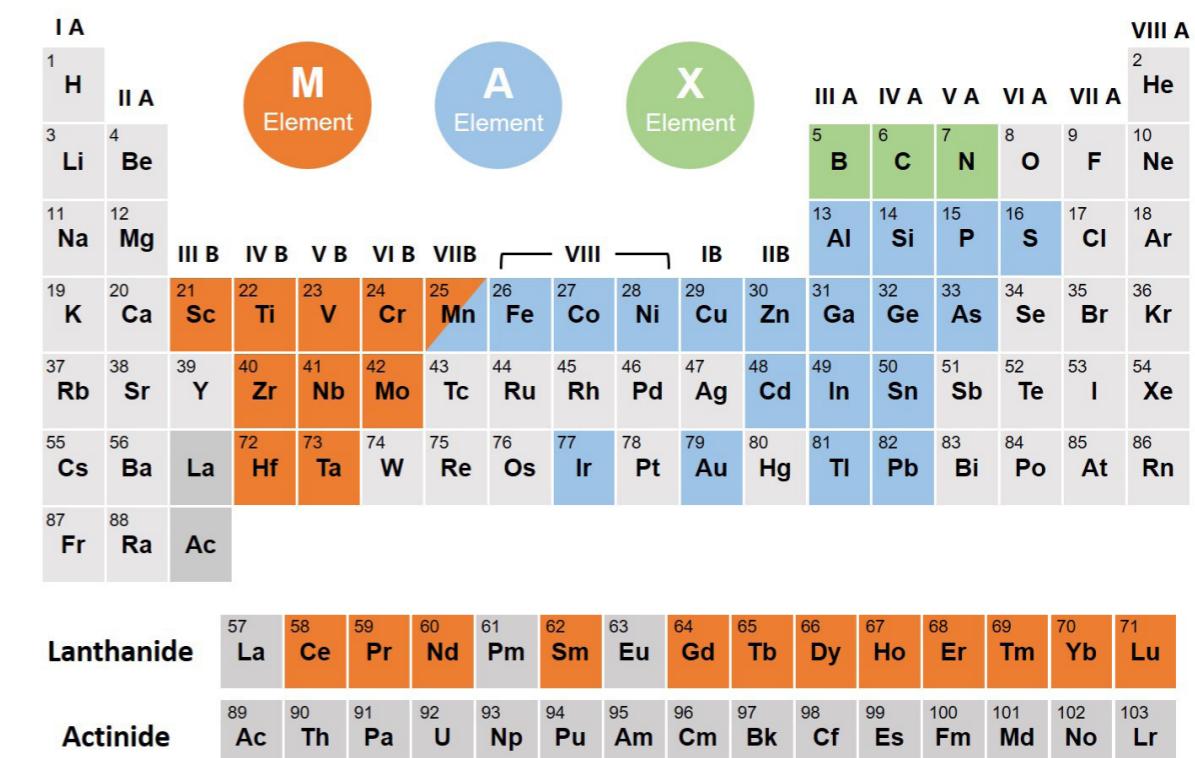
24 “MAX 相魔方”介绍

方兴未艾的三元层状 MAX 相及其衍生二维 MXene

Q MAX 相的发展历史是怎么样的？

20 世纪 60 年代，奥地利维也纳大学的 Hans Nowotny 等人首先报道了约 40 余种具有密排六方结构的化合物，如 Ti_3AlN 、 V_3AlC 、 Nb_3InC 等，并将其统称为 H- 相 (H-phase)。1996 年，美国德雷克塞尔大学的 Michel Barsoum 团队合成出高纯的 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 在 2000

年的综述文章中，将早期发现的 H- 相和 Ti_3SiC_2 等具有 $M_{n+1}AX_n$ 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 III A 和 IV A 族元素，X 为碳或氮， $n=1\sim 3$ 。近年来，更多的新 MAX 相材料被合成出来，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，组成元素中 M 位元素从 Ti、V、Cr 等前过渡族金属元素



MAX 相三元素分布：M 位（赤橙色），A 位（天蓝色），X 位（草绿色）

拓展到了 Ce、Pr 等稀土元素，A 位元素也从熟知的 III A 和 IV A 族元素扩展到了 Au、Ir、Zn 和 Cu 等后过渡族金属元素，X 位元素则增加了 B 元素（如 Ti_2InB_2 ）。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 MAX 相多为四组元 MAX 相，可分为 M 位、A 位、X 位化学无序固溶，如 $(Cr_{0.5}V_{0.5})_2GeC$ 、 $Ti_3Si_xGe_{1-x}C_2$ 、 $Ti_3Al(C_{0.5}N_{0.5})_2$ 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。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 Johanna Rosen 等人首先

报道了并系统研究了 i-MAX 相结构材料 $(\text{Mo}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})\text{AlC}_6$ 。中科院沈阳金属所的李美栓等人则在 2014 年报道了 o-MAX 相结构材料 $(\text{C}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})\text{AlC}_2$ 。美国德雷克塞尔大学的 Babak Anasori 等人随后发现了多种 o-MAX 相，并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。

Q MXene 是怎么被发现的?

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

AX 相中分离出来，合成了一大类二维过渡族金属碳氮化物材料。2011 年德雷克塞尔大学的 Michael Naguib 等人利用氢氟酸刻蚀 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 $P6_3/mmc$ ）相同，研究人员分别从 $M_{n+1}X_n$ 和 Graphene 中取出关键部分，将其命名为 MXene。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。随后， Ti_2CT_x 、 V_2CT_x 、 $T_{a4}C_3T_x$ 、 $TiNbCT_x$ 、 Ti_3CNT_x 等 MXene 不断从对应的 MAX 相材料中合成出来（A 位一般为 Al 元素）。瑞典林雪平大学的 Johanna Rosen 等人通过刻蚀 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挖掘潜力。除了 -O、-F、-OH 等表面基团类型，新型 -Cl 基团也于 2019 年被发现，这为通过改变表面基团组成来调控 MXene 的性能提供了空间。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。

Q 关于 MAX 相材料的研究，近期有什么重要进展？

长期以来，MAX 相的 A 位元素一直局限于以 Al、Si、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 例外)。2017 年，瑞典林雪平大学的 Per Eklund 等人在 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 等人利用扫描电子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 。我们团队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。元素置换过程保持了 MAX 相原有拓扑结构，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“自下而上”的固相反应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。

Q MAX 相有什么应用潜力？

 独特的晶体结构和电子态密度赋予了 MAX 相类金属的高导热导电性、耐损伤容限能力，以及类陶瓷的高模型、抗氧化和腐蚀能力。因此，MAX 相材料通常被

认为是一类优良的高温结构材料，其潜在应用主要集中在航空航天热结构材料、摩擦磨损、核能结构材料等领域。近年来，MAX 相在功能应用领域方面也取得了重要的进展。2017 年，Per Eklund 等人合成出了 Ti_3AuC_2 ，并发现 Ti_3AuC_2 与 SiC 具有出良好欧姆接触特性，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强的实用价值。利用 A 位元素置换策略合成的 $Ti_3(Al_{1-x}Cu_{1-x})C_2$ 相材料中处于 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，这在食品卫生监测等领域具有应用潜力。Yury Gogotsi 等人近期还是报道了 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 mA g^{-1} 下循环 1000 次之后仍可达到 180 mAh g^{-1} 左右。吉林大学高宇同 Yury Gogotsi 合

作进一步选择 Nb_2SnC 材料作为研究对象，其容量在电流密度为 500 mA g^{-1} 下循环 500 次后也达到了 150 mAh g^{-1} ，显示出 MAX 相作为电池电极具有应用潜力。我国浙江大学刘永峰团队尝试将 Ti_3AlC_2 与 MgH_2 混合，并发现 MgH_2 7 wt% 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 5.8 wt% (MgH_2 仅为 2.7 wt%)。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。

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，这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。

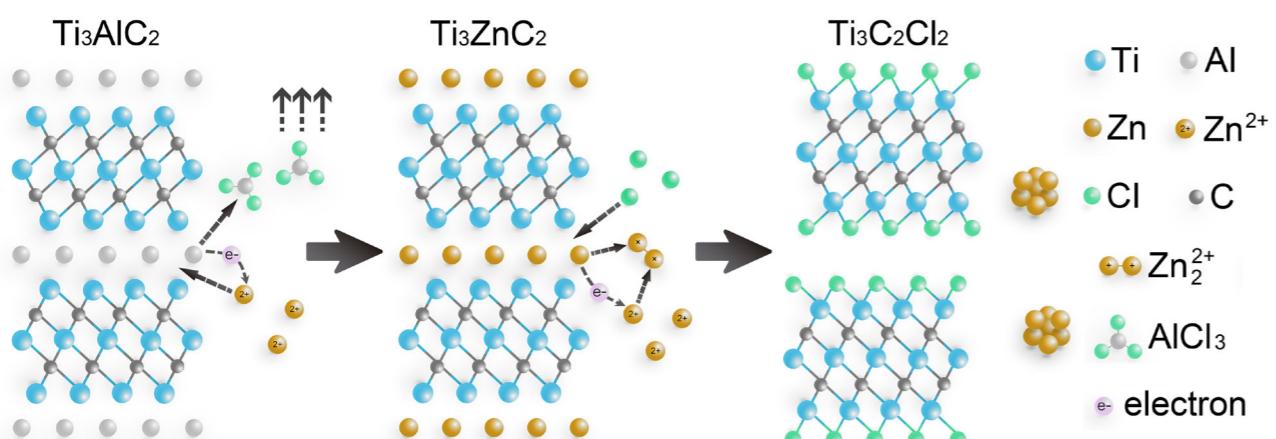
Q MAX 相和 MXene 研究趋势和关键问题是什么？

近年来，MAX 相材料在结构多样化与组分多元



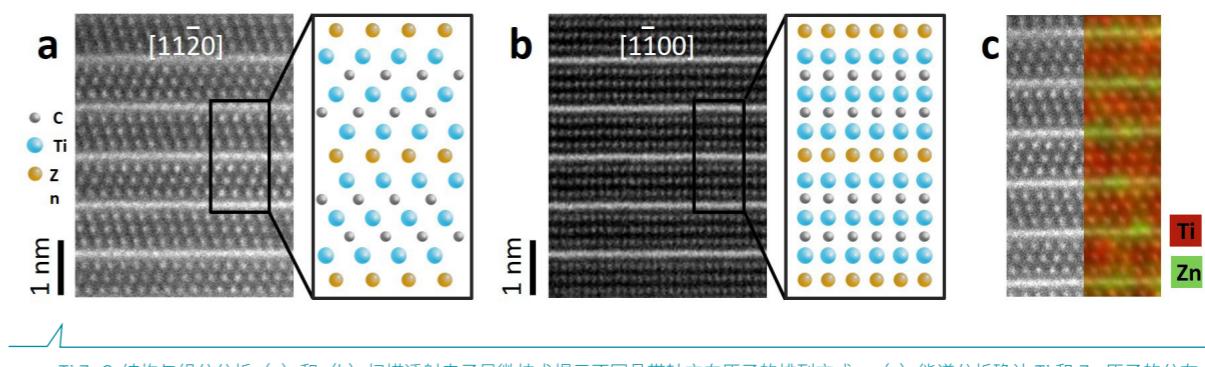
A 位置换策略：合成更多“不可能”MAX相材料

材料的成分与结构直接决定其性能，对 MAX 相材料进行结构调控以获得理想的性能是研究工作者所关注的焦点问题，这对于 MAX 相材料的形成机理研究、组元拓展以及功能特性探索也具有重要的意义。MAX 相材料的 A 位原子长期以来局限在 III A 族和 IV A 族涵盖的主族元素，而 Fe、Cu、Zn 等具有磁性、催化、超导等丰富功能特性的后过渡族金属元素至今尚未被引入到 MAX 相的 A 原子位。这主要是因为后过渡金属元素与 Ti、V 等常见 M 位元素形成的合金产物稳定性远高于目标 MAX 相，因此目标 MAX 相无法通过传统的高温烧结方法合成得到。因此，探索有效的合成方法学，将过渡族金属元素引入到 MAX 相材料的 A 位原子层，不仅将全面拓展 MAX 相材料的研究版图，更将从电子结构等深层次原因为 MAX 相的结构调控与功能特性探索提供有力的研究手段。



置换反应合成 Ti₃ZnC₂ 示意图

近期，宁波材料所先进能源材料工程实验室科研人员详细研究了系列传统 MAX 相 Ti₃AlC₂、Ti₂AlC、V₂AlC、Ti₂AlN 等材料与熔融 ZnCl₂ 的相互作用，利用置换反应在世界上首次合成出了高质量的 Ti₃ZnC₂、Ti₂ZnC、V₂ZnC、T₂ZnN 等系列全新 MAX 相材料，并且从 MAX 相化学键特征以及 ZnCl₂ 熔盐的配位结构的角度揭示了置换反应机理，绘制了置换过程化学图像。本研究所提出的 A 位原子置换策略避免了传统粉末冶金法合成 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 相材料的合成也是继瑞典林雪萍大学在原子分辨透射电镜下观察到 Ti₃AuC₂ 和 Ti₃IrC₂ MAX 相材料后再次成功合成出 A 位为副族元素的 MAX 相材料 (*Nature materials*, 2017, 16 (8), 814)，也将彻底改变材料领域关于 MAX

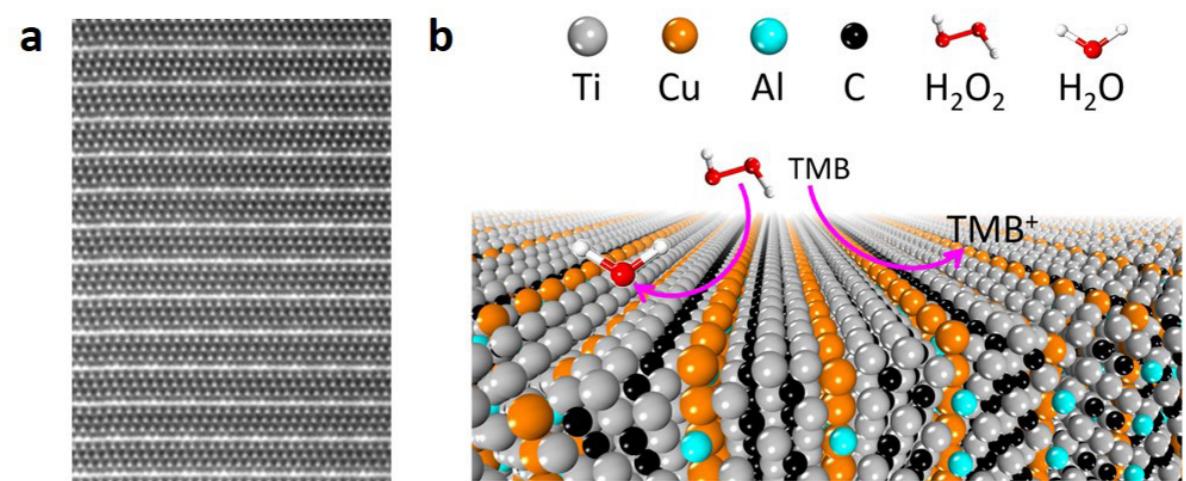


Ti₃ZnC₂ 结构与组分分析 (a) 和 (b) 扫描透射电子显微技术揭示不同晶带轴方向原子的排列方式；(c) 能谱分析确认 Ti 和 Zn 原子的分布

相中“A 位元素主要为 III A 和 IV A 族元素”的经典定义。此外，本研究得到的 V₂ZnC、Ti₂ZnN 新型 MAX 相在具有强腐蚀性的 ZnCl₂ 熔盐中也具有高度的稳定性，未来有望应用于熔盐反应堆、熔盐储热系统等领域。

实验室进一步通过置换反应制备得到了 A 位 Cu 掺杂的新型 MAX 相 Ti₃(Al_xCu_{1-x})C₂，并通过 XRD、SEM-EDS、STEM 等手段确认了 Cu 原子在 MAX 相中的晶格位置以及所占比例，确定了所得新型 MAX 相的化学表达式为 Ti₃(Al_{1/3}Cu_{2/3})C₂。实验室通过第一性原理密度泛函计算发现 Ti₃(Al_{1/3}Cu_{2/3})C₂ 中 Cu (Al) 位点偏离原始 Ti₃AlC₂ 的 A

位，且 A 位原子由六配位变成四配位，导致 M-A 键合变弱。位于 MAX 相 A 层平面内弱结合的 Cu 原子具有高度活性，形成大量的单原子催化活性位点。Ti₃(Al_xCu_{1-x})C₂ 具有与天然酶类似的过氧化物催化活性，能够有效催化过氧化物分解并引起显色反应。此外，制备的 Ti₃(Al_xCu_{1-x})C₂ / 壳聚糖 /GCE 电化学生物传感器对双氧水的检极限为 0.06 μM。结果表明利用化学性质丰富的后过渡金属元素取代 MAX 相 A 位，对纳米层状 MAX 相材料的性能调控和功能化应用具有非常重要的意义。



(a) Ti₃(Al,Cu_{1-x})C₂ 的高分辨透射电镜图像；(b) Ti₃(Al,Cu_{1-x})C₂ 过氧化物酶样催化示意图

路易斯酸熔盐刻蚀：MXene 材料的绿色合成

MXene，是近年来新发现的一类二维层状过渡金属碳/氮化物，凭借其独特的2D层状结构，亲水表面和高电导率，MXenes在诸多领域尤其在电化学储能领域展现出广阔的应用前景。继2011年首次合成 Ti_3C_2 MXene后，MXenes的制备主要通过含氟离子溶液选择性刻蚀MAX相Al原子层。目前MXene合成的面临两个挑战：一是要寻找绿色、安全、无氟合成路径制备MXenes；二是要探索A位为非常规Al元素MAX相对应的MXenes，扩大MAX相前驱体范围。2019年，研究发现 Ti_3AlC_2 MAX与 $ZnCl_2$ 熔盐反应可实现表面为Cl基团的 $M_{n+1}X_nCl_2$ MXene二维材料的制备（*Journal of the American Chemical Society*, 141(11), 2019）。

该方法如能推广到广泛的MAX相家族材料和无机型路易斯酸系统，则能为MXene的研究提供更优的合成策略。

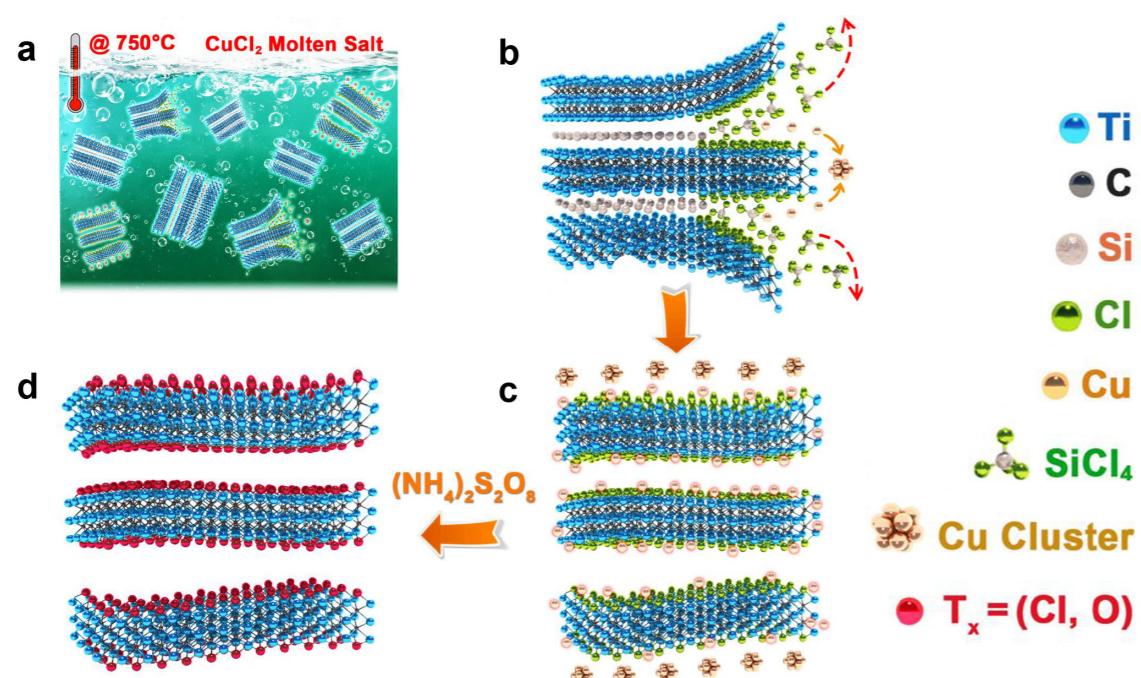
实验室研究人员通过构建高温熔盐环境下阳离子与A元素的氧化还原电位/置换反应吉布斯自由能映射图谱，提出了一种路易斯酸熔盐刻蚀MAX相合成2D MXene的通用策略。为了验证该MXene剥离图谱的指导性，研究人员采用一般不作为MXene前驱体的 Ti_3SiC_2 MAX相开展了详细研究。研究发现高温下熔融盐中离子态的 Cu^{2+} 可轻易的将Si原子氧化成 Si^{4+} ， Si^{4+} 最终与Cl-形成 $SiCl_4$ 气体从 Ti_3C_2 亚层中逸出，而 Cu^{2+} 则被还原成Cu单质，

产物中残余的Cu被去除后，最终得到表面含Cl, O混合官能团的 $Ti_3C_2T_x$ ($T_x=Cl, O$) MXene。研究人员进一步根据MAX相中A位元素和路易斯酸盐在氯化物中的电化学氧化还原电势判断A位元素从路易斯酸盐的得电子能力，从而可以选择合适的路易斯酸熔盐和MAX相体系来制备MXene。并通过调节熔盐阴离子配位，得到表面为-Br, -I基团的全新MXenes材料。路易斯酸熔盐剥离法合成MXene材料区别于溶液剥离的主流方案（如含氟溶液刻蚀），极大提高了实验过程的化学安全性和降低废液处置难度与成本，有望进一步推动MXene材料在能源存储、催化化工和生物诊断等领域的研究进展。

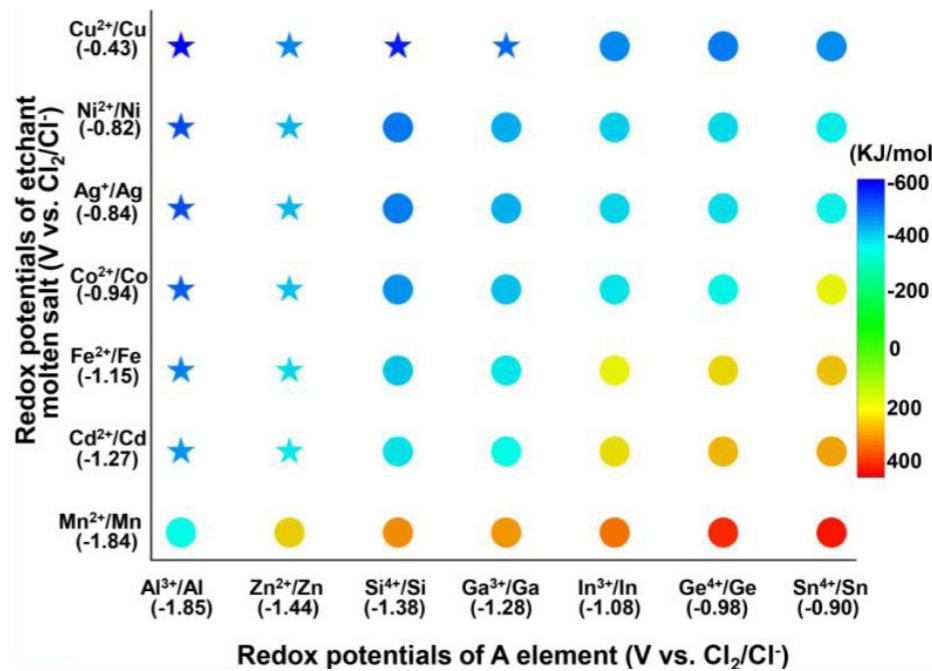
与此同时，与国内外科研团队紧密合作，对采用高温熔盐路易斯酸剥离出来的MXene材料开展了系统储能电化学研究。 $CuCl_2$ 熔盐剥离 Ti_3SiC_2 得到的 $Ti_3C_2T_x$ MXene在 $LiPF_6$ 有机电解液中未发现显著的氧化还原峰，具有较好的可逆性，与 Nb_2O_5 等赝电容嵌锂材料类似。在0.5 mV s⁻¹的扫速下，MS- $Ti_3C_2T_x$ 电极充放电容量高达738

C g⁻¹ (205 mAh g⁻¹)，并具有2.8 V (0.2 to 3 V vs. Li⁺/Li) 的大电压窗口，为目前 $Ti_3C_2T_x$ MXene在有机电解液中的最佳赝电容储锂性能。同时还具有较高的倍率性能和优异的循环稳定性。且由 $CuCl_2$ 刻蚀 Ti_3AlC_2 前驱体制备的 $Ti_3C_2T_x$ 的电化学行为与 Ti_3SiC_2 制备的MXene基本一致。以上电化学测试表明路易斯酸熔盐剥离策略制备的MXene电极材料不需要后续的单片剥离就可以实现高容量、高倍率充放电和大电位窗口的优异性能，这为MXene在电化学储能系统（电池和锂离子电容器）的实际应用铺平了道路。

以上工作以全文形式发表在材料领域著名期刊 *Nature Materials*, 2020, 19: 894-899。并授权中国发明专利1项 (ZL201810751942.1)。该项工作得到宁波市顶尖人才计划（先进能源材料交叉创新团队）、国家自然科学基金、中科院国际合作项目和浙江双创团队计划等项目的资助。



路易斯酸熔盐合成MXene示意图：以 $CuCl_2$ 刻蚀 Ti_3SiC_2 合成 $Ti_3C_2T_x$ MXene的示意图为例



高温熔盐环境下阳离子与A元素的氧化还原电位/置换反应的吉布斯自由能映射图谱，颜色标尺代表对应反应体系吉布斯自由能大小，星号为本工作已经确认可行的反应体系

《科学通报》亮点评述

路易斯酸熔盐刻蚀

——一种制备 MXene 材料的普适方法

中国科学院
成会明院士

MXene，即二维过渡金属碳化物 / 氮化物 / 碳氮化物，是通过选择性刻蚀三元层状结构 (P63/mmc) $M_{n+1}AX_n$ 相前驱体中的 A 层原子所得到的新型二维材料，其中 M 代表过渡金属元素 (钛、钒、铌等)，A 主要是第 III~IV 主族元素 (铝、硅等)，X 是碳和 / 或氮。MXene 材料凭借其独特的二维层状结构、高导电性 ($>10000 \text{ S/cm}$) 和氧化还原活性，在电化学储能等众多功能应用领域备受关注。例如，MXene 材料具有优异的电容性能，在水系酸性电解液中的赝电容容量可达 370 F/g 及 1500 F/cm^3 (*Nature Energy*, 2017, 2: 17105)，但 MXene 在水系电解液中的电压窗口小，故其能量密度不高。因此，为获得高能量、高功率的 MXene 基储能器件，MXene 材料在非水系电解液中的有效应用甚为重要。

自 2011 年首次报道 Ti_3C_2 这一 MXene 材料之后 (*Advanced Materials*, 2011, 23:4248–4253)，二维 MXene 材料的制备主要采用含氟酸性溶液，如氢氟酸水溶液、氟化锂和盐酸的混合物或氟化氢铵溶液等，选择性刻蚀铝系 MAX 相的 Al 原子层。含氟酸性溶液较为危险，科研人员又提出了水热法、电化学刻蚀等制备方法，并被成功应用于 MAX 相的刻蚀中。MAX 相材料是一个庞大的三元层状化合物家族，已报道的种类就有 84 种 (仅考虑含三组元，不含固溶型) (*Trends in Chemistry*, 2019, 1: 210–223)，然而被用于制备 MXene 的前驱体主要为铝系 MAX 相 (仅占三元 MAX 相的 20% 左右)，其中最常用的为 Ti_3AlC_2 。因此，发展能将 MAX 相家族中其他 80% 左右的成员刻蚀为 MXene 材料的技术也甚为重要。

针对上述两个挑战，中国科学院宁波材料技术与工程研究所黄庆研究员团队联合四川大学林紫峰教授、法国图卢兹大学 Patrice Simon 教授等团队开展了探索。黄庆研究员团队前期发现氯化锌路易斯酸熔盐可将铝系 MAX 相中的铝原子层替换成锌原子层，获得了含锌 MAX 相；而且高浓度氯化锌熔融盐可进一步将锌原子层刻蚀得到 MXene 材料 (*Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(11):4730-4737)。在此基础上，

该联合团队提出了具有普适性的路易斯酸熔盐制备 MXene 材料的策略，并对其电化学储锂性能进行了深入研究 (*Nature Materials*, 2020, 19: 894-899)。研究发现，具有较高氧化还原电位的路易斯酸阳离子可有效氧化刻蚀 MAX 相中氧化还原电位较低的 A 层原子。因此，可以选择合适的路易斯酸对众多的 MAX 相 (如 Al、Si、Zn、Ga 等多种 MAX 相) 进行刻蚀而得到相应的 MXene 材料，展示了路易斯酸熔盐刻蚀法的普适性。常规刻蚀方法制备的 MXene 材料的官能团以氧、氟及羟基为主，而路易斯酸熔盐法所制得 MXene 材料的表面官能团类型受路易斯酸阴离子影响较大，如含氯阴离子的路易斯酸制得的 MXene 材料的表面官能团以氯和氧为主。电化学研究结果表明，路易斯酸熔盐法制备的 $Ti_3C_2T_x$ -MXene 在 $LiPF_6$ 有机电解液中的储锂行为与 Nb_2O_5 等赝电容嵌锂材料类似，在循环伏安曲线中未见显著的氧化还原峰，且具有

较好的对称性。原位电化学 X 射线衍射表明，该 MXene 电极材料在充放电过程中不存在相变反应，而是以锂离子在 MXene 片层嵌入 - 脱出为主，因而表现出优异的倍率性能，在 13 C 的倍率下可获得近 70% 的容量。而且该 MXene 电极在循环 2400 次后的容量保持率达 90%，具有优异的循环稳定性。此外，与抽滤成膜制备 MXene 电极不同，该工作中 MXene 电极的制备采用 MXene 粉末与导电剂、黏结剂混合而成，与商用电池电极的制备流程相同。

该工作所提出的路易斯酸熔盐法制备策略有望大大拓宽 MXene 前驱体 MAX 相的选择范围，而且所得 MXene 材料作为储能材料具有高容量、高倍率特性，将推动该材料在高能量密度、高功率密度电化学储能器件中的潜在应用。(本文发表于《科学通报》，2020, 65 (18) : 1794-1796)

《Science》研究快报： 路易斯熔盐刻蚀技术助力发现首个超导型 MXene 材料

RESEARCH

SURFACE CHEMISTRY

Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide MXenes

Vladislav Kamysbayev¹, Alexander S. Filatov¹, Huicheng Hu¹, Xue Rui², Francisco Lagunas², Di Wang¹, Robert F. Klie², Dmitri V. Talapin^{1,3*}

Versatile chemical transformations of surface functional groups in two-dimensional transition-metal carbides (MXenes) open up a previously unexplored design space for this broad class of functional materials. We introduce a general strategy to install and remove surface groups by performing substitution and elimination reactions in molten inorganic salts. Successful synthesis of MXenes with oxygen, imido, sulfur, chlorine, selenium, bromine, and tellurium surface terminations, as well as bare MXenes (no surface termination), was demonstrated. These MXenes show distinctive structural and electronic properties. For example, the surface groups control interatomic distances in the MXene lattice, and $Ti_{n+1}C_n$ ($n = 1, 2$) MXenes terminated with telluride (Te^{2-}) ligands show a giant ($>18\%$) in-plane lattice expansion compared with the unstrained titanium carbide lattice. The surface groups also control superconductivity of niobium carbide MXenes.

美国芝加哥大学 Dmitry Talapin 课题组利用以上路易斯酸熔盐策略开展了 MXene 表面卤素基团的置换反应，进一步合成了包括具有氧、酰亚胺、硫、氯、硒、溴、碲等表面官能团 MXene，也获得了无官能团的纯 MXenes。MXene 表面官能团能够显著调控 MXene 晶格内的原子间距，如 $Ti_{n+1}C_n$ 比未修饰的碳化钛晶格展现出巨大的面内晶格膨胀 (18%)；S 和 Se 表面官能团修饰的 Nb_2C 还被发现具有超导性质，引起了物理学界对于 MXene 材料的浓厚兴趣。以上研究充分体现出路易斯熔盐刻蚀法合成多功能 MXene 材料的巨大潜力，于 2020 年 8 月 21 日发表在《Science》期刊上 (Science, 2020, 369: 979–983)。

卤素基团 MXene

——表面化学赋予 MXene 丰富功能特性

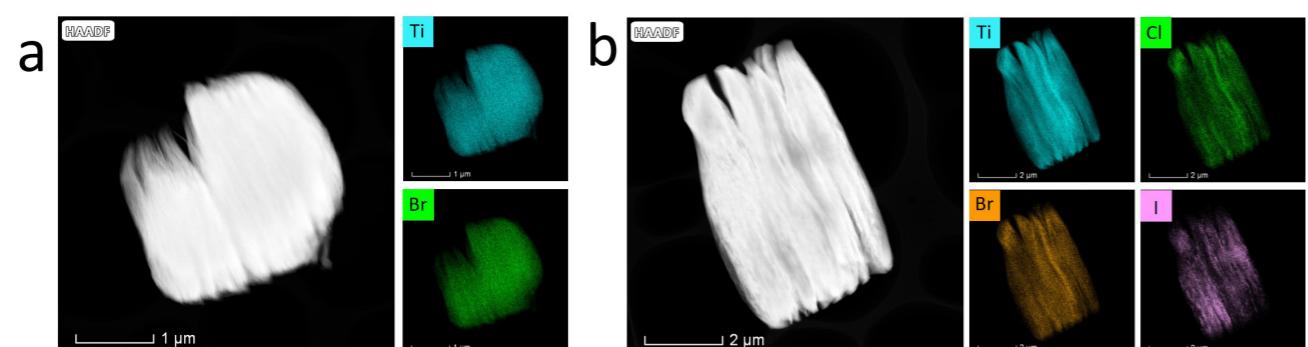
MXenes 独特的二维层状结构、可调谐的表面化学性质、亲水性以及优异的金属导电性使其在诸多领域具有广泛的应用前景。MXenes 通常通过选择性刻蚀 $M_{n+1}AX_n$ 相前驱体的 A 原子层制得, 其化学通式为 $M_{n+1}X_nT_x$ 。众多理论研究表明 MXene 表面基团 T_x 的类型、位置分布对其能带结构、电导率、磁性、热稳定性等物理化学特性都具有重要的影响。然而, 早期的 MXene 材料大多通过含氟刻蚀剂刻蚀 MAX 相得到, 因此基团类型局限于 -OH, -O, -F 这三种。尽管研究工作者们进行了诸多探索, 但是开发新型表面基团及其成分调控仍然属于实验上的难题。

2019 年, 宁波材料所先进能源材料工程实验室科研人员通过路易斯酸性的 $ZnCl_2$ 熔盐作为刻蚀剂, 成功刻蚀 Ti_3ZnC_2/Ti_2ZnC MAX 相中的 Zn 原子层, 得到了表面基团为 -Cl 的全新 MXene 材料 $Ti_3C_2Cl_2/Ti_2CCl_2$, 研究团队进一步发现该工艺是一种普适化的 MXene 合成方法, 在多

种 MAX 相和熔盐体系中都能生效。路易斯酸熔盐刻蚀的合成路线为无氟条件下制备 MXene 提供了新思路, 熔盐丰富成分构成也为开发新型 MXene 表面基团以及其成分调控提供了可能。

本研究中, 研究人员利用路易斯酸熔盐刻蚀的方法合成得到了多种具有新型卤素基团的 MXene 材料, 并实现了不同基团之间的组分调控。研究人员不仅得到了 Br、I 等具有新型卤素基团的 MXene, 还在此基础上通过调控熔盐组分, 得到了具有二元、三元混合基团 $ClBr$ 、 $ClBrI$ 等的 MXene 材料。

研究人员进一步将这些 MXene 材料组装成水系锌离子电池的正极, 揭示了表面基团类型对 MXene 电化学性能的影响。不同表面基团的 MXene 具有完全不同的 CV 曲线。利用传统 HF 酸刻蚀工艺得到的 $Ti_3C_2(OF)$ 和研究人员前期发现的 $Ti_3C_2Cl_2$ 均呈现典型的赝电容行

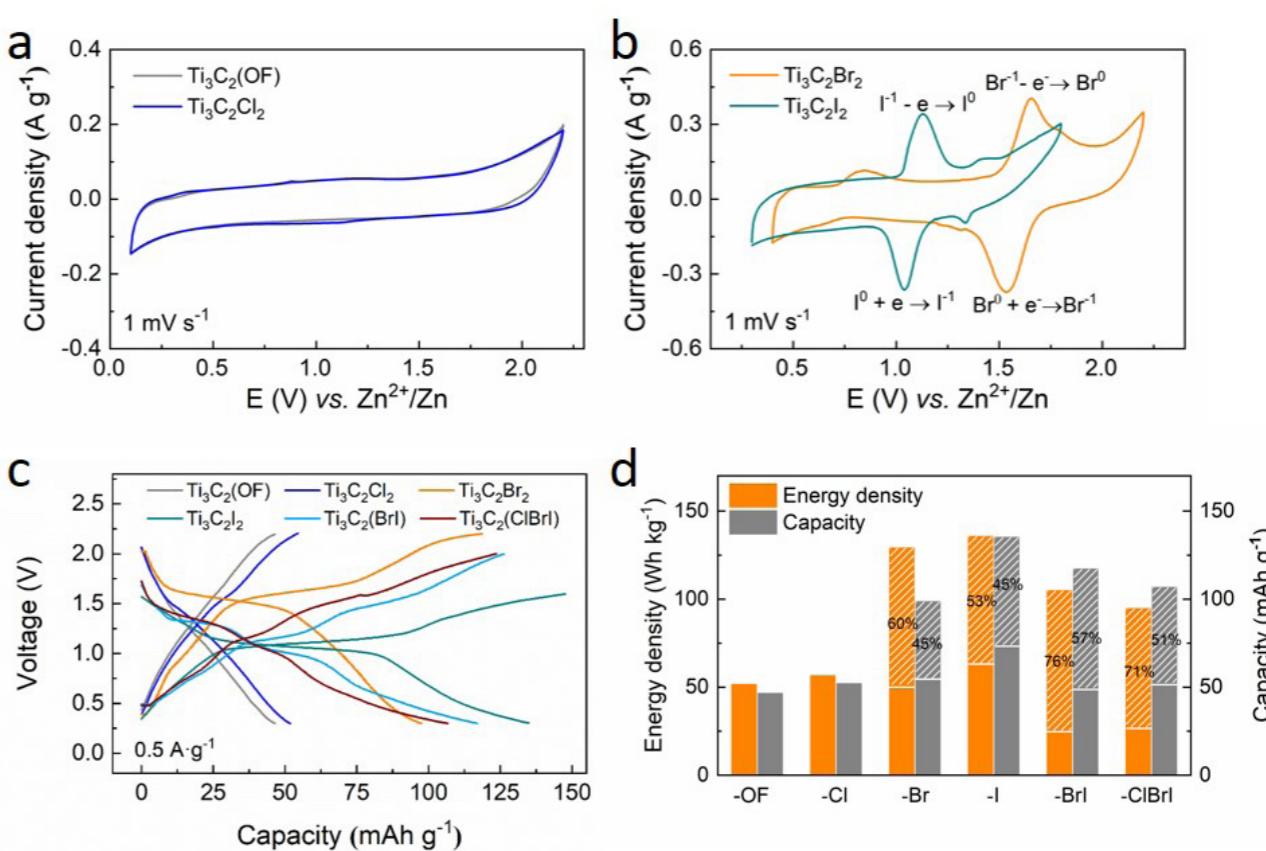


(a) 透射电镜图片及能谱分析显示 $Ti_3C_2Br_2$ 的元素分布; (b) 透射电镜图片及能谱分析显示 $Ti_3C_2(ClBrI)$ 的元素分布

为, 其 CV 曲线中未观察到氧化还原峰, 其平坦宽泛的 CV 曲线主要来自于充放电过程中离子的快速嵌入/脱嵌, 而 MXene 自身成分并没有参与电池系统能量转化所需要的氧化还原反应。对比之下, $Ti_3C_2Br_2$ 和 $Ti_3C_2I_2$ 的 CV 曲线中则观察到明显且尖锐的氧化还原峰, $Ti_3C_2Br_2$ 在 1.55/1.65 V (vs Zn/Zn^{2+}) 处的氧化还原峰对应 Br^{1-}/Br^0 的可逆转化, $Ti_3C_2I_2$ 在 1.05/1.15 V (vs Zn/Zn^{2+}) 处的氧化还原峰对应 I^{1-}/I^0 的可逆转换。具有混合基团的 MXene $Ti_3C_2(BrI)$ 和 $Ti_3C_2(ClBrI)$ 则具有两对氧化还原峰, 其 1.33/1.45 V 和 1.05/1.15 V (vs Zn/Zn^{2+}) 处的氧化还原峰分别对应 Br^{1-}/Br^0 和 I^{1-}/I^0 的可逆转化。值得注意的是,

即使 $Ti_3C_2(ClBrI)$ 中包含 -Cl 基团, 其 CV 曲线中也未观察到 Cl^{1-}/Cl^0 的氧化还原峰, 说明在本体系中 Cl 元素并不具有电化学活性。

研究人员进一步通过测试恒电流充放电曲线 (GCD) 也验证了表面基团对 MXene 的电化学行为的影响。 $Ti_3C_2(OF)$ 和 $Ti_3C_2Cl_2$ 的 GCD 曲线都接近于直线, 没有充放电平台。当电流密度为 $0.5 A \cdot g^{-1}$ 时, $Ti_3C_2(OF)$ 和 $Ti_3C_2Cl_2$ 的放电容量分别为 $46.5 mAh \cdot g^{-1}$ 和 $51.7 mAh \cdot g^{-1}$ 。 $Ti_3C_2Br_2$ 和 $Ti_3C_2I_2$ 在电压分别约为 1.6 V 和 1.1 V 时显示出明显且平坦的充放电平台, 其容量分别为 97.6 和 $135 mAh \cdot g^{-1}$ 。 $Ti_3C_2(BrI)$ 和 $Ti_3C_2(ClBrI)$ 则都具有



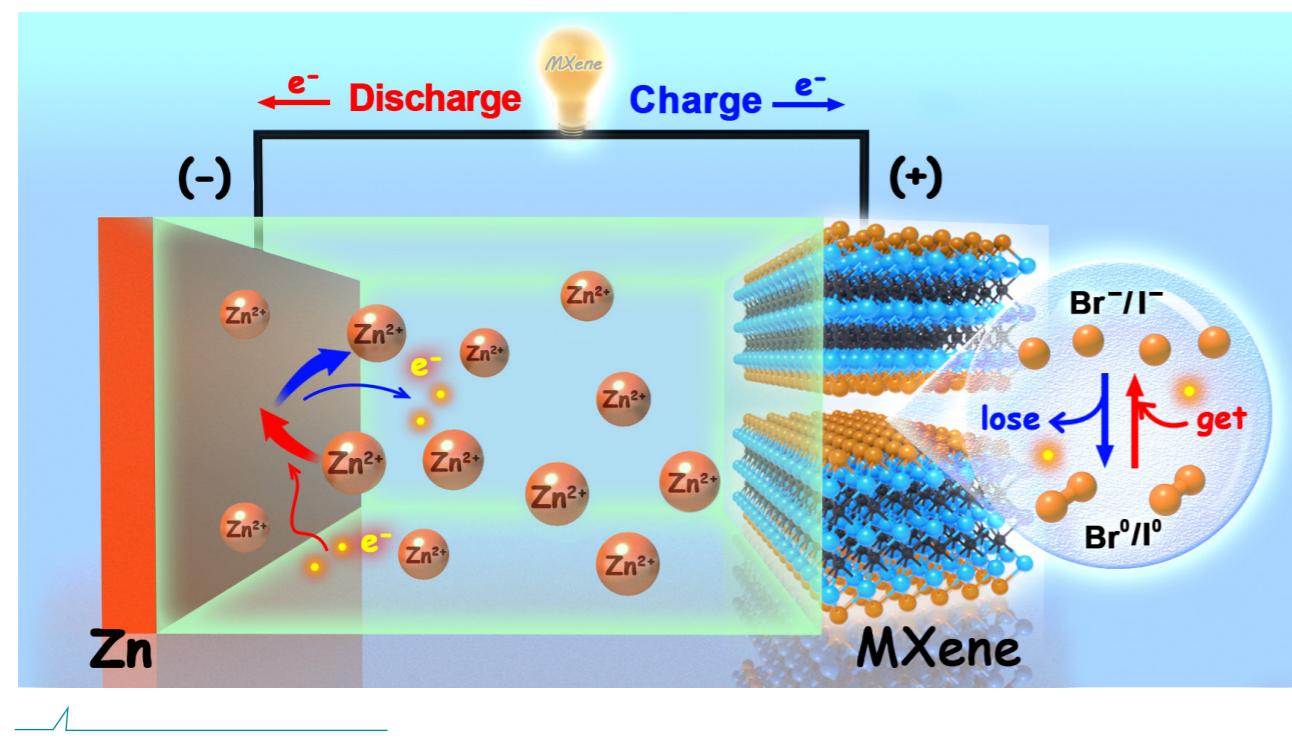
(a-b) 具有不同表面基团 Ti_3C_2 MXene 的伏安循环曲线; (c) 具有不同表面基团 Ti_3C_2 MXene 的恒电流充放电曲线; (d) 具有不同表面基团 Ti_3C_2 MXene 的容量和能量密度对比

两个放电平台，分别位于 1.4V 和 1.1V，其对应的容量为 $117.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $106.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。研究人员进一步总结了不同基团的容量和能量密度对比，可以清楚的看出，含有 -Br 或 -I 基团的 Ti_3C_2 MXene 的容量和能量密度都接近 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OF})$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 的两倍，而额外贡献主要来源于 -Br 和 -I 基团所引起的放电平台。

此外， $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{I}_2$ 也表现出出色的倍率性能。当电流密度为 $0.25 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时， $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{I}_2$ 的放电容量分别为 $181 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，而即使电流密度增加到 $15 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的超高值， $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{I}_2$ 的容量仍可分别保持 45% 和 56%。 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{I}_2$ 也表现出良好的循环稳定性， $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{I}_2$ 可以分别稳定循环 700 和 1000 次后，其容量衰减值才达到了 20%。

研究人员进一步选取 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Br}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{I}_2$ 作为代表研究

了具有卤素基团 MXene 的能量转换机理，通过拉曼光谱和 X 射线光电子能谱分析研究了 MXene 电极在不同充放电状态下电极的结构和价态变化。以上分析表明，在充电过程中，处于负价态的 Br^-/I^- 离子失去电子被氧化为零价态。而在放电过程，上述反应沿相反的方向进行。在以上过程中，Br 和 I 元素的氧化还原反应被限制在 Ti_3C_2 层间，这有效地避免了卤素离子的损失并确保了循环稳定性。而对 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OF})$ 来说，上述转化反应是不可逆的，这是因为表面基团 -O，-F 和 -Cl 处于零价态时都以气态形式存在，会快速从体系中逸出而难以被限制在 Ti_3C_2 层间。正是由于不同基团在充放电过程中的状态变化，MXene 表现出完全不同的电化学行为。本研究既表明路易斯酸熔盐刻蚀是 MXene 表面化学调控的有效手段，同时也表明了表面化学对 MXene 性能调控的巨大空间。



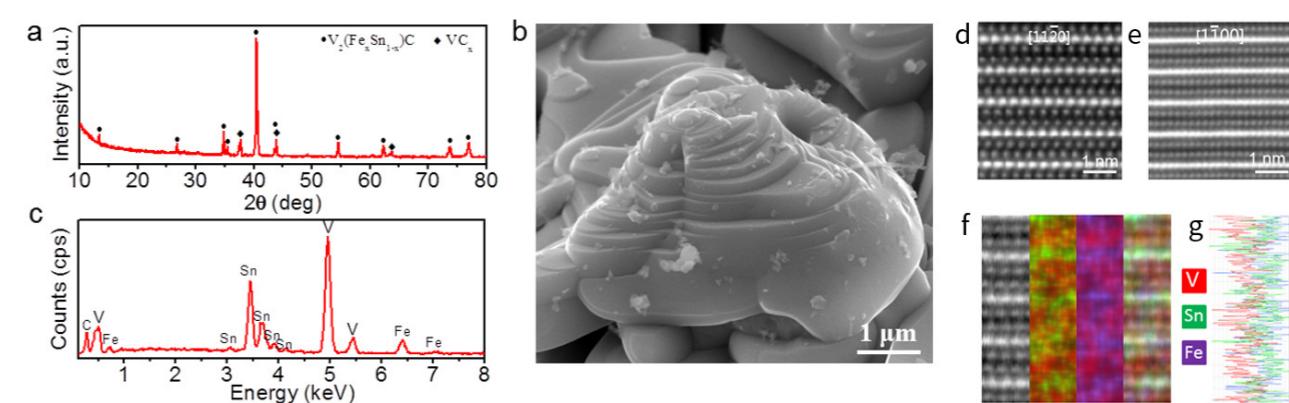
磁性 MAX 相：二维单原子层内的磁性原子

在日常生活中，金属材料一般具有良好的导热与导电性能，并在常温下易弯折、可切削、抗冲击、易加工；而陶瓷材料则往往具备高硬度、高弹性模量、抗变形、耐高温，并具有出色的抗氧化性和抗腐蚀性能。MAX 相陶瓷材料就同时具备了金属和陶瓷这些独特的性质，在诸如航空航天上的高温润滑材料、核电站中的事故容错高安全材料、高温电接触材料等领域，都得到了广泛应用。科学家们通过类似“搭积木”的方式，从元素周期表中选取 M、A、X 三种“元素积木”，然后按照“M-X-M-A-M-X-M-A”的次序不断重复堆垛起来，就组装成了 MAX 相晶体结构。

然而，并不是所有的元素积木都能顺利地搭建成 MAX 相晶体结构，比如 Cu 和 Zn 两种元素，之前从来没有成功地放入 MAX 相中。前期，中科院宁波材料技术与工程研究所先进能源材料工程实验室科研人员先选择合适的元素积木按照“M-X-M-A-M-X-M-A”的次序搭

出一个 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ 。然后，将 Cu 和 Zn 这两种元素积木替换其中的 A 元素积木，这样就获得了全新的 $\text{M}_{n+1}\text{ZnX}_n$ 和 $\text{M}_{n+1}\text{CuX}_n$ 晶体材料 (*Journal of the American Chemical Society*, 2019:141(11); *ACS Nano*, 2019: 13(8); *Mater. Res. Lett.*, 2019, 7(12))。

此前的研究普遍认为具有 3d 电子的 Fe、Co、Ni 和 Mn 等后过渡金属元素应存在于 MAX 相材料的 M 原子晶格位，合成出磁性元素占据 MAX 相中二维单原子层 A 位被认为存在极大的挑战。层状磁性材料由于其独特的结构以及在自旋电子学领域的潜在应用而备受关注，如在磁性层状材料中发现的巨磁阻效应彻底改变了数据存储和磁记录，目前研究人员致力于发现更多的新型磁性材料以满足材料在不同服役环境中的应用。因此，如在 MAX 相中 A 位引入磁性元素，借助其独特的纳米层状结构、高稳定性和可调的各向异性特点，有望实现其在原子级自旋电子



X 射线衍射技术揭示出材料具有典型的 MAX 相晶体结构，与扫描电子显微镜展示的纳米层状独特结构保持一致。扫描透射电子显微图片的原子衬度和能谱分析清晰表明 Fe 原子分布于 MAX 相晶体结构中的 A 位

器件的应用。

中科院宁波材料所先进能源材料工程实验室通过这样搭乐高的方式，成功地将磁性元素积木 (Fe/Co/Ni/Mn) 和 Sn 元素积木，一起按照 M-X-M-A-M-X-M-A 的顺序堆垛起来，成功将磁性元素 Fe/Co/Ni/Mn 引入 MAX 相 A 位。理论分析表明，V₂SnC 是 V-Sn-C 系统中唯一热力学稳定的三元层状 MAX 相，可以与 Sn 金属和碳化钒处于相平衡状态。在添加磁性元素的情况下，V₂(A_xSn_{1-x})C 相可以与 VC_{1-x} 和 A_xSn_y 合金相处于相平衡状态，即 VC_{1-x} 和中间液态 A_xSn_y 转变为 V₂(A_xSn_y)C。相比三元 V-Sn-C 体系，Fe 等磁性元素对 Sn 具有更高的化学亲和力，因此优先于 V 金属结合形成 Fe-Sn 合金，这将有利于 VC_{1-x} 相在低温下成核并抑制 V-Sn 合金竞争相的生成。液态 A_xSn_y 合金和 VC_{1-x} 纳米晶进一步通过包晶反应最终生成 V₂(A_xSn_y)C 相。研究团队通过扫描电子显微镜 Z 衬度成像技术以及原子分辨的能谱分析技术进一步证实了所有

的磁性元素均分布于 A 位单原子层内，M 位仅为单一元素钒。A 位引入具有外层 d 电子的磁性元素将对 MAX 相材料的功能拓展提供极大的想象空间。

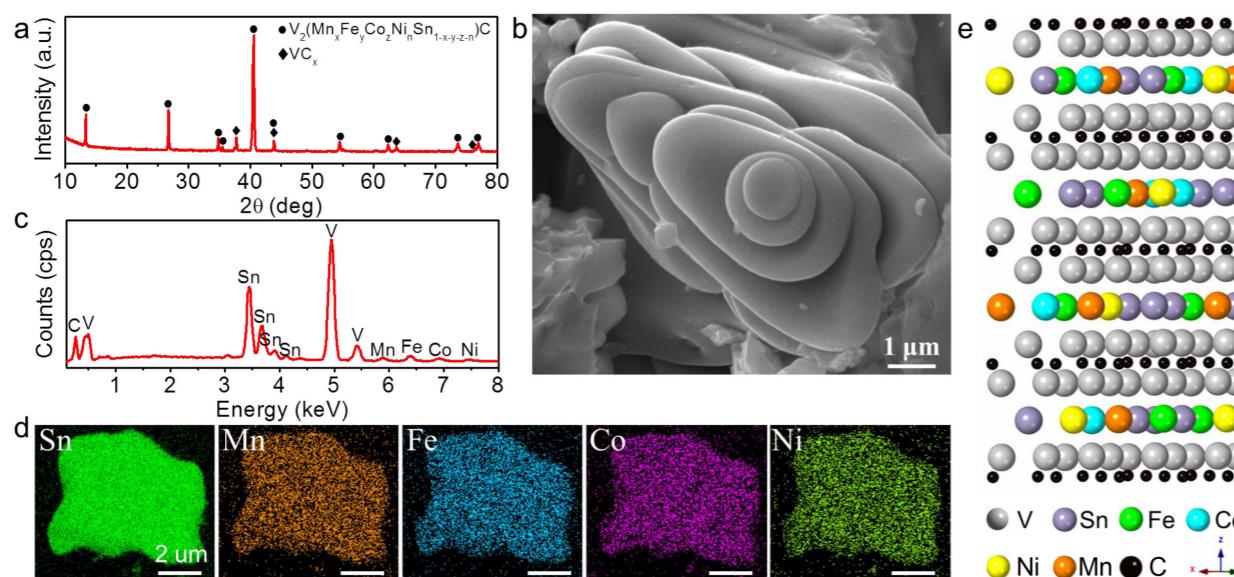
Co、Ni、Mn 等具有磁性的元素与 Fe 具有相似的原子半径和电负性，因此这些元素能够以任意比例或任意组合与 Sn 金属原子同时进入 A 位晶格中。实验研究也表明，除了可以合成 V₂(A_xSn_{1-x})C (A=Fe, Co, Ni 或 Mn) 四种 A 位含单一磁性元素的 MAX 相之外，还可以通过排列组合同时引入二元 / 三元 / 四元磁性元素 (A=FeCo, FeNi, FeMn, CoNi, CoMn, NiMn, FeCoNi, FeCoMn, FeNiMn, CoNiMn 或 FeCoNiMn)，顺利合成出 15 种全新纳米层状磁性 MAX 相材料。多组元磁性元素的同时引入，成功合成出单原子层 A 位高熵的 MAX 相材料。A 位磁性元素高熵态的发现说明 MAX 相具有很好的包容性，也具备了多组元调控的潜力，这对于 MAX 相材料的 M-A 化学键调控、晶格缺陷形成能、A 位元素

剥离化学和 c 原子平面位错滑移等微观机制都将造成深刻影响。

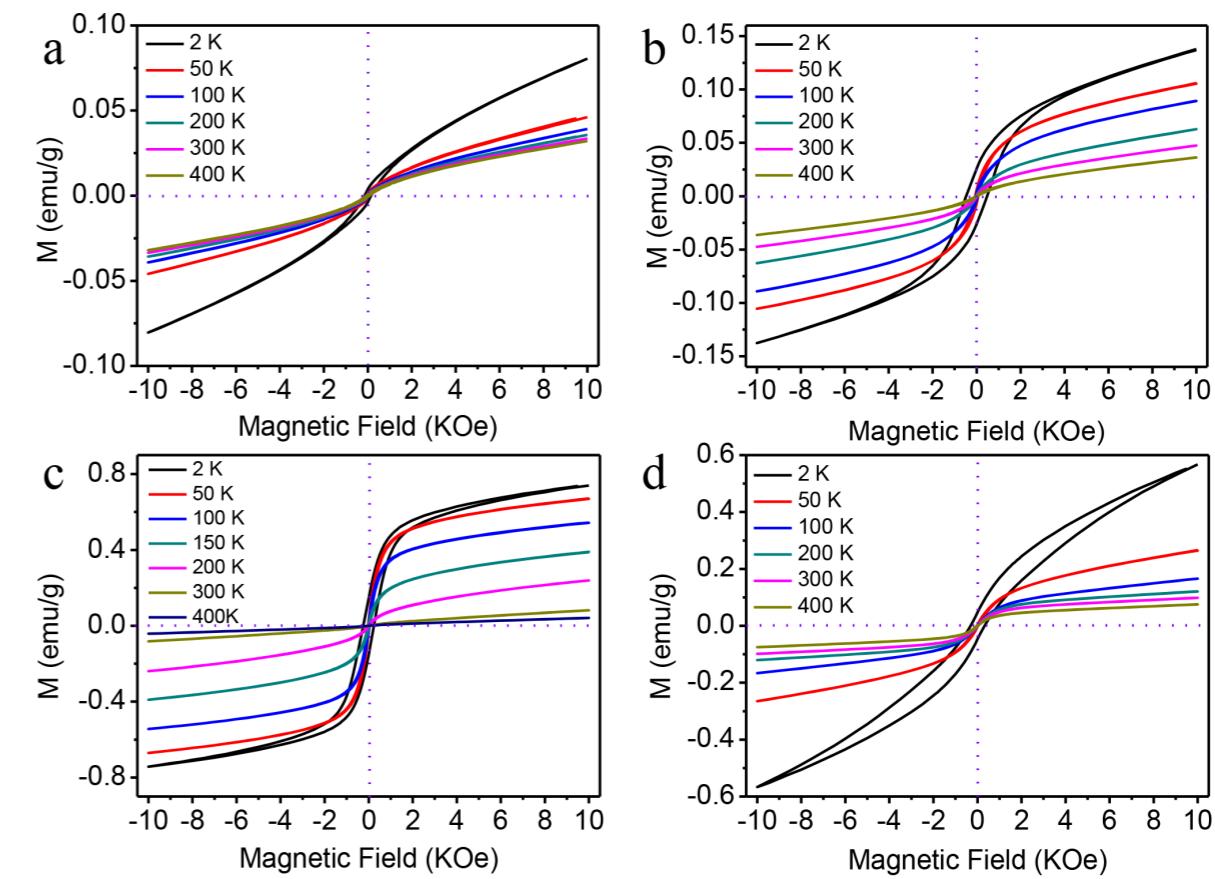
此外，研究团队还对新合成的 MAX 相开展了初步磁性研究，结果表明 MAX 相在低温下均表现具有“S 形”特征磁滞回线，且其饱和磁化强度 (Ms) 随着温度的升高而逐渐降低，表明 V₂(A_xSn_{1-x})C MAX 相材料是一种典型的软磁材料。有趣的是，V₂(A_xSn_{1-x})C MAX 相的磁性表现出对各种元素组合的强烈依赖性。因此，可以通过调控 A 位的磁性元素的组分和含量来调控磁性。以上初步结果显示 MAX 相能起到很好的单层原子结构模板作用，并有望通过增强 A 位原子的层间电子耦合进一步提高 MAX 相

的磁性和居里温度，实现在功能器件上的应用。

以上工作发表在国际著名期刊 *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* (《美国科学院院刊》) (PNAS, 2020 117(2): 820-825)，并授权中国发明专利 1 项 (ZL201810930369.0)。本项研究的微结构表征和材料计算分别得到瑞典林雪萍大学 Jun Lu 博士和美国宾夕法尼亚大学 Joseph S. Francisco 教授等通力合作，并受到宁波市顶尖人才计划 (先进能源材料交叉创新团队)、中科院 PIFI 国际合作项目和国家自然科学基金的资助。



V₂(Sn,A)C (A=Fe, Co, Ni, Mn) MAX 相: a、XRD 图; b、SEM 图; c、EDS 图; d、元素面分布图; e、模拟的晶格原子分布图



磁性 V₂(Sn,A)C MAX 相在 -10~10 KOe 范围内的磁滞回线图: a、A=Fe; b、A=FeCo; c、A=FeCoNi; d、A=FeCoNiMn

结构映射：MAX 相新材料探索

材料的结构与性能之间存在着密切关联；因此，针对结构的分析与研究贯穿了材料科学发展的整个历程，并将继续在材料学研究中占据重要的位置。同时，对于材料结构信息的获取与确定也是进一步对各类材料进行性能理解及建模分析的先决条件和关键步骤。

现如今，材料的结构可以通过三类策略进行确定：1) 实验表征：该方法始于冯劳厄及布拉格等人的早期工作，至今仍为确定材料结构的核心策略；然而，即便引入了高通量与自动化的手段，此方法依然具有耗时与测试昂贵等不足。2) 计算建模：随着高速计算机的发展，以及将多体相互作用进行简化的单电子势计算方法的发明，使通过量子力学原理来计算和预测材料结构成为可能。然而，该策略目前依然存在着一些困难，具体包括：i) 虽然人们对化合物中存在的原子间相互作用已经有了充分的认识，但是对固体整体能量的计算依然非常困难。这是因为单原子的能级处于 10^6 eV 级别，而结合能仅处于 $1 \sim 10$ eV 每原子的范围内，由此人们必须具有 0.000001 或更高的计算精度才可以对此作出精确的估算；ii) 另外，固体中原子、离子和电子的数目极大，则进一步加大了此类计算的难度，从而使该方法在预测精确度上低于实验的观测。

3) 结构映射：该策略基于已有的材料结构数据，结合化学组元的相关参数，对新组分的可能结构进行归类与预测，并在此基础上总结出形成特定结构的一些规律和模式。该方法按照坐标所标定的物理参数对结构数据进行分类，将数据库中的大量结构按照映射图中的不同区域

进行划分，并以此预测新组分的可能结构类型，提供寻找所需材料结构的初始导向。从材料信息学的观点来看，结构映射则是一种对晶体结构进行聚类分析的方法。

MAX 相材料由于其兼具金属与陶瓷特性而备受人们的广泛关注；迄今为止，已成功制备的 MAX 相将近 130 多种，而新型 MAX 相仍然被不断的发现与报道。为进一步加快该类材料的发现，可通过构建包含所有 MAX 相材料信息的数据库，并在此基础上提取能够判断 MAX 相可形成能力的有效判据。研究人员通过构建二维结构映射图，旨在划定提取 MAX 相可形成的特征域，并从微观理论中获得理解与解释；进而为搜寻新型的 MAX 相提供理论指导 [Materialia, 2020, 12, 100810]。

所谓影响化合物结构稳定性的因素，具体是指组成该化合物的化学元素所具备的性质特征。在微观层面上，影响结构稳定性的因素至少包含四个方面：1) 尺寸因素，2) 电子浓度因素，3) 电化学因素（电负性），以及 4) 价电子轨道的角动量特征。原则上，同源化合物的结构分类必须同时考虑上述因素；然而，这将使得通过构建二维映射图实现结构的分类成为挑战。而当针对 MAX 相时，由于成键种类的多样性，这种情况将变得更为复杂。

在本工作中，我们通过确定形成 MAX 相的两个最重要参数，通过构建二维结构映射图获取了控制 MAX 相形成能力的主导因素，从而量化可应用于指导未来实验开发新型 MAX 相的关键设计变量。

基于目前 80 种已实验成功制备的三元 MAX 相，以

及 92 种第一性原理计算无法稳定存在的三元 MAX 相，本工作所确定的“化合物电子浓度（方程 1）”与“M 位与 A 位原子半径百分比（尺寸因素）（方程 2）”这对特征量能够很好的将传统 MAX 相的可形成 / 不可形成区域进行划分。

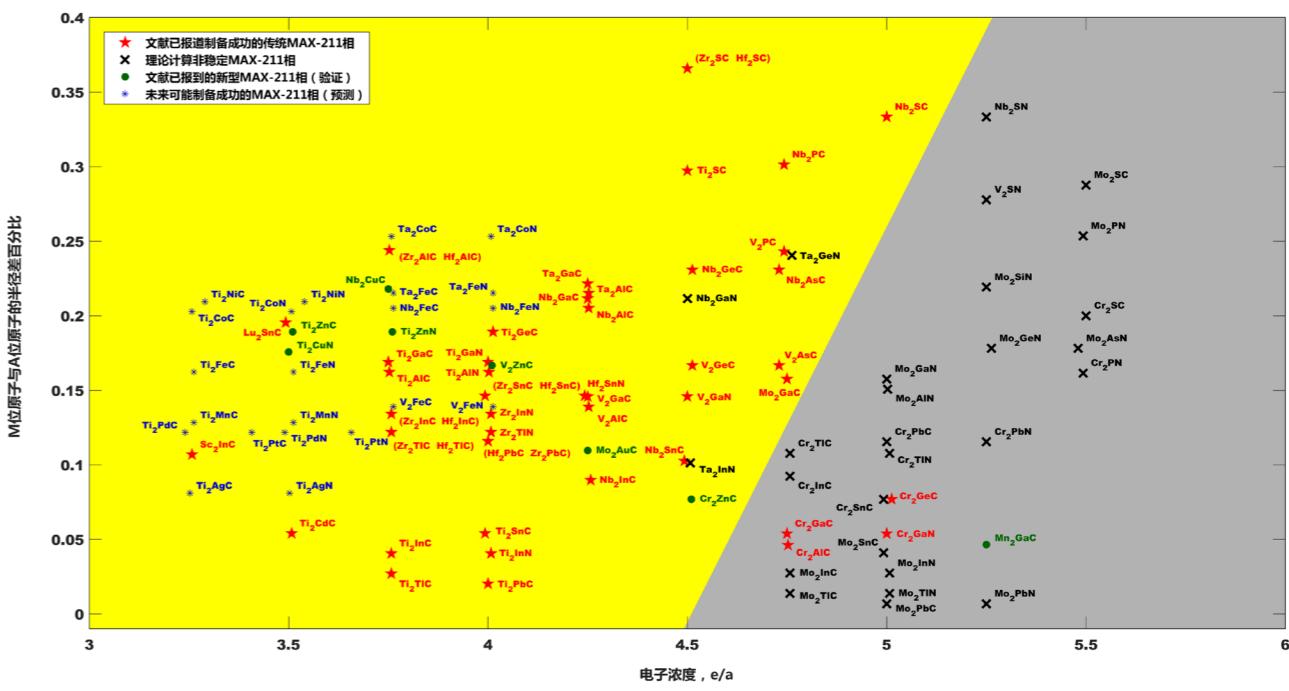
$$\text{电子浓度表达式: } \frac{N_M * M_{ve} + N_A * A_{ie} + N_X * X_{ve}}{N_M + N_A + N_X}$$

$$\text{尺寸表达式: } \frac{|R_M - R_A|}{R_M}$$

其中， N_M 、 N_A 和 N_X 分别为化学式中 M、A、X 位上

元素的原子个数； M_{ve} 为 M 位上元素的价电子个数； A_{ie} 为 A 位上元素的巡游电子个数； X_{ve} 为 X 位上元素的价电子个数； R_M 和 R_A 分别为 M 位原子和 A 位原子的半径。当使用方程 1 与方程 2 所描述的特征量作为 X 与 Y 轴坐标时，所绘制的结构映射图中“可形成 MAX 相”与“不可形成 MAX 相”区域出现了明显的分界。

运用上述所构建的结构映射图，研究人员进一步预测了未来应该能够被成功制备的新型 MAX 相，以上工作发表在：Materialia, 2020, 12, 100810。



选取特征量为电子浓度和尺寸因素所绘制的结构映射图

新颖材料制备及应用研究研讨会介绍

新颖材料制备及应用研究研讨会是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主办的系列专业性学术论坛。该会议每年4月1日在举行，现已成功举办3届。

第三次会议的主题是“层状材料结构化学与功能探索”。会议邀请到中国科学院院士柴之芳先生作为学术指导，有来自国内外40余家科研院所70余位专家学者参会。来自中科院金属所的王晓辉研究员作了题为“MAX相与迈科烯（MXene）研究”的综述性报告。MXene材料的发现者、来自美国杜兰大学的Michael Naguib博士



2017年第一届会议合影



2018年第二届会议合影



2019年第三届会议合影

国际二维过渡金属碳化物学术研讨会介绍

详细介绍了MXene的发展历程和潜在应用。瑞典林雪平大学吕军教授则从MAX相固溶体结构研究的角度，介绍了MAX相家族拓展的情况。宁波材料所黄庆研究员详细介绍了MAX相作为先进能源高安全结构材料的研究工作，以及团队在探索A位为副族元素的新型MAX相材料方面的最新成果。

本系列学术会议受到了参会专家学者的高度评价和肯定，也得到了《无机材料学报》编辑部的支持，有助于促进我国在新颖材料合成及应用方面研究水平的提升。



二维过渡金属碳化物国际会议（International Conference on MXenes）由美国德雷塞尔大学的Yury Gogotsi教授倡议发起，是MXenes研究领域最具影响力的学术会议。第一届和第二届国际会议分别于2018年和2019年在吉林大学和北京化工大学成功召开，第三屆国际会议由中国科学院宁波材料技术与工程研究所主办，宁波德泰中研信息科技有限公司协办。

本次会议由中国科学院院士柴之芳担任学术委员会主席，中国科学院院士成会明、中国科学院院士陈仙辉、美国艺术与科学院院士Yury Gogotsi，瑞典科学院院士Michel Barsoum做大会主旨报告，并邀请中国、美国、日本、韩国、新加坡、沙特、巴基斯坦、瑞典、瑞士、英国、法国、土耳其、澳大利亚、中国香港、中国澳门等20多个国家和地区的150余名专家做专题报告。

本次大会设立了合成与表征、储能与能量转换、光学与电子器件、催化与环境和理论计算模拟等5个分会场，通过专题报告、墙报展示、专题学术讨论会和青年学生论坛等形式就MXenes的结构设计、合成机理、理论研究，以及在储能、催化、环境、光学、电子器件（5G）、生物医学等领域的研究开展交流和深入探讨，为MXenes材料的发展和应用建言献策。

2020年恰逢MXene材料发现十周年，为了纪念和庆祝十年前这个“偶然”的发现，本次会议也将推出由多位科学家提炼出的“MXene未来十年科学前沿挑战问题（2020-2030）”。中科院宁波材料所期待有更多的领域的科学家能够加入到这些前沿科学问题的讨论中来，为MXene材料的未来发展创造更广阔的空间。