

MAX 相陶瓷的结构、制备及物理性能研究

田 莉^{1,2}, 付 超², 李月明³, 范晓星¹, 王恩哥^{1,2}, 赵国瑞^{2,4*}

¹ 辽宁大学, 沈阳 110036

² 松山湖材料实验室, 东莞 523808

³ 东莞理工学院, 东莞 523808

⁴ 中国科学院物理研究所, 北京 100190

摘要: MAX 相陶瓷因具有独特的 MX 片层与 A 片层交替堆叠的晶体结构, 使其兼具金属和陶瓷的优良特性, 如良好的导热导电性、可加工性, 同时具有良好的抗氧化性、耐腐蚀性以及耐摩擦磨损等性能, 具有非常广泛的应用前景。本文首先介绍了 MAX 相陶瓷材料的种类与晶体结构, 并简述了近几年新发现的 MAX 相陶瓷材料以及制备手段的发展动态。之后从 MAX 相物理性能的角度出发, 重点综述了几种典型 MAX 相陶瓷材料的弹性性能、电学性能、热学性能、磁性能以及抗辐照性能的研究进展。此外, 进一步介绍了 MAX 相的二维衍生物 MXene 的衍生过程、超导性以及其在电化学储能、催化领域的研究进展。最后, 本文从探索 MAX 相材料新结构的多样性、MAX 相物理性能及相关理论计算、MXene 二维材料以及相应的制备、表征和应用等方面, 展望了 MAX 相陶瓷材料的潜在研究方向及应用前景, 为 MAX 相和 MXene 材料的深入研究提供了新的思路。

关键词: MAX 相; MXenes; 三元层状陶瓷; 合成; 物理性能

中图分类号: O469 **文献标识码:** A

DOI: 10.13725/j.cnki.pip.2021.01.002

目 录

I. 前言	39	3. 超导性	54
II. MAX 相种类与结构特征	40	F. 抗辐照损伤性能	54
A. 传统 MAX 相的结构特征	40	V. MAX 相的二维衍生物 — MXene	55
B. 新结构 MAX 相	42	VI. 总结与展望	57
C. 固溶体型 MAX 相	43	致 谢	57
III. MAX 相的制备	45	参考文献	57
A. MAX 相粉体与块体的制备	45		
B. MAX 相薄膜材料的制备	46		
C. MAX 相多孔结构的制备	47		
IV. MAX 相的物理性能	47		
A. 弹性性能	47		
B. 热学性能	49		
1. 导热系数	49		
2. 热容及热膨胀	50		
C. 磁性能	50		
D. 电磁屏蔽性能	51		
E. 电学性能	52		
1. 电阻率	52		
2. 霍尔系数和 Seebeck 系数	53		

Received date: 2020-12-3

*E-mail: grzhaol1s@alum.imr.ac.cn

I. 前言

1967 年奥地利维也纳大学 Nowotny 课题组首次合成 Ti_3SiC_2 ^[1,2], 随后报道了一系列具有密排六方结构的碳化物, 如 Ti_2GaC 、 V_2AlC 、 Nb_2InC 、 Cr_2AlC 、 V_2AlC 以及 Ti_3GeC_2 等, 并将这类化合物命名为“H-相”^[3], 但由于当时受制备环境的限制, 此类材料并未引起广泛关注。1996 年, 美国 Drexel 大学的 Barsoum 课题组通过热压合成了纯度较高的 Ti_3SiC_2 ^[4], 对其力学性能以及电学性能等进行了研究, 揭示了这类材料的优异性能。2000 年, Barsoum 等人发表了一篇对此类材料的总结综述, 首次将此类材料定义为 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ 相 (简称 MAX 相)^[5], 并对这

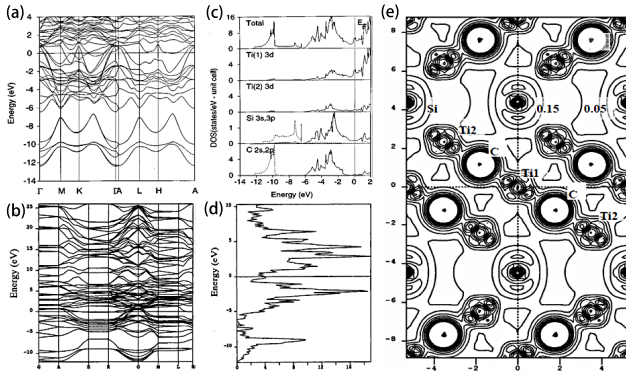


图 3. (a)、(b)FLMTO 法计算得到的 Ti_3SiC_2 能带结构和总的态密度图^[50], (c)、(d)LCAO 法计算得到的 Ti_3SiC_2 能带结构和总的态密度图^[51], (e) Ti_3SiC_2 沿 (110) 面上的电荷密度分布^[52]

沿 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的选区电子衍射图谱 (SAEDP) 以及二次电子图像 (SEM), 可以清晰的看出 MAX 相层状结构的特征。

MAX 相陶瓷独特的晶体结构来源于它们独特的电子结构和化学键特征。MAX 相许多优异的性能可以从电子结构的角度得到解释。1998 年 Medvedeva^[50] 等人应用全势线性 Muffin-Tin 轨道法 (FLMTO) 计算出了 Ti_3SiC_2 的能带结构及其电荷密度分布。2000 年周延春等人^[51] 又基于密度泛函基础上的第一原理计算的赝势法 (Pseudopotential Method) 和线性原子轨道法 (LCAO) 同样计算出 Ti_3SiC_2 的能带结构和总的态密度, 并得出 Ti_3SiC_2 的电学性质以 $\text{Ti}3d$ 、 $\text{Si}3p$ 和 $\text{C}2p$ 态为主、电导率具有金属性和各向异性、化合物中存在较强的 $p-d$ 杂化, 且 $p-d$ 键通常使结构稳定等结论。图 3 是利用不同方法计算得到的 Ti_3SiC_2 的能带结构和总的态密度, 其结果高度一致。从能带结构图 (图 3(a)、(c)) 中可以看出, Ti_3SiC_2 的化学键是各向异性的, 金属键、共价键和离子键三种价键共存于 Ti_3SiC_2 中。这种能带结构的各向异性导致了 Ti_3SiC_2 的性质具有各向异性, 价带和导带在费米面附近交叠, 没有带隙, 表现出金属能带结构的特点, 所以 Ti_3SiC_2 具有较强的金属导电性。 Ti_3SiC_2 的总态密度在费米面处为 4.27 states/(eV-unitcell) (如图 3(b)(d) 所示), 进一步证实了它的金属导电性。

图 3(e)^[52] 是 Ti_3SiC_2 沿 (110) 面上的电荷密度分布, 从图中可以看出, Ti 原子和 C 原子以强的共价键结合形成 Ti-C-Ti-C-Ti 链, 从而使得 Ti_3SiC_2 具有较高的强度和弹性模量; 而 Ti-C-Ti-C-Ti 链与 Si 原子之间以较弱的共价键结合, 使该材料容易产生沿 [0001]

表 1. 目前发现的 MAX 相以及其对应的密度和晶格常数 [23-41, 43? -46]

No.	Com-pounds	Density D, (g·cm ³)	Lattice parameters (Å)	
			a	c
211 Phases				
1	Ti ₂ AlC	4.11	3.051	13.637
2	Ti ₂ AlN	4.31	2.989	13.614
3	Ti ₂ SiC	4.35	3.052	12.873
4	Ti ₂ PC	4.56	3.191	11.457
5	Ti ₂ SC	4.62	3.216	11.22
6	Ti ₂ GaC	5.53	3.07	13.52
7	Ti ₂ GaN	5.75	3.00	13.3
8	Ti ₂ GeC	5.30	3.07	12.93
9	Ti ₂ AsC	5.71	3.209	11.925
10	Ti ₂ CdC	9.71	3.1	14.41
11	Ti ₂ InC	6.30	3.134	14.077
12	Ti ₂ InN	6.54	3.07	13.97
13	Ti ₂ SnC	6.10	3.163	13.679
14	Ti ₂ TlC	8.63	3.15	13.98
15	Ti ₂ PbC	8.55	3.20	13.81
16	Ti ₂ ZnC	—	—	—
17	Ti ₂ ZnN	—	—	—
18	V ₂ AlC	4.07	3.1	13.83
19	V ₂ SiC	5.20	2.955	11.983
20	V ₂ PC	5.38	3.077	10.91
21	V ₂ GaC	6.39	2.93	12.84
22	V ₂ GaN	5.94	3.00	13.3
23	V ₂ GeC	6.49	3.00	12.25
24	V ₂ AsC	6.63	3.11	11.3
25	V ₂ ZnC	—	—	—
26	Cr ₂ AlC	5.21	2.863	12.814
27	Cr ₂ GaC	6.81	2.88	12.61
28	Cr ₂ GaN	6.82	2.875	12.77
29	Cr ₂ GeC	6.88	2.95	12.08
30	Zr ₂ AlC	5.78	3.2104	14.25
31	Zr ₂ AlN	5.83	3.2155	14.21
32	Zr ₂ SC	6.20	3.40	12.13
33	Zr ₂ InC	7.1	3.34	14.91
34	Zr ₂ InN	7.53	3.27	14.83
35	Zr ₂ SnC	6.9	3.3576	14.57
36	Zr ₂ TlC	9.17	3.36	14.78
37	Zr ₂ TiN	9.60	3.3	14.71
38	Zr ₂ PbC	8.2	3.38	14.66
39	Nb ₂ AlC	6.50	3.10	13.8
40	Nb ₂ PC	7.09	3.28	11.5
41	Nb ₂ SC _{0.4}	7.01	3.27	11.4
42	Nb ₂ SC _x	—	—	—
43	Nb ₂ GaC	7.73	3.13	13.56
44	Nb ₂ InC	8.3	3.17	14.37
45	Nb ₂ SnC	8.3	3.214	13.802
46	Nb ₂ AsC	8.025	3.31	11.9
47	Mo ₂ GaC	8.79	3.01	13.18
48	Mo ₂ AuC	—	—	—
49	Hf ₂ AlC	10.23	3.2121	14.3830
50	Hf ₂ AlN	10.92	3.1380	14.1872
51	Hf ₂ SC	11.36	3.36	11.99
52	Hf ₂ InC	11.24	3.309	14.723
53	Hf ₂ SnC	11.2	3.320	14.388
54	Hf ₂ SnN	7.72	3.31	14.3

方向的变形, 从而表现出一定的显微塑性^[33]。

除了 Ti_3SiC_2 外, MAX 相中其他相的电子结构的

表 I. 目前发现的 MAX 相以及其对应的密度和晶格常数 [23–41, 43?–46] (续)

No.	Com- pounds	Density D, (g·cm ³)	Lattice parameters (Å)	
			a	c
211 Phases				
55	Hf ₂ TiC	13.65	3.32	14.62
56	Hf ₂ PbC	11.5	3.55	14.46
57	Ta ₂ AlC	11.46	3.079	13.860
58	Ta ₂ GaC	13.05	3.10	13.57
59	Sc ₂ AlC	2.99	3.280	15.373
60	Sc ₂ GaC	3.93	3.253	15.813
61	Sc ₂ InC	4.72	3.272	16.452
62	Sc ₂ TiC	6.60	3.281	16.530
63	Lu ₂ SnC	—	3.51	15.15
312 Phases				
1	Ti ₃ SiC ₂	4.52	3.0665	17.671
2	Ti ₃ AlC ₂	4.2	3.065	18.487
3	Ti ₃ GeC ₂	5.22	3.07	17.76
4	Ti ₃ SnC ₂	5.99	3.1366	18.650
5	Ti ₃ ZnC ₂	—	3.080	18.415
6	Ti ₃ AuC ₂	—	—	18.56
7	V ₃ SiC ₂	5.27	2.915	17.535
8	Nb ₃ SiC ₂	7.22	3.13	17.94
9	Ta ₃ AlC ₂	12.43	3.0930	19.159
413 Phases				
1	Ti ₄ AlN ₃	4.58	2.988	23.372
2	Ti ₄ SiC ₃	4.65	3.05	22.67
3	Ti ₄ GeC ₃	—	—	22.7
4	V ₄ AlC ₃	5.24	2.931	22.719
5	Nb ₄ AlC ₃	6.97	3.123	24.109
6	α-Nb ₄ SiC ₃	—	3.1819	22.9877
7	Ta ₄ AlC ₃	13.18	3.092	23.708
8	Ti ₄ GaC ₃	5.17	3.0690	23.440
514 Phase				
1	Ti ₅ SiC ₄	4.81	3.04	27.24
615 Phase				
1	Ta ₆ AlC ₅	13.69	3.078	34.681
716 Phase				
1	Ti ₇ SnC ₆	4.80	3.2	4.1

面纱也相继被揭开, 2012 年 Yuxiang Mo [53] 等人, 利用基于密度泛函理论的局部密度近似 (LDA) 的第一性原理, 采用原子轨道正交线性组合方法 (OLCAO) 计算了 20 种 MAX 相的电子结构和光电导率, 并利用 E_f 附近状态总密度 (TDOS) 的局部特征预测结构稳定性。这种方法在处理晶体和非晶体系统的复杂结构材料时被证明是高度精确和高效的。图 4 显示了 20 种 MAX 相化合物的总态密度 (TDOS) 和部分态密度 (PDOS)。围绕费米能级 (E_f) 的总态密度 (TDOS) 曲线的局部特征是晶体内在稳定性的合理指标。在 E_f 处的局部最小值意味着更高的结构稳定性, 因为它意味着在 E_f ($E < 0$ eV) 以下的电子会进入未占据的空态 ($E > 0$ eV), 而 E_f 的局部最大值通常是结构不稳定的标志。Ti₂InC、Ti₂SC 和 Cr₂AlC 在 E_f 处有局部最小值, 表明稳定性较高。相反, Ti₂PC、Ti₂AsC

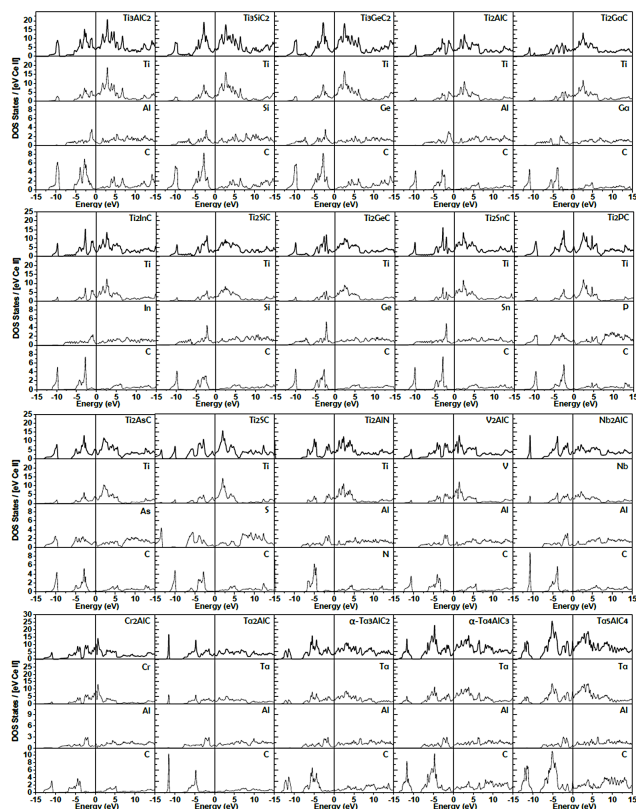


图 4. 20 种 MAX 相化合物的总态密度 (TDOS) 和部分态密度 (PDOS) [53]

和 Ta₅AlC₄ 在 E_f 处出现峰值, 表明稳定性较低。

B. 新结构 MAX 相

随着对 MAX 相的深入研究, MAX 相种类的多样性也逐渐显现出来, 其化学式也逐渐有所变化, 在近几年发现的一些新相已经不能用传统化学式即 $M_{n+1}AX_n$ 表示, 2012 年周延春 [26] 等人重新将 MAX 相的化学式定义为 $M_nA_mX_{n-m}$ (n 和 m 为正整数, 且 $n \geq m$), 其中 M、A、X 所代表的元素位置依旧不变只是根据元素的组成成分的不同对下角标做了些许的调整, 该化学式的优点除了可以将早前发现的“523”“725”相等涵盖在内, 而且将近年来发现的一些新相如: “321”相 [39] 等也包含在内。与传统 MAX 相多数为 $P6_3/mmc$ 空间群不同, $M_nA_mX_{n-m}$ 相中 $m=2$ 的“523”相 [54] (Ti₅Al₂C₃) 属于 $R\bar{3}m$ 空间群, 其晶体结构如图 5(a) 所示, 可以看作是“211”和“312”交替堆垛而成, 是一种层错有序相。2019 年, 中国科学院物理研究所陈小龙课题组发现的一系列“321”相 [55] (Nb₃As₂C、Nb₃P₂C、Ta₃P₂C 和 V₃As₂C) 也与传统 MAX 相的晶体结构有所不同。

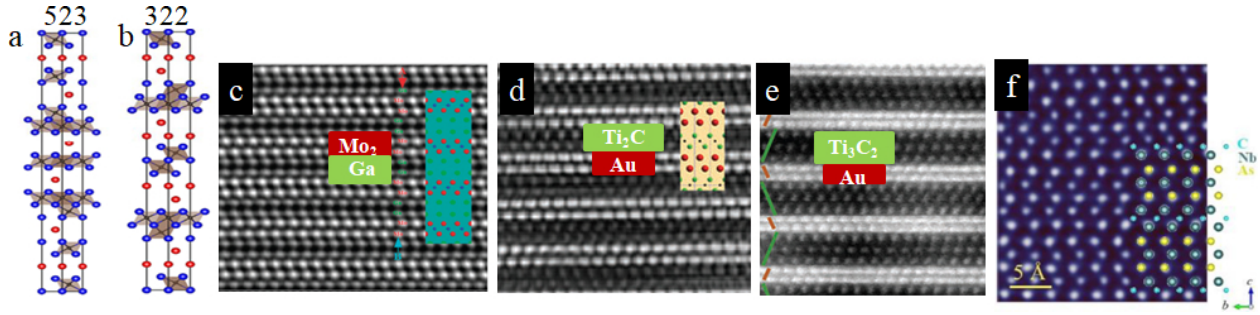


图 5. (a) 523 相^[54]、(b) 322 相的晶体结构^[58], (c) $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ ^[56]、(d) $\text{Ti}_2\text{Au}_2\text{C}$ ^[57]、(e) $\text{Ti}_3\text{Au}_2\text{C}_2$ ^[58] 沿 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 带轴以及 (f) 从 $[100]$ 方向观察 $\text{Nb}_3\text{As}_2\text{C}$ ^[55] 原子排列的 HAADF-STEM 高分辨图片

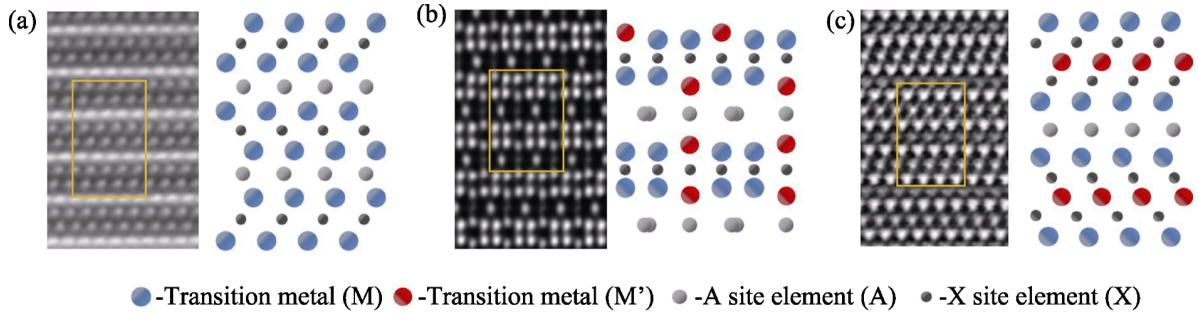


图 6. 高分辨扫描透射电镜照片显示 (a) i-MAX 和 (b) o-MAX 的原子排布^[66,111]

如图 5(f) 所示, “321” 相的晶体结构可以看作由两层三棱柱配位的 MA 层与单层八面体配位的 MX 层交替排列而成。

近两年相继发现了几种不能用上述化学式描述的新相, 即 221 相 ($\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ ^[56]、 $\text{Ti}_2\text{Au}_2\text{C}$ ^[57]) 和 322 相 ($\text{Ti}_3\text{Au}_2\text{C}_2$ ^[58]), 其中 $\text{Ti}_2\text{Au}_2\text{C}$ 以及 $\text{Ti}_3\text{Au}_2\text{C}_2$ (晶体结构如图 5(b) 所示) 属于 $P\bar{3}m1$ 空间群, $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ 属于 $R\bar{3}m$ 空间群。从图 5(c) 所示的扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 高分辨图片上可以看出, 对于 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$, 相邻的两个 M_6X 八面体层呈现孪晶位向关系, 其镜面位于两 A 层之间, 但在 $\text{Ti}_2\text{Au}_2\text{C}$ 和 $\text{Ti}_3\text{Au}_2\text{C}_2$ 中, 相邻的 M_6X 八面体层是沿镜面有错位的孪晶位向关系 (图 5(d,e))。

C. 固溶体型 MAX 相

MAX 相种类的不断丰富不仅得益于对 MAX 相新结构、新组元的挖掘, 还来源于对组成成分多样化的 MAX 相固溶体的探索。目前, 研究人员已在合成和表征新型 MAX 相固溶体 (solid-solution MAX phases)、面外有序型 MAX 相 (out-of-plane ordered MAX phases, o-MAX) 固溶体和面内有序型 MAX 相 (in-plane ordered MAX phases, i-MAX) 固溶体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。

MAX 相固溶体主要为四组元 MAX 相, 对于传统固溶体 MAX 相可分为 M 位、A 位、X 位化学无序固溶, 如 $(\text{Cr}_{0.5}\text{V}_{0.5})_2\text{GeC}$ ^[59]、 $\text{Ti}_3\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}\text{C}_2$ ^[60-63] 和 $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})_2$ ^[64] 等。表 II^[47,65-107] 是目前实验合成的传统无序 MAX 相固溶体, 目前研究最多的是 M 位固溶体, 近几年发现的 i-MAX 相和 o-MAX 相均属于 M 位原子的化学有序四元 MAX 相固溶体。

2014 年, 中国科学院金属研究所 Liu 等^[108] 首次报道了有序 o-MAX 相 $(\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{AlC}_2$ 固溶体。此后不久, Caspi^[109] 和 Anasori^[65] 相继证实了其他 o-MAX 相的存在, 并扩展到 413 相。o-MAX 相的化学式可以表示为 $(\text{M}', \text{M}'')_{n+1}\text{AlC}_n$ ($n = 2, 3$), 理想情况下, M' 位和 M'' 位的两类原子排序情况如图 6(b)^[66], 可以看作在 M-X 单元层内, 两个 M' 原子层间夹着一个 M'' 原子层 ($\text{M}'\text{-C-M}''\text{-C-M}'$)。以 312 相为例, 在外部的 M' 原子层和内部的 M'' 原子层分别占据了 2 个 4f 和 1 个 2a 的 Wyckoff 位点, C 原子位于 M' 原子层和 M'' 原子层之间, M'' 原子被 C 原子包围形成面心立方排列。而 M' 和 M'' 原子的排序易受温度影响, 占位会有所变化, 目前仅合成了 6 个 o-MAX 相。

2017 年, Tao^[110] 等人首次发现了 i-MAX 相 $(\text{Mo}_{2/3}\text{Sc}_{1/3})_2\text{AlC}$ 固溶体, 并将 i-MAX 相用 $(\text{M}_{2/3}^1\text{M}_{1/3}^2)$

表 II. 目前实验合成的单位点传统无序 MAX 相^[47,65-107]

	M site		A site	X site
211	$(V_{0.96}Mn_{0.04})_2AlC$	$(V_{1-x}Ti_x)_2AlC$ ($x = 0.5, 1, 1.5$)	$Zr_2(Al_{0.42}Bi_{0.58})C$ $x = 0.58$	
	$(Cr_{1-x}Mn_x)_2GeC$	$(Cr_{0.5}Mn_{0.5})_2AuC$	$Cr_2(Al_{0.97}Si_{0.03})C$	
	$(Cr_{0.5}Mn_{0.5})_2GaC$	$(Cr_{1-x}Fe_x)_2AlC$ ($x < 0.02$)	$Cr_2(Al_xGe_{1-x})C$	$Ti_2Al(C_xN_{1-x})_y$ ($0 < x < 1; y < 0.2$)
	$(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$ ($x < 0.1$)	$(Cr_{1-x}V_x)_2AlC$ ($x = 0.5, 1, 1.5$)	$V_2Ga_{1-x}Al_xC$ ($0.43 < x < 0.6$)	
	$(Cr_{1-x}Ti_x)_2AlC$ ($x = 0.5, 1.5$)	$(Cr_{0.5}V_{0.5})_2GeC$	$Zr_2(Al_{1-x}Sn_x)C$ ($0 < x < 1$)	
	$(Nb_{1-x}Zr_x)_2AlC$ ($0 < x < 1$)	$(Nb_{1-x}V_x)_2AlC$ ($0 < x < 1$)	$Zr_2(Al_{0.3}Sb_{0.7})C$	
	$(Nb_{2/3}Sc_{1/3})_2AlC$	$(Ti_{1-x}Nb_x)_2AlC$ ($0 < x < 1$)	$Zr_2(Al_{0.35}Pb_{0.65})C$	
	$(Ti_{1-x}Ta_x)_2AlC$ ($0 < x < 1$)	$(Ti_{1-x}Mo_x)AlC$ ($0 < x < 0.2$)	$Mo_2(Ga_{0.33}Fe_{0.5}Au_{0.16})C$	
	$(Ti, Zr)_2InC$	$(Ti, Hf)_2InC$		
312	$(Ti_xV_{0.5})_3AlC_2$ ($x = 0.5$)		$Ti_3Si_xGe_{1-x}C_2$	$Ti_3Al(C_{0.5}N_{0.5})_2$
	$V_{1-x}Cr_x)_3AlC_2$ ($x = 0.5$)		$Ti_3Si_xGe_{1-x}C_2$	
	$(Cr_{1-x}Ti_x)_3AlC_2$		$Ti_3(Si_{1-x}Pd_x)C_2$	
	$(Zr_{1-x}Ti_x)_3AlC_2$ ($0 < x < 1$)		$Ti_3Al_{1-x}Sn_xC_2$ ($x = 0.2$)	
			$Zr_3(Al_{1-x}Si_x)C_2$	
413	$(Nb_{0.5}V_{0.5})_4AlC_3$	$(Nb_{0.8}Ti_{0.2})_4AlC_3$	$Ti_3(Al_{1-x}Cu_x)C_2$ ($0 < x < 0.5$)	
	$(Cr_{5/8}Ti_{3/8})_4AlC_3$	$(Nb_{0.8}Zr_{0.2})_4AlC_3$	$Ta_3(Al_{1-x}Sn_x)C_2$ ($x = -0.04$)	
	$(V_{0.5}Cr_{0.5})_4AlC_3$			
Higher Order	$(V_{0.5}Cr_{0.5})_5Al_2C_3$	$(Ti_{0.5}Nb_{0.5})_5AlC_4$		

表 III. 目前实验合成的面内有序型和面外有序型 MAX 相^[47,108-117]

o-MAX		i-MAX	
$(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$	$(Mo_{2/3}Sc_{1/3})_2AlC$	$(Mo_{2/3}Ce_{1/3})_2AlC$	$(Mo_{2/3}Gd_{1/3})_2GaC$
$(Cr_{2/3}Ti_{1/3})_3AlC_2$	$(V_{2/3}Zr_{1/3})_2AlC$	$(Mo_{2/3}Pr_{1/3})_2AlC$	$(Mo_{2/3}Tb_{1/3})_2GaC$
$(Mo_2Sc)AlC_2$	$(Mo_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$	$(Mo_{2/3}Nd_{1/3})_2AlC$	$(Mo_{2/3}Dy_{1/3})_2GaC$
$(Mo_2Ti)AlC_2$	$(W_{2/3}Sc_{1/3})_2AlC$	$(Mo_{2/3}Sm_{1/3})_2AlC$	$(Mo_{2/3}Ho_{1/3})_2GaC$
$(Cr_2V_2)AlC_3$	$(W_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$	$(Mo_{2/3}Gd_{1/3})_2AlC$	$(Mo_{2/3}Er_{1/3})_2GaC$
$(Mo_2Ti_2)AlC_3$	$(Cr_{2/3}Sc_{1/3})_2AlC$	$(Mo_{2/3}Tb_{1/3})_2AlC$	$(Mo_{2/3}Tm_{1/3})_2GaC$
	$(Cr_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$	$(Mo_{2/3}Dy_{1/3})_2AlC$	$(Mo_{2/3}Yb_{1/3})_2GaC$
	$(Mo_{2/3}Y_{1/3})_2GaC$	$(Mo_{2/3}Ho_{1/3})_2AlC$	$(Mo_{2/3}Lu_{1/3})_2GaC$
	$(Mo_{2/3}Sc_{1/3})_2GaC$	$(Mo_{2/3}Er_{1/3})_2AlC$	$(Cr_{2/3}Sc_{1/3})_2GaC$
	$(Cr_{2/3}Zr_{1/3})_2AlC$	$(Mo_{2/3}Tm_{1/3})_2AlC$	$(Mn_{2/3}Sc_{1/3})_2GaC$
		$Mo_{2/3}Lu_{1/3})_2AlC$	

$M^2_{1/3})_2AlC$ 化学式表示。其中 M^1 和 M^2 原子也是平面有序的, 如图 6(a)^[111] 所示, 与 o-MAX 不同的是, i-MAX 是 M 层内部有序排列 ($M^1M^2-C-M^1M^2$)。此外, Tao 等人^[112] 在 2019 年又报导了一系列磁性 i-MAX 相, 化学式表示为 $(Mo_{2/3}$

$RE_{1/3})_2AlC$, 其中 RE 代表 Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu 等稀土元素。表 III^[47,108-117] 是目前实验合成的面内有序型和面外有序型 MAX 相固溶体。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, 这为其性能探索和应用研究提

供了巨大的想象空间。

III. MAX 相的制备

为了合成 MAX 相, 众多的研究者从原料的选取到制备方法的改良进行了大量的实验研究, 其制备手段也逐渐变得多样化。目前 MAX 相的合成方法有十余种, 其中块体的合成主要集中在热压烧结法、冷压烧结合成法、自蔓延高温合成法、机械合金化、放电等离子体烧结法、微波反应快速合成法。粉体的合成主要选取无压原位反应烧结法。薄膜的制备主要选取化学气相沉积和物理气相沉积等方法。目前已经有大量的报道对这些方法进行了介绍和汇总 [5, 18, 118–121], 本文在此不再赘述, 主要介绍几种新的 MAX 相粉体和块体的合成策略以及薄膜和多孔结构制备的最新进展。

A. MAX 相粉体与块体的制备

熔盐法因具有降低反应温度, 缩短反应时间等优点, 使其在合成陶瓷粉体方面有着广泛的应用。具有低熔点的熔盐介质在较低温度下会由固相转变为熔融的液相, 从而为反应提供一个液相环境, 液相环境不仅可以促进反应物粒子的传质和扩散进程, 增大反应物粒子之间的接触面积, 还有利于晶体的生长, 阻止颗粒之间相互团聚, 使产物具有良好的显微形貌。2018 年, Galvin 等人 [122] 利用 NaCl 和 KCl 熔融盐作为助熔剂, 成功地从元素粉末合成了 Ti_2AlC 和 Ti_3AlC_2 粉末。研究结果显示不同盐 (NaCl、KCl) 的选择对目标相的生成几乎没有影响, 其中 Ti_2AlC 的形态呈球状而 Ti_3AlC_2 则呈长针状。此外, Liu 和 Yang 等人 [123, 124] 同样利用 NaCl、KCl 熔融盐, 合成了高含量 Ti_3AlC_2 纳米颗粒, 更为系统地考察了盐的质量比、原料配比、反应温度、反应时间、铝摩尔比等因素对制备 Ti_3AlC_2 的影响。结果显示, 温度和盐与原料的质量比对 Ti_3AlC_2 的形成有显著影响: 较高的温度和盐与原料的质量比对 Ti_3AlC_2 粉的形成更有利。2019 年, 黄庆等人 [125, 126] 在高温路易斯酸熔盐中通过 A 位元素置换策略, 先后合成了一系列 A 位元素为 Zn、Cu 的全新 MAX 相材料 (Nb_2CuC 和 $\text{Ti}_2(\text{Al}_{0.1}\text{Cu}_{0.9})\text{N}$), 揭示了后过渡族金属在 MAX 相的单原子 A 层存在的可行性。与传统熔盐法不同的是, 该 A 位元素置换策略是利用 MAX 相中 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 位晶格位从而形成新相, 如图 7 所示。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。

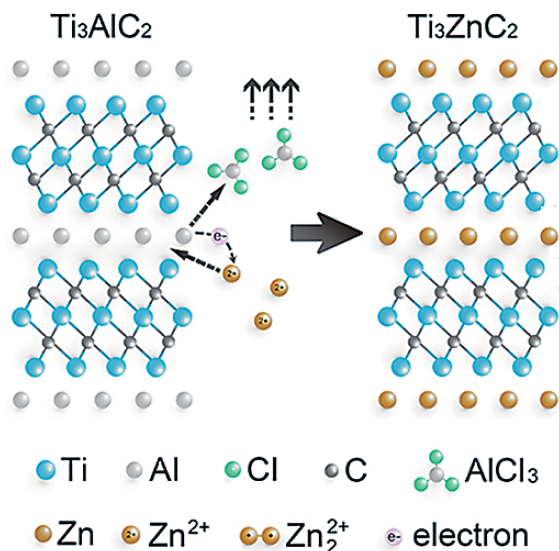


图 7. Ti_3AlC_2 与 ZnCl_2 反应生成 Ti_3ZnC_2 的机理示意图 [125]

凝胶铸造是一种先进的生坯成形技术, 用于制备具有复杂形状的高性能陶瓷, 可以精确控制成品的均匀性和质量, 其是通过原位聚合的大分子网络, 使陶瓷颗粒聚在一起形成凝胶。凝胶浇铸造法具有设备成本低、有机含量低、坯体均匀性好、生坯强度高优点, 然而, 该方法在制备 MAX 相陶瓷材料的使用上却十分有限, 近几年才被发掘应用。2012 年, Mrinalini [127] 等在强磁场下用凝胶浇铸造法制备了具有一定晶粒取向 (a 、 b 轴平行于磁场方向) 的 Ti_3SiC_2 生坯, 通过优化凝胶浇注工艺得到了具有较高形变率的 Ti_3SiC_2 。2015 年, Idzkowska [128] 等在不添加任何交联剂的情况下, 获得了抗拉强度为 1.5 MPa 的 Ti_3SiC_2 生坯。2016 年, Foratirad [129] 等人在 1500°C 的温度下将熔融的 Si 浸润到凝胶铸造的 TiC 坯体中制备了 Ti_3SiC_2 。2018 年, Liu [130] 等人首次利用凝胶浇铸造法制备了具有复杂形状的 Ti_3AlC_2 (如图 8 所示)。2020 年, Zhao [131] 等人采用水凝胶法制备了 Ti_3AlC_2 块体陶瓷, 研究了在富 C、富 Al 两种无压烧结环境中对制备 Ti_3AlC_2 块体陶瓷的影响。研究表明, 在富 C 环境下无压烧结后, 导致 $\text{Ti}(\text{CO})$ 和 $\text{Ti}_3(\text{AlO})\text{C}_x\text{-Ti}(\text{O}, \text{C})$ 的双层分层。脱



图 8. 复杂形状的 Ti_3AlC_2 [130]

粘后形成的通道促进 Al 向外扩散, O 和 C 向内扩散, 从而促进富 C 烧结 Ti_3AlC_2 的分解。在 $\text{Ti}_3(\text{AlO})\text{C}_x$ - $\text{Ti}(\text{O},\text{C})$ 层多孔反应的共同作用下, 多孔通道的畅通导致了富 C 烧结 Ti_3AlC_2 陶瓷的密度和力学性能的急剧下降。而富 Al 无压烧结系统隔离了 C、CO 和 N_2 , 提供了封闭的富 Al 气氛, 从而抑制分解反应, 促进烧结致密化, 最终获得优异的力学性能, 其中, 富 Al 烧结陶瓷的密度为 4.13 g/cm^3 , 硬度为 4.36 GPa , 抗弯强度为 345 MPa , 断裂韧性为 $4.79 \text{ MPam}^{1/2}$ 。

3D 打印是一种新型、先进的制造工艺, 目前通过 3D 打印手段制备 MAX 相陶瓷的相关报道很少, 主要集中于激光熔融合成和三维打印粘结成型技术 (3DP 技术) 两种。研究对象也仅限于 Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 和 Ti_3SiC_2 。常用 3DP 技术分为直接 3DP 技术和间接 3DP 技术两种, 前者是将陶瓷粉末直接打印成型, 又称喷墨打印技术, 后者则采用精密喷头, 按照零件截面形状将胶体溶液喷射在预先铺好的粉末层上, 使部分粉末粘结在一起, 形成截面轮廓并按此工序层打印, 最终经后期处理得到构件。目前对于间接 3DP 技术在 MAX 相制备的应用上相对较多。2002 年 Sun [144] 等人采用间接 3DP 同冷等静压、无压烧结相结合的技术制备 Ti_3SiC_2 陶瓷, 整个过程伴随 25% ~ 30% 的体积收缩, 制备出的 Ti_3SiC_2 致密度达到 99%。2007 年, Yin 等人 [145, 146] 同样采用间接 3DP 技术, 以 TiC 、 TiO_2 、糊精的混合粉作为粉床, 先通过 3DP 技术打印出预制体, 随后在高温下采用熔铝渗透的方法制备了 Ti_3AlC_2 基复相陶瓷。2011 年, Nan 等人 [147] 采用 TiC 、糊精的混合粉作为粉床, 通过 3DP 技术结合液硅渗透法制备出 Ti_3SiC_2 基复相陶瓷, 并进一步选取 Al-Si 合金替代硅熔体进行渗透, 达到了在较低的渗透温度下制备 Ti_3SiC_2 基复相陶瓷的效果。2015 年, Ma 等人 [148] 先采用 3D 打印工

艺制备了具有开放孔隙率 (66 vol%) 的 TiC 预成型件, 然后用硅熔体和铝硅合金进行无压反应熔体渗透。然后在预成型件中渗透 Si 熔体和 Al-Si 合金。渗透后得到密度为 4.1 g/cm^3 的 Ti_3AlC_2 基复合材料。Al-Si 合金反应性浸润后无体积收缩, 而 Al 在渗透过程中促进了 Ti_3SiC_2 的形成。与间接 3DP 技术相比, 喷墨打印技术和激光熔融合成技术在制备 MAX 相材料的报道相对较少, 2014 年, Chen 等 [149] 首次展示了激光熔炼快速合成 Ti_3AlC_2 的可能性, 以 Ti 粉、Al 粉、 TiC 粉为原料 (摩尔比为 1:1.2:2), 在激光功率为 5 kW 的条件下合成了 Ti_3AlC_2 块体, Ti_2AlC 和 TiC 是该工艺的主要杂质成分。而喷墨打印技术目前还仅限于对 Ti_3SiC_2 墨水的研究, 尚未见到关于块状材料制备的相关报道。2017 年, Travitzky 等人 [150] 研制了一种用于直接喷墨印刷工艺的新型 Ti_3SiC_2 水性油墨, 通过添加含量为 2% 的 PEI 分散剂和 40wt% 的甘油提高了悬浮分散效果和粘度, 使该墨水表现出打印的最佳效果。

B. MAX 相薄膜材料的制备

常用的 MAX 相薄膜材料制备方法主要有化学气相沉积 (Chemical Vapour Deposition, CVD) 和物理气相沉积 (Physical Vapor Deposition, PVD)。而近几年对物理气相沉积制备 MAX 相薄膜的研究相对较多。

2017 至 2018 年, 中国科学院金属研究所 Li 等人 [132-136] 选取在较低温度下合成的目标靶材, 结合直流磁控溅射技术与退火处理, 成功制备了纯的 Nb_2AlC 、 Cr_2AlC 、 Ti_2AlC 、 Ti_2AlN 以及 Ti_3AlC_2 薄膜。这种在较低温度下合成的目标靶材中几乎不含 MAX 相, 因此合成温度比相应的 MAX 相合成温度要低很多。该系列研究表明, 制备 MAX 相涂层的关键不是目标靶材中相应相的含量, 而是 MAX 相对应各元素之间的摩尔比例。

2019 年 Pshyk [137] 等人在 700°C 下通过电子束物理气相沉积的方法逐层沉积, 进一步降低了外延 Ti_2AlC 薄膜的沉积速率。并对 Ti_2AlC 薄膜的纳米力学和微观摩擦学特性进行了报道。

2020 年, Biswas [138] 等人通过脉冲激光沉积在 c 轴取向蓝宝石衬底上生长纳米层状 Ti_3AlC_2 薄膜。研究发现, 薄膜以垂直于薄膜平面的 (103) 方向生长, 其中 80 nm 厚的 Ti_3AlC_2 薄膜在室温下具有很高的导电性, 电阻率约为 $50 \mu\Omega$, 电阻率系数非常低。而超薄 (2 nm) Ti_3AlC_2 薄膜在室温下具有良好的光学

透明度 (70%) 和高导电性 (片电阻 $735 \Omega/\text{sq}$)。与 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{p-Si}$ 的欧姆接触行为相比, p 型 Ti_3AlC_2 薄膜和 n-Si 的金属-半导体异质结表现出了预期的整流 (二极管) 特性。这些观察结果表明, 脉冲激光沉积 Ti_3AlC_2 薄膜在多个领域具有良好的应用前景。

随着关注度的提升, 在 MAX 相薄膜制备技术得到改善的同时, 一些新的 MAX 相薄膜也逐渐被探索合成。2017 年, 瑞典林雪平大学的 Per Eklund^[139] 等人首次通过贵金属取代反应合成 Ti_3InC_2 和 Ti_3AuC_2 。其中 Ti_3AuC_2 是第一个 A 位含有副族元素的 MAX 相。该研究小组在 Ti_3SiC_2 薄膜表面沉积了一层 Au 薄膜, 发现在高温热处理过程中 Au 原子能够溶进 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原 Ti_3SiC_2 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 。

C. MAX 相多孔结构的制备

2015 年, Fang 等人^[140] 以 Ti_3AlC_2 粉末为主要原料, 添加糊精作为结合剂, 甘油为塑性剂, 食用油为润滑剂, 制备可塑性泥料, 再通过具有不同孔密度和壁厚的模具, 利用挤出成型法成功地制备了具有不同孔密度和壁厚的 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷 (图 9), 在合成过程中, 通过在 Ti_3AlC_2 原料粉中添加过量 Al 粉, 可以有效地抑制 Ti_3AlC_2 中 Al 元素的脱出, 减少 Ti_3AlC_2 中 TiC 杂质的含量。同时, Fang 等还对 Ti_3AlC_2 蜂窝陶瓷的抗压强度进行了测试, 在平行和垂直于挤出方向的抗压强度分别为 $133 \pm 11 \text{ MPa}$ 和 $59 \pm 9 \text{ MPa}$ 。在之后的研究中, Fang 等人为降低制造成本, 采用 Ti、Al、C 元素粉替代 Ti_3AlC_2 熟粉的策略, 在坯体烧结过程中, 增加了在 650°C 保温 2 h 的设置, 以释放粉料合成过程中产生的潜热, 防止制品开裂, 然后逐步升温至 1400°C 并保温 2 h 得到 Ti_3AlC_2 蜂窝过滤载体, Fang 等人利用此方法还成功制备出 Ti_2AlC 和 Ti_3SiC_2 蜂窝陶瓷^[141]。

Bowen^[142] 等以网格状聚氨酯泡沫为造孔剂, 采用泡沫复制法制备了 Ti_2AlC 泡沫陶瓷材料。在制备过程中, 泡沫排出时产生的缺陷对材料的强度有所影响, 采取在烧结前和烧结后对样品进行二次挂浆处理可以减少缺陷, 并对这两种工艺的优缺点进行了分析较。该项研究表明, Ti_2AlC 泡沫陶瓷的抗压强度

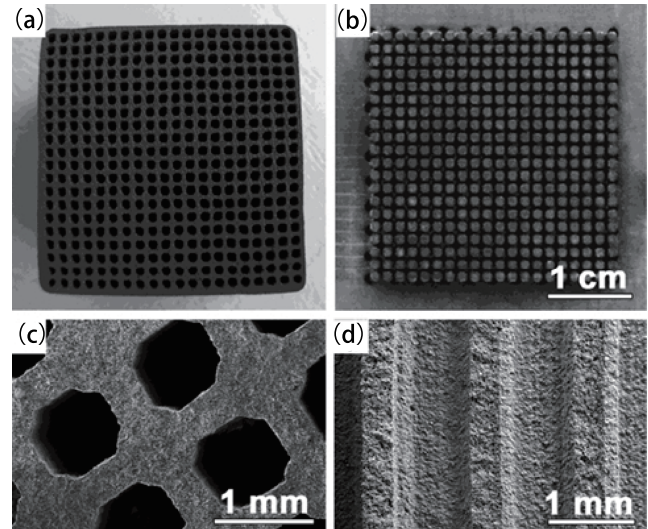


图 9. (a) Ti_3AlC_2 蜂窝过滤载体; (b) 挤出成型模具; (c) 俯视 SEM 图; (d) 剖面 SEM 图^[140]

可以通过优化工艺进行调整, 其抗压强度在 $0.2 \text{ MPa} \sim 6.3 \text{ MPa}$ 范围内可调。

Velasco^[143] 等选取蔗糖作为造孔剂, 采用冷等静压的方式将混合均匀后的 Ti_2AlC 与糖压制成型, 然后将坯体浸泡在 60°C 水中 12 h 去除糖, 最后在 1400°C 下烧结 4 h, 最终得到微孔 Ti_2AlC 陶瓷。通过调节糖的粒度大小和加入的含量来调控孔的大小以及孔隙率, 最终成功制备了气孔率在 $23 \sim 76 \text{ vol\%}$ 之间可调的微孔 Ti_2AlC 陶瓷。

IV. MAX 相的物理性能

早期对 MAX 相性能的研究主要集中在其强度、硬度等力学性能。而近年来, 学术界将更多的目光投向了对 MAX 相的热膨胀系数、电阻、磁等物理性质的调控。本文主要介绍几种典型 MAX 相的弹性性能、电学性能、热学性能、磁性能以及抗辐照性能。

A. 弹性性能

弹性常数是非常重要的材料参数, 可以提供材料的稳定性、刚度、脆性、延性和各向异性以及弹性波的传播特性等。此外, 掌握弹性常数值对理解相关材料的力学特性至关重要。最主要的几个弹性参数分别是杨氏模量 (E)、剪切模量 (G)、体模量 (B) 和泊松比 (ν)。结晶固体的弹性变形是一个完全可逆的非耗散过程。对于六方晶系, 有五个独立的弹性常数, 它们是 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} 和 C_{44} 。具有六方晶体结

表 IV. 50 种 MAX 相的弹性常数、体模量 (B)、剪切模量 (G)、杨氏模量 (E) 和泊松比 (ν)^[5, 151, 152]

NO.	Compounds	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	B_v	E_v	G_v	ν
211 Phases										
1.	Ti ₂ AlN	342	56	96	283	123	162.55	300	126	0.192
2.	Ti ₂ AlC	301	59	55	278	113	135.33	272	117	0.164
3.	Ti ₂ SnC	260	78	70	254	93	134.44	226	93	0.218
4.	Ti ₂ GeC	279	99	95	283	125	157.66	257	105	0.227
5.	Ti ₂ GaC	314	66	59	272	122	140.88	283	121	0.166
6.	Ti ₂ SC	315	98	99	362	161	176.00	310	127	0.209
7.	Ti ₂ CdC	258	68	46	205	33	115.66	174	69.6	0.249
8.	Ti ₂ InC	288	62	53	248	88	128.88	241	102	0.186
9.	Ti ₂ InN	229	56	106	248	92	138.00	208	83.3	0.248
10.	Ti ₂ PbC	235	90	53	211	66	119.22	182	73.2	0.245
11.	V ₂ AlC	346	71	106	314	151	174.66	324	136	0.190
12.	V ₂ GeC	282	121	95	259	160	160.55	277	114	0.212
13.	V ₂ GaC	343	67	124	312	157	180.88	326	136	0.199
14.	V ₂ GaN	281	71	142	293	128	173.88	263	106	0.246
15.	V ₂ AsC	334	109	157	321	170	203.88	318	128	0.240
16.	V ₂ PC	376	113	168	386	204	226.22	376	154	0.222
17.	Cr ₂ AlC	384	79	107	382	147	192.88	351	146	0.197
18.	Cr ₂ GeC	315	99	146	354	89	196.22	249	96.7	0.288
19.	Cr ₂ GaC	312	81	139	325	128	185.22	283	114	0.244
20.	Mo ₂ GaC	294	98	107	289	127	166.77	257	111	0.227
21.	Nb ₂ AlC	310	90	118	289	139	173.44	285	116	0.226
22.	Nb ₂ GaC	309	80	138	262	126	176.88	270	108	0.246
23.	Nb ₂ SnC	341	106	169	321	183	210.11	314	134	0.237
24.	Nb ₂ InC	291	76	108	267	102	159.22	247	99.4	0.241
25.	Nb ₂ AsC	334	104	169	331	167	209.22	317	127	0.247
26.	Nb ₂ PC	369	113	171	316	170	218.22	333	134	0.245
27.	Hf ₂ SC	344	116	138	369	175	204.55	336	137	0.226
28.	Hf ₂ SnC	318	96	99	301	123	169.44	280	114	0.225
29.	Hf ₂ SnN	240	62	103	236	92	139.11	211	84.5	0.247
30.	Hf ₂ InC	284	69	65	243	91	134.33	238	98.7	0.204
31.	Hf ₂ PbC	241	77	70	222	69	126.44	191	81	0.236
32.	Ta ₂ AlC	334	114	130	322	148	193.11	303	122	0.239
33.	Ta ₂ GaC	335	106	137	315	137	193.88	294	118	0.247
34.	Ta ₂ GaN	333	187	150	364	141	222.66	277	107	0.292
35.	Zr ₂ SnC	279	92	97	272	111	155.77	252	104	0.226
36.	Zr ₂ SC	326	103	119	351	160	187.22	318	130	0.218
37.	Zr ₂ InC	251	62	58	215	73	119.22	204	84	0.214
38.	Zr ₂ InN	241	71	89	223	85	133.66	203	81.4	0.246
39.	Zr ₂ PbC	219	70	67	206	68	116.88	174	71.4	0.246
312 Phases										
40.	Ti ₃ SiC ₂	365	125	120	375	122	203.88	307	123	0.248
41.	Ti ₃ GeC ₂	355	143	80	404	172	191.11	345	144	0.198
42.	Ti ₃ AlC ₂	361	75	70	299	124	161.22	321	132	0.178
43.	Ti ₃ SnC ₂	346	92	84	313	123	169.44	300	124	0.205
413 Phases										
44.	Ti ₄ AlN ₃	420	73	70	380	128	182.88	359	153	0.172
45.	Ti ₄ GeC ₃	381	96	95	349	148	187.00	341	143	0.195
46.	α -Ta ₄ AlC ₃	437	158	197	416	165	266.00	364	143	0.272
47.	β -Ta ₄ AlC ₃	509	143	156	440	147	263.11	404	162	0.244
48.	Ta ₄ GaC ₃	389	84	78	323	131	175.66	332	140	0.185
49.	α -V ₄ AlC ₃	435	121	105	384	168	212.88	384	160	0.199
50.	α -Nb ₄ AlC ₃	413	124	135	328	161	215.77	353	144	0.227

构的 MAX 相材料的各向异性通常用以下三种参数来判定:

$$\Delta P = \frac{C_{33}}{C_{11}} \quad (1)$$

$$\Delta S_1 = \frac{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}}{4C_{44}} \quad (2)$$

$$\Delta S_2 = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3)$$

表 V. 部分 MAX 相在室温下的总热导率 (κ_{th})、电子热导率 (κ_e)、声子热导率 (κ_{ph})^[152,153]

Compound	κ_{th}	κ_e	κ_{ph}	Compound	κ_{th}	κ_e	κ_{ph}
211 phases				211 phases			
Ti ₂ AlC	33.0	20.5(62%)	12.5(38%)	Ti ₂ InC	26.5	26.5(100%)	—
	46.0	20.0(43%)	26.0(57%)	TiHfInC	20.0	20.0(100%)	—
Ti ₂ AlN	60.0	29.0(49%)	31.0(51%)	Hf ₂ InC	26.5	26.5(100%)	—
	34.0	23.0(67%)	11.0(33%)	Ti ₂ SC	60.0	30.0(50%)	30.0(50%)
V ₂ AlC	48.0	29.0(61%)	19.0(39%)	312 phases			
Ti ₃ AlCN	53.4	18.3(34%)	36.0(66%)	Ti ₃ SiC ₂	34.0	33.0(97%)	≈ 1.0(3%)
Ti ₂ SC	60.0	31.0(52%)	29.0(48%)		40.0	36.2(90%)	3.8 (10%)
Cr ₂ AlC	23.0	9.0(39%)	14.0(61%)	Ti ₃ Si _{0.5} Ge _{0.5} C ₂	39.0	38.0(97%)	1.0(3%)
	17.8	10.2(58%)	7.6(42%)	Ti ₃ AlC ₂	40.0	21.0(52%)	19.0(42%)
	14.5	12(83%)	2.5(17%)	Ti ₃ GeC ₂	38.0	38.0(100%)	—
Cr ₂ GeC	15.2	12.7(81%)	2.5(19%)	413 Phases			
	22.0	11.5(52%)	10.5(48%)	Ti ₄ AlN _{2.9}	12.0	2.8(23%)	9.2(77%)
TiNbAlC	16.6	9.4(56%)	7.2(43%)	Nb ₄ AlC ₃	13.5	9.6(70%)	3.9(30%)
Ti ₂ AlC _{0.5} N _{0.5}	29.3	16.9(58%)	12.4(42%)	Ta ₄ AlC ₃	38.4	19.0(50%)	19.0(50%)
Ta ₂ AlC	28.4	28.3(100%)	—	M-X			
	29.0	19.0(66%)	10.0(34%)	TiC _x	33.5	12.0(36%)	21.5(64%)
Nb ₂ AlC	23.0	23.0(100%)	—	TiC _{0.96}	14.4	7.3(50%)	7.1(50%)
	Nb ₂ SnC	17.5	17.5(100%)	—			

其中, ΔP 表示晶体的压缩波的各向异性情况, ΔS_1 和 ΔS_2 表示剪切波的各向异性情况, 当值不为 1 时说明晶体的弹性是各向异性的, 否则就为各向同性。到目前为止, 由于没有大的 MAX 相单晶, 所以很难通过实验来确定它们的弹性常数。关于 MAX 相弹性模量的相关数据多数来源于理论计算。表 IV^[5,151,152] 汇总了目前通过计算得到的 50 种相关 MAX 相的弹性常数、杨氏模量 (E)、剪切模量 (G)、体模量 (B) 和泊松比 (ν)。从表中不难发现, 大多数 MAX 相陶瓷具有较高的体积模量 (115.66~266.00 GPa)、较低的剪切模量 (69.6~192 GPa) 和泊松比 (0.164~0.292), 而这一结果源于其独特的晶体结构和化学键特征。其中, 较高的弹性模量归功于 M-X 之间的强共价键, 这种强共价键还使其具有较高的强度, 而较低的剪切模量则是由 MX 片层和 A 原子面之间的弱结合所导致。

B. 热学性能

部分 MAX 相 (Ti₃AlC₂、Ti₂AlC、Cr₂AlC 等) 具有出色的抗氧化性能和氧化诱导自愈合能力, 因此可应用于高温领域。然而, 在开发这些应用之前, 了解它们的热学性能是很重要的, 包括它们的热导率、热容和热膨胀系数 (TECs) 等。

1. 导热系数

实验上, 通过测量热容 C_p 与导温系数 α 可以间

接求出材料的热导率 κ , 如公式 (4) 所示:

$$\kappa = \rho \cdot C_p \cdot \alpha \cdot 10^{-1} \quad (4)$$

其中 ρ 、 C_p 和 α 分别是材料的密度、热容以及导温系数。实验测量数据表明, MAX 相的热导率大致处于 12 到 60 W·K⁻¹·m⁻¹ 这一范围内 (表 V), 说明 MAX 相是良好的热导体, 在许多情况下, 它们在任何温度下都比相应的过渡金属具有更好的导热性。这一现象归因于 MAX 相内部较强的 M-X 共价键结合赋予了 MAX 相较大的晶格热传导。图 10^[152-156] 是部分 MAX 相的热导率随温度变化的曲线图。理论上, 材料的热导率由晶格热传导和电子热传导组成, 即:

$$\kappa_{\text{total}} = \kappa_e + \kappa_{ph} \quad (5)$$

由图 10 可以看出含 S 和 Al 的 MAX 相是良好的声子导体, Ti₂SC 在 MAX 相中表现出最高的室温热导率, 在 36 Wm⁻¹K⁻¹, Ti₃AlCN 的 κ_{ph} 值在室温下是 MAX 中最高的。电子热传导根据 Wiedmann-Franz 定律可以表示为: $\kappa_e = L_0 \sigma T$, 其中 $L_0 = 2.54 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ 是 Lorentz 常数, $\sigma = 1/\rho = 1/(aT + b)$ 是材料的电导率。可以看出, MAX 相的电子热传导随温度升高而变大, 因此不同的 MAX 相热导率表现出了不同的温度行为, 主要是因为晶格热传导随温度变化的不同所引起。同时, 固溶体中由于缺陷的引入, 与非固溶相相比热导率下降较明显。

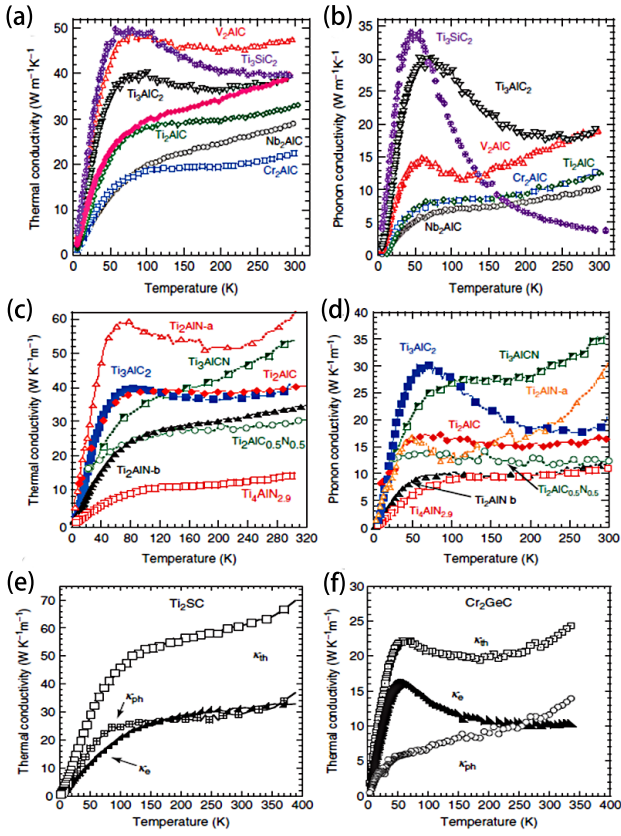


图 10. $M_x\text{AlC}$ ($M=\text{V}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Cr}, x=2, 3$) 和 Ti_3SiC_2 在低温区 (0–400 K) 的 (a) 总热导系数和 (b) 声子热导系数随温度变化的曲线图, $\text{Ti}_{n+1}\text{AlX}_n$ 的 (c) 总热导系数和 (d) 声子热导系数随温度变化的曲线图; (e) Ti_2SC 和 (f) Cr_2GeC 的总热导系数、电子热导系数以及声子热导系数随温度变化的曲线图 [152–156]

2. 热容及热膨胀

任何化合物最基本的热特性之一是它在恒压下的热容 C_p , 只有知道 C_p , 才能计算出化合物的自由能, 在低温下, C_p 可用于确定费米能级上的 DOS 态密度, $N(E_F)$ 以及德拜温度, 其中德拜温度也是更好的理解热容的基础。其关系公式如下:

$$C_p \approx C_v = \frac{12}{5} \pi^4 N k \frac{T^3}{\theta^3} \quad (6)$$

式中 C_v 为恒温热容, N 为阿伏伽德罗常数, T 为热力学温度。这一公式通常在 30 K 以下使用, 是计算绝对熵的重要公式。在 2–10 K 温度范围内, C_p 随 T 的增加而单调增加, 当重新绘制 K_{th} 时 (图 11), 线性拟合表示为:

$$\frac{C_p}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad (7)$$

即:

$$C_p \approx C_v = \gamma T + \beta T^3 \quad (8)$$

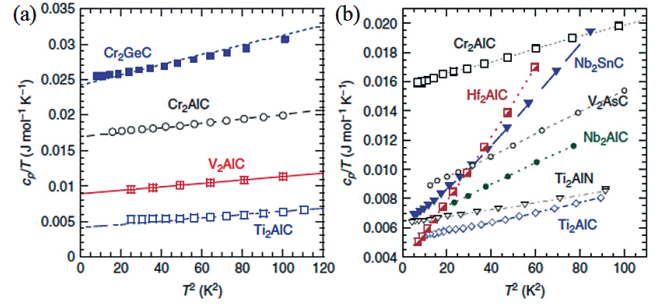


图 11. 部分 MAX 相 C_p/T 与 T^2 的曲线图 [152]

上式中数 γ 和 β 分别为电子热容系数和晶格热容系数, 图 11 是部分 MAX 相 C_p/T 与 T^2 的曲线图, 所有的相得到的直线证实了这些相符合上式的关系 [152]。

2017 年, 邓世杰等人 [157] 通过准谐德拜模型, 研究了压力与温度对 Ti_2AlX ($X=\text{C}, \text{N}$) 体模量、热容及热膨胀系数的影响, 发现体模量随温度的升高而减小, 但随压力的增大而增大。定容热容与定压热容的变化趋势相同, 高温下定容热容增加缓慢, 且遵循 Dulong-Petit 极限, Ti_2AlC 的定容热容在高温下高于 Ti_2AlN 。温度与压力对线膨胀系数的影响主要发生在低温区域, 压力超过 30 GPa 后, 压力对线膨胀系数的影响较小 (图 12)。

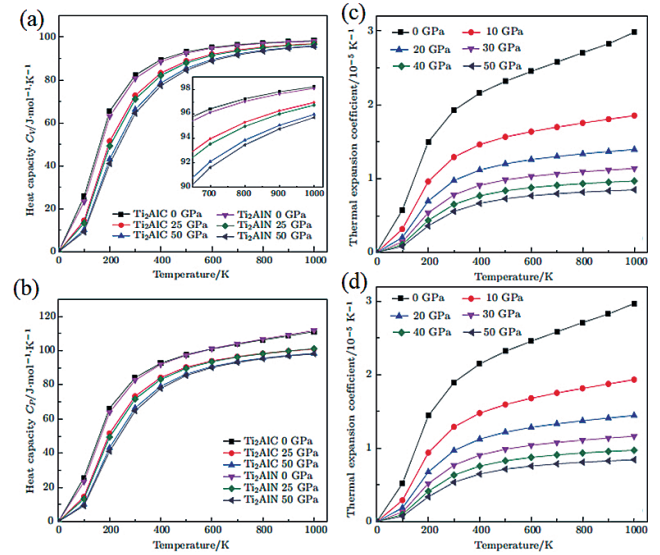


图 12. Ti_2AlC 与 Ti_2AlN (a) 定容热容 C_v 与 (b) 定压热容 C_p 随着压力和温度的变化, (c) Ti_2AlC 与 (d) Ti_2AlN 的热膨胀系数随着压力和温度的变化 [157]

C. 磁性能

早期, 对于 MAX 相的磁性能方面的探索工作比较少, 多数的 MAX 相是泡利顺磁材料, 可以通

过调节 M 位的固溶成分来调控磁性。以 Cr_2GeC 为例^[158], 研究表明 Cr_2GeC 的基态是反铁磁态, 铁磁态是亚稳态的, Mn 掺杂后会诱导铁磁性极化^[169]。虽然 Mn_2GeC 不存在, 但是用 Mn 部分替代 Cr 后形成的 $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GeC}$ 却可以稳定存在且具有磁性, 其 M 位 (Cr 或 Mn) 的平均磁矩随掺杂 Mn 的含量升高而增加, 其居里温度随 Mn 含量增加而升高 (居里温度在掺杂近 20% 时增加至室温附近)。 $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GeC}$ 的磁特性 (铁磁或者反铁磁) 依赖于 Mn 的浓度及 Cr 和 Mn 在晶格中的原子构型。铁磁态和反铁磁态之间的竞争结果依赖于局部化学成分和 M 位的有序状态。Ingason^[160] 通过超高真空磁控溅射的方法在 MgO (111) 基片上首次合成了在室温具有磁性的 $(\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_2\text{GeC}$ 单晶薄膜, 其在 50 K 时的饱和磁矩是每个 Mn 原子 $0.36\mu_B$, 剩余磁矩是每个 Mn 原子 $0.031\mu_B$ 。 Mn_2GaC 的剩余磁矩比 $(\text{Cr}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_2\text{GeC}$ 要高些, 在 50 K 的剩余磁矩为每个 M (Mo 或 Mn) 原子 $0.3\mu_B$, 剩余磁矩为每个 $0.15\mu_B$ 。用 Mo 替代 50% 的 Mn 后, 其磁性进一步增强。 $(\text{Mo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_2\text{GaC}$ 薄膜 (约 50 nm 厚) 具有目前 MAX 相中最高的剩余磁矩, 在 3 K 时的剩余磁矩为每个 M (Mo 或 Mn) 原子 $0.35\mu_B$ (饱和磁矩为 $0.66\mu_B$)。和 $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GeC}$ 类似, 其磁特性也是取决于铁磁和反铁磁之间的竞争。

在 MAX 相的 A 位引入磁性元素, 被认为是一项极大的挑战。此前研究普遍认为具有 3d 电子的 Fe、Ni、Co 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, 直至 2019 年, Li 等人^[161] 成功将磁性元素 Fe/Co/Ni/Mn 引入 MAX 相 A 位。该项工作通过结合扫描电子显微镜 Z 衬度成像技术和原子分辨的能谱分析技术, 验证了所有的磁性元素均分布于 A 位原子层内, M 位仅为单一钒元素。由于具有磁性的 Co、Ni、Mn 等元素与 Fe 具有相近的电负性和原子半径, 因此这些元素能够以任意组合及比例与 Sn 金属原子同时进入 A 位晶格中。通过在 MAX 相 A 位晶格中引入多种磁性元素, 不仅印证了 MAX 相有很好的包容性, 具备多组元调控的潜力, 还为 MAX 相材料的功能拓展提供极大的想象空间。此外, 该项工作还对新合成的 MAX 相 $\text{V}_2(\text{A}_x\text{Sn}_{1-x})\text{C}$ 进行了初步磁性研究, 结果表明 (图 13) $\text{V}_2(\text{A}_x\text{Sn}_{1-x})\text{C}$ 在低温下均表现具有“S”形特征磁滞回线, 随着温度的升高其饱和磁化强度 (M_s) 逐渐降低, 该现象说明 $\text{V}_2(\text{A}_x\text{Sn}_{1-x})\text{C}$ 是一种典型的软磁材料, 且其磁性能对不同的元素组合表现出的强烈依赖性, 因此, 可以通过改变 A 位磁性元素的含量和

组分对其磁性能进行调控。

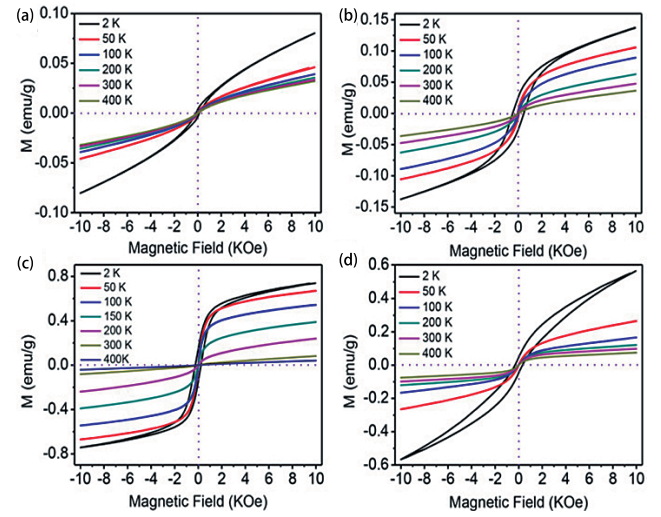


图 13. (a) $\text{V}_2(\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x})\text{C}$ 、(b) $\text{V}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Sn}_{1-x-y})\text{C}$ 、(c) $\text{V}_2(\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{Sn}_{1-x-y-z})\text{C}$ 和 (d) $\text{V}_2(\text{Mn}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{Ni}_n\text{Sn}_{1-x-y-z-n})\text{C}$ 在不同温度下的磁滞回线 ($-10\sim 10$ kOe)^[161]

D. 电磁屏蔽性能

随着高灵敏度电路的迅速发展, 电磁干扰 (Electromagnetic Interference, EMI) 已经引起越来越多的关注, 它会对电子器件的性能造成不利影响。陶瓷基电磁干扰屏蔽材料作为轻型结构电磁干扰屏蔽元件在飞机和航空航天领域有广阔的应用前景, 在过去的几年中已被确定为新型电磁屏蔽材料。与传统的金属和碳基电磁屏蔽材料相比, 陶瓷复合材料在机械刚性和热稳定性方面巨大优势, 可以保证其在恶劣环境下的功能。此外, 陶瓷具有较高的介电常数和介电损耗, 有利于 EMI 波的衰减。然而, 普遍较差的导电性成为陶瓷获得高 EMI 屏蔽效能 (SE) 的主要障碍。因此, 具有良好导电性能的 MAX 相陶瓷成为了理想的候选材料。目前对于 MAX 相应用在电磁屏蔽领域的研究很少, 仅对 Ti_3SiC_2 和 Ti_3AlC_2 进行了报道。

2008 年, Shi 等人^[162] 首次对 Ti_3SiC_2 材料在 X 波段和 Ku 波段的介电性能进行了测试, 结果表明 (图 14(a)), Ti_3SiC_2 材料的介电常数实部和虚部较高, 这与材料的电子结构和化学键合有关。与纯钛金属的 EMI-SE 相比, Ti_3SiC_2 材料具有更高的电磁屏蔽效能, Ti_3SiC_2 的 EMI-SE 可以分别达到 54 和 35 dB 的最大值和最小值, 由此可以说明 Ti_3SiC_2 材料可以用作有效的 EMI 屏蔽材料。

2018 年, Tan 等人^[163] 采用无压烧结和热压法制备了各种组织结构各异的 Ti_3AlC_2 陶瓷。在室温

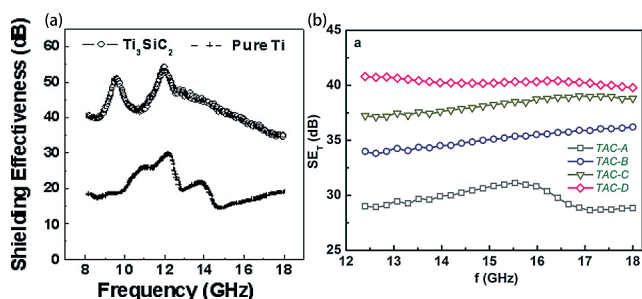


图 14. (a) Ti_3SiC_2 的 EIM-SE 随频率变化曲线^[162], (b) 不同微观结构的 Ti_3AlC_2 陶瓷表现出的不同的电磁干扰屏蔽能力^[163]

至 600°C 的 Ku 波段对其电磁干扰屏蔽性能进行了表征, 发现 Ti_3AlC_2 陶瓷的电磁干扰屏蔽性能表现出显著的微观结构依赖关系 (图 14(b)), Ti_3AlC_2 陶瓷结构致密、晶粒粗大, 有利于提高 EMI 屏蔽效率, 并且在高达 600°C 的高温下仍能保持良好的屏蔽性能。该研究表明, Ti_3AlC_2 陶瓷是一种很有前途的高温 EMI 屏蔽材料, 并为其他陶瓷基屏蔽材料实现高电磁干扰屏蔽效率提供了参考。

E. 电学性能

1. 电阻率

由 MAX 相的电子结构可以看出 (图 3), 它们在费米能级附近没有带隙的存在, 导带与价带之间的交叠很明显, 在不同方向上的交叠显示出较强的各向异性, 表明 MAX 相是一种具有明显各向异性导电特性的优良导体。到目前为止, 所有被研究的 MAX 相的电阻率都表现出金属特性: 电阻率随温度的升高而线性增加。根据这种关系, 可以用线性拟合来描述:

$$\rho(T) = \rho_0(1 - \beta(T - T_{RT})) \quad (9)$$

其中 ρ_0 是室温下的电阻率, β 是电阻率温度系数, 用 K^{-1} 表示, T 和 T_{RT} 分别是测量的温度和室温, 用 K 表示。表 VI^[164-166] 列出了目前已知 MAX 相在室温下的电阻率, 由表中数据可看出, 除 Ti_4AlN_3 ($2.6 \mu\Omega\text{m}$) 外的其他 MAX 相均呈现出较好的导电性。其中 Ti_2AlC 相比其对应的二元碳化物 TiC 的电阻率低二倍, 而电阻率最低的是 Hf_2PbC ($0.07 \mu\Omega\text{m}$), 电阻率最高的是 Cr_2AlC ($0.74 \mu\Omega\text{m}$)。MAX 相固溶体的电阻率高于对应的 MAX 相的电阻率, 如图 15(a) 所示, $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ 的电阻率比 Ti_2AlC 和 Ti_2AlN 要高一些, 并且在 X 位点上取代的 MAX 相固溶体比 M 位点取代的 MAX 相固溶体的电阻率更高。此外, 从

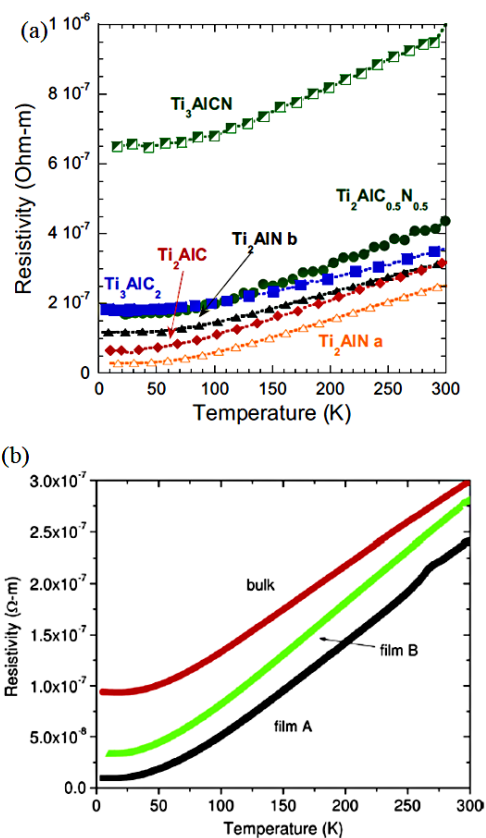


图 15. (a) M_2AX (Ti_2AlN 、 Ti_2AlC 、 Ti_2AlN 、 $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$) 和 M_3AX_2 (Ti_3AlC_2 、 Ti_3AlCN) 电阻率随温度的变化, (b) 不同 Ti_2GeC 样品 (块体、薄膜 1、薄膜 2) 电阻率随温度的变化^[164-166]

不同 Ti_2GeC 样品 (块体、薄膜) 电阻率随温度的变化曲线中 (图 15(b)) 可以看出, 样品的形态也对电阻率有所影响, Ti_2GeC 块体的电阻率高于 Ti_2GeC 薄膜。

对于 MAX 相导电性需要注意的一点是, 费米能级处的电子态密度仅决定了材料中载流子浓度, 材料导电性的大小还取决于载流子的迁移率。如 Cr_2AlC ($N(E_F) = 6.46 \text{ states/eV}\cdot\text{cell}$) 的电阻率要明显高于 Ti_2AlC ($N(E_F) = 2.16 \text{ states/eV}\cdot\text{cell}$) 的电阻率, 因为 Cr 的 d 电子轨道与 Al 的 p 电子轨道基本处于填满状态, 降低了电子的迁移率。

陶瓷材料的物理性质对合成过程和结晶质量非常敏感。已知在极低温下对电阻率的影响来源于晶格缺陷和杂质原子, 而不是晶格的热振动, 这种电阻率称为剩余电阻率。值得注意的是, 它是相对温度独立的。高的剩余电阻率值反映了晶体中存在较高程度的缺陷或杂质。然而, 对于剩余电阻率比 ($\text{RRR} = \rho(300 \text{ K}) / \rho(5 \text{ K})$), RRR 值越高, 缺陷或杂质程度越低。从图 15(a) 和图 15(b) 可以看出, 在 10 到 40 K 的温

表 VI. 目前已知的部分 MAX 相的电阻率^[164-166]

MAX phase	$\rho_0(\mu\Omega\text{m})/\text{RRR}$	MAX phase	$\rho_0(\mu\Omega\text{m})/\text{RRR}$
M ₂ AX	Ti ₂ AlN 0.25/8.5	Nb ₂ AlC 0.39	
	Ti ₂ AlC 0.36/4.8	Nb ₂ SnC 0.25/0.45	
	Ti ₂ SnC 0.07	Hf ₂ SnC 0.41/0.45	
	Ti ₂ GeC 0.3/3.2	Hf ₂ InC 0.19	
	Ti ₂ SC 0.54	Hf ₂ PbC 0.07	
	Ti ₂ InC 0.2	Ta ₂ AlC 0.25	
	V ₂ AlC 0.26	Zr ₂ SnC 0.14/0.28	
	Cr ₂ AlC 0.74	Zr ₂ PbC 0.36	
	Ti ₃ SiC ₂ 0.22/7.3	Ti ₃ (Si _{0.5} Ge _{0.5})C ₂ 0.27/3.1	
M ₃ AX ₂	Ti ₃ GeC ₂ 0.26/4.7	Ti ₃ Si(C _{0.5} N _{0.5}) ₂ 0.4/1.5	
	Ti ₃ AlC ₂ 0.35/1.95		
	Nb ₄ AlC ₃ 0.44, 0.75		
M ₄ AX ₃	TiC 0.68	Ti ₄ AlN ₃ 2.61/1.1	
		VC 0.6	
MX	TiN 0.2, 0.25	TaC 0.25	
	HfC 0.37	NbC 0.35	

度范围内, 电阻率与温度无关。剩余电阻率, 它提供了一个测量或估计晶体的缺陷或杂质程度的方法。在 Ti₂AlN, Ti₂AlC, Ti₂AlN, Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5} 中, 剩余电阻率明显增大。对于 Ti₂AlN, 试样 A 的结晶质量较高, 这是由较低的剩余电阻率决定的。由于 Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5} 固溶体的 X 位点上没有周期性, 将出现更多的电子散射, 从而增加电阻率。与普通 Ti₃AlC₂ 相比, 固溶体 Ti₃AlCN 的剩余电阻率有较高的位移。图 15(b) 可以看出, 大块试样的电阻率大于薄片状试样的电阻率。然而, 具有较高结晶质量的样品 A 的电阻率低于样品 B。这些结果可以扩展到剩余电阻率。如表 VI 所示, 相同相的报道结果存在差异, 这可以根据剩余电阻率值和合成方法不同来解释。

2. 霍尔系数和 Seebeck 系数

电阻率是电导率的倒数。后者可以归结为材料传输电荷的能力, 此外, 它与载流子的密度和机动性成正比。为了将宏观测量(电阻率)与微观特征联系起来, 需要进行更决定性的测量, 如霍尔效应和塞贝克(Seebeck)效应测量。霍尔效应为确定主载流子提供了一种重要而准确的方法。霍尔常数的符号 R_H 表示在传导过程中是电子还是空穴占据主导地位。当电子(空穴)是主要的载流子时, R_H 为负(正)。Seebeck 效应测量的是当其中一方的温度高于另一方时的热电功率($\mu\text{V}/\text{K}$)。除了 Ti₄AlN₃ 和 Ti₄AlN_{2.9} 外, 所有研究的 MAX 相均具有较低的霍尔常数值。此外, 在低温下, 霍尔常数与温度有关, 如图 16(a) 所示。从 0 到 300 K, 霍尔常数在一个中等值附近波动, 并且与温度无关。在低温下, Ti₃SiC₂ 表现出强烈的温度依赖性, 在 100 K 以上表现出微弱

的依赖性。对于 Ti₄AlN₃, 霍尔常数为正, 因此导电主要由空穴载流子主导。通常情况下, MAX 相的 Seebeck 系数较弱, 如图 16(b) 所示, 在 40 K 以下, 除了 Ti₂AlC 外, 所有系数都是正的, 但随着温度的升高, Seebeck 电压的升高趋势不同, 其中 Ti₃AlCN 固溶体对温度的依赖性最大, Ti₂AlC 的依赖性最小。此外, Ti₃SiC₂ 的热电效应较为独特, 它在较大的温度范围内(从 300 K 到 850 K)均没有明显的 Seebeck 系数。Chaput 等人通过计算认为 Ti₃SiC₂ 中热电效应主要来自于费米能级附近的两种能带: 主要沿基面的类空穴能带和主要沿 c 轴的类电子能带。它们的热电系数反号, 但相互补偿, 导致 Ti₃SiC₂ 总热电系数近似为零。这一现象在材料中较为少见, 目前热电测量实验中必须使用铅丝作校正, 而具有零热电系数的 Ti₃SiC₂ 在热电测量实验中可以作为参比直接测量其它材料的绝对热电系数, 这具有十分实用的价值^[164, 165]。

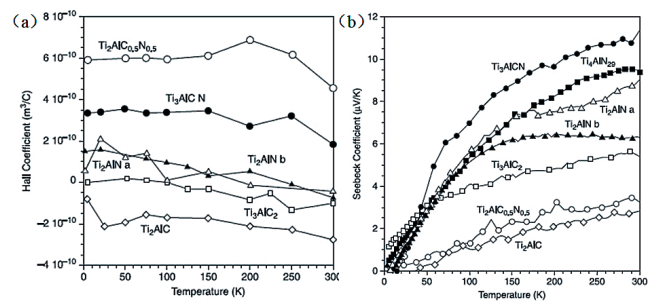


图 16. Ti₂AlN、Ti₂AlC、Ti₂AlN、Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5}、Ti₃AlC₂、Ti₃AlCN 的 (a) 霍尔系数, (b) Seebeck 系数随温度的变化^[164, 165]

3. 超导性

目前在 MAX 相体系中已发现数种在低温下会发生超导转变的相。这一现象不论是在理论研究还是实际应用中都十分引人注目。关于三元 MAX 相的超导电性报道最早出现在 1960 年代, 当时 Toth^[167] 发现 Mo_2GaC 的超导临界转变温度为 3.9 K。随后, Bortolozzo^[168,168,170]、Shein^[171] 以及 Xiang^[172] 等人又陆续发现 Nb_2SnC 、 Nb_2InC 、 Ti_2InC 、 Ti_2InN 、 Nb_2SC 、 Nb_2AsC 、和 Nb_2AlC 等 MAX 相是超导材料。表 VII 总结了目前已知的 MAX 相超导材料及其超导临界转变温度, 作为比较相应的二元碳化物及超导转变温度也一并列出。表 VII 中所列 MAX 相都属于低温超导体, 超导电性的物理机制符合 Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 超导理论: 即电子间通过晶格振动(虚声子)为媒介, 在电子-声子耦合作用下形成相互吸引的 Copper 电子对, 它们在晶格中传输不受晶格振动的散射而产生电阻, 材料显示超导电性。因此研究 MAX 相中的强电子-声子耦合对揭示超导电性的物理机制至关重要。

表 VII. 目前已知的 MAX 相超导材料及其超导临界转变温度^[168-172]

MAX 相	超导转变温度	二元相	超导转变温度
Mo_2GaC	3.9 K	Mo-C	14.3 K
Nb_2SnC	7.8 K		
Nb_2InC	7.5 K	Nb-C	11K
Nb_2SC	5 K		
Nb_2AsC	2 K		
Nb_2AlC	0.44 K		
Ti_2InC	3.1 K	Ti-C	未发现超导性
Ti_2InN	7.3 K	Ti-N	5.6 K
Lu_2SnC	5.2 K		

F. 抗辐照损伤性能

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。大量的高能离子模拟辐照和中子辐照研究均显示出 MAX 相材料具有良好的耐辐照损伤性能。

2009 年, Nappe^[173] 等研究了 Xe 离子辐照对 Ti_3SiC_2 的影响, 显示出 Ti_3SiC_2 和杂质相的表层非晶化, 以及核相互作用导致的选择性晶界溅射。与 4 MeV Au 离子的核碰撞, 剂量高达 4.3 dpa, 会导致 Ti_3SiC_2 发生 2.2% 的变形量。同时, 该研究团队又探索了 Ti_3SiC_2 在多种离子和能量作用下的结构变化。Liu^[174] 等人通过 X 射线衍射 (XRD) 和纳米

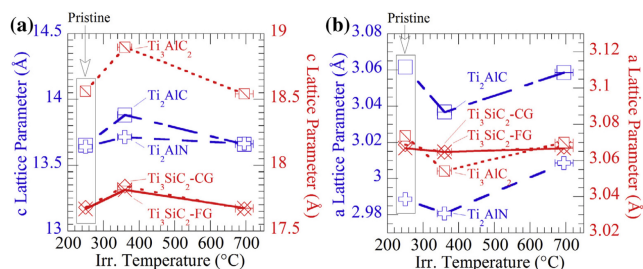


图 17. Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 、 Ti_3SiC_2 和 Ti_2AlN 的多晶样品在低剂量辐照后 (0.1 dpa), (a) 晶格常数 c 和 (b) 晶格常数 a 在不同温度下的变化对比图^[176]

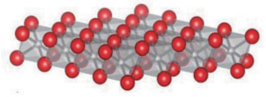
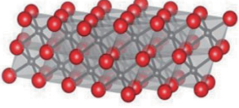
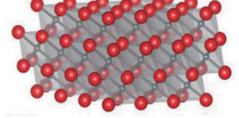
压痕对 Ti_3SiC_2 进行了表征, 发现其晶格常数 c (c-LP) 在 800°C 退火的辐照下有所扩大。他们还报告了 $\beta\text{-Ti}_3\text{SiC}_2$ 相存在的可能, 以解释在辐照后 XRD 图谱中发现的新峰的存在。随着剂量的增加, 衍射峰会由于晶格扰动而消失。2010 年, Bugnet^[175] 等研究了 100 KeV Ar^{2+} 离子辐照对多层 $(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}/\text{Ti}_2\text{AlN}_x$ 薄膜的影响。同年, Whittle 等人报道了 Ti_3AlC_2 和 Ti_3SiC_2 在 1 MeV Kr^{2+} 和 1 MeV Xe^{2+} 的照射下具有非常高的抗非晶化性, 可达 25 dpa。

2014 年, TallMan^[176] 等人报导了中子辐照对 Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 、 Ti_3SiC_2 和 Ti_2AlN 的多晶样品的影响, 如图 17 所示, 其中 Ti_3SiC_2 展现出最小的晶格畸变。 Ti_3SiC_2 和 Ti_2AlC 在中子辐照后保持相稳定, 而 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlN 则分解为其二元 MX 对应物, 即 TiC 和 TiN 。

2019 年, Wang^[177] 等人利用北京大学的 2×1.7 MV 串联静电加速器系统辐照了纳米层状金属陶瓷- $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ 相材料, 并通过高分辨透射电镜和原子形貌探针等观测方法, 在原子尺度上揭示了这类材料的抗辐照损伤机制。从物理学角度来看, 材料的抗辐照能力取决于材料形成和容纳点缺陷的能力。在这方面, 缺陷的高度集中会导致材料不稳定, 耐辐照性的最重要缺陷过程是 Frenkel 反应和反位反应。高的 Frenkel 能量和反位能的材料会有更强的辐照持久力, Hadi^[178] 等人研究比较了一系列 Nb 基 MAX 相 (Nb_2AC : $\text{A}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{In}, \text{Sn}, \text{As}, \text{P}$, 和 S) 的抗辐照能力, 基于密度泛函理论, 计算产生缺陷过程中的 Frenkel 能量和反位能, 相比于其他 Nb 基 MAX 相, Nb_2SnC 具有更高的缺陷能从而预测其具有更优异的抗辐照性能。

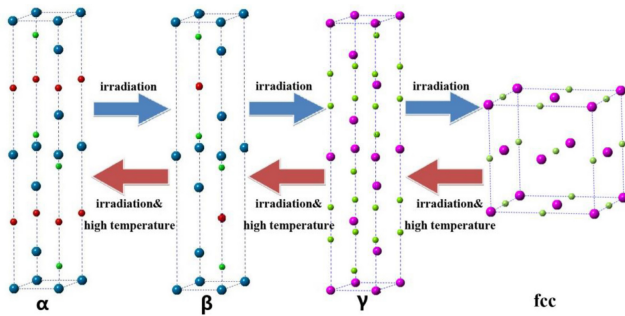
以往对 Ti_3AlC_2 辐照性能的研究主要集中在离子、质子和中子辐照, 电子辐照对 Ti_3AlC_2 材料的影响很少被报道。2020 年, Huang^[179] 等人利用透射电子显微镜对 Ti_3AlC_2 进行不同时间的电子辐照, 原位

表 VIII. 目前报道的 MXene 以及几种典型的晶体结构

M ₂ X		M ₃ X		M ₄ X	
					
Sc ₂ C [*]	Ti ₂ C [#]	Ti ₃ C ₂ [#]	Zr ₃ C ₂ [#]	Ta ₄ C ₃ [#]	Ti ₄ N ₃ [#]
Ti ₂ N [*]	Zr ₂ C [*]	Ti ₃ N ₂ [*]	(Cr ₂ Ti)C ₂ [#]	V ₄ C ₃ [*]	Nb ₄ C ₃ [#]
Ti ₂ N [*]	Zr ₂ C [*]	(Mo ₂ Ti)C ₂ [#]	(Mo ₂ Zr)C ₂ [*]	(Mo ₂ Ti ₂)C ₃ [*]	(Ti,Nb) ₄ C ₃ [#]
Mo ₂ N [*]	Nb _{1.3} C [*]	(Ti,V) ₃ C ₂ [#]	(Cr,V) ₃ C ₂ [#]	(Nb,Zr) ₄ C ₃ [#]	(Mo ₂ V ₂)C ₃ [*]
Hf ₂ N [*]	V ₂ N [*]	Ti ₃ (C,N) ₂ [*]	(Ti ₂ Ta)C ₂ [*]	(Mo ₂ Nb ₂)C ₃ [*]	(Mo ₂ Ta ₂)C ₃ [*]
Cr ₂ C [*]	Mo ₂ C [#]	(Mo ₂ V)C ₂ [*]	(Mo ₂ Nb)C ₂ [*]	(Cr ₂ V ₂)C ₃ [*]	(Cr ₂ Nb ₂)C ₃ [*]
W ₂ C [*]	Cr ₂ N [*]	(Mo ₂ Ta)C ₂ [*]	(Cr ₂ V)C ₂ [*]	(Cr ₂ Ta ₂)C ₃ [*]	(Cr ₂ Ti ₂)C ₃ [*]
(Ti,V) ₂ C [#]	(Ti,Nb) ₂ C [#]	(Ti ₂ Nb)C ₂ [*]	(Cr ₂ Ta)C ₂ [*]	(Ti ₂ Nb ₂)C ₃ [*]	(V ₂ Ti ₂)C ₃ [*]
Ti ₃ C ₂ [#]	Nb ₂ C [#]	(Cr ₂ Nb)C ₂ [*]	(Mo ₂ Sc)C ₂ [*]	(V ₂ Nb ₂)C ₃ [*]	(V ₂ Ta ₂)C ₃ [*]
Ta ₂ C [*]	V ₂ C [#]	(Mo ₂ Hf)C ₂ [*]	(W ₂ Hf)C ₂ [*]	(Ti ₂ Ta ₂)C ₃ [*]	(Nb ₂ Ta ₂)C ₃ [*]
Mo ₂ N [#]	Wo _{1.3} C [#]	(W ₂ Ti)C ₂ [*]	(W ₂ Zr)C ₂ [*]	(Ti ₂ Ta ₂)C ₃ [*]	(Nb ₂ Ta ₂)C ₃ [*]

注: (#代表理论预测, *代表实验合成)

观察其结构和形态的变化, 观察过程中发现部分原子被喷散了, 剩下的原子重新排列, 形成了堆积缺陷、空位缺陷和孪晶, Ti₃AlC₂ 先转化为 TiC, 随着辐照时间的延长, 发现了非晶态晕。

图 18. 室温与高温辐照下 Ti₃AlC₂ 的相变过程^[180]

最近, Deng 等人^[180]对 Ti₃AlC₂ 的慢正电子湮没、多普勒光谱和高分辨率透射电子显微镜的抗辐照性能进行了系统的报导。在室温环境下, Ti₃AlC₂ 的整个微观结构的相变过程从 α 到 β 到 γ 再到 fcc 结构, 而在高温辐照下, 又会引起逆(复苏)相变的过程(如图 18 所示)。在 5×10^{15} 个离子/cm² 的通量以上, 辐照会产生大量的简单空穴, 其密度达到饱和。这些相变和恢复过程以及空位饱和现象是 Ti₃AlC₂ 具有良好的耐辐照损伤能力和抗非晶化能力的主要原因。综上所述, Ti₃AlC₂ 材料表现出了良好的抗辐照性能, 特别是在高温下的抗辐照性能, 对这类材料的研究为新型核能系统结构材料的设计提供了一种有前景的新概念和新方法。

V. MAX 相的二维衍生物 — MXene

MAX 相晶体结构中的 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。2011 年, Naguib 等人^[181]利用这种结构特点, 通过氢氟酸刻蚀剥离 Ti₃AlC₂ 中的 Al 原子层, 成功合成了 Ti₃C₂-T_x 二维片层材料, 其中 T_x 为 Ti₃C₂ 表面的基团(一般为 -O、-F、-OH、-Cl 等)。在此之后, Rosen 等^[110]许多科研人员效仿这种将 M_{n+1}X_n 从 MAX 相中分离出来的方法, 合成了一系列二维过渡族金属碳氮化物材料(Ti₂CT_x、V₂CT_x、Ta₄C₃T_x、TiNbCT_x和 Ti₃CNT_x等)。由于该系列二维过渡族金属碳氮化物材料的原子结构和石墨烯的碳原子堆积方式相似, 空间群均为 P6₃/mmc, 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。MXene 材料一经报道便引发了全世界的关注, 表 VIII 是目前发现的 MXene 以及几种典型的晶体结构, 目前已经报道了近 60 余种 MXenes, 充分体现了组分灵活可调的优点。

MXene 在具有和石墨烯类似的高比表面积和高电导率(最高可达 14000 S/cm)的同时, 还具备纳米层厚可控以及在水或有机溶剂中能够稳定地分散等优势, 因此在超导、电磁屏蔽、催化、电化学以及储能等领域显示出了巨大的应用潜力, 目前, 已经有许多关于 MXene 在这些领域应用的综述报道, 本文就不再赘述, 主要介绍一下自 2020 年 1 月份以来关于 MXene 的最新研究成果。

MXene 成分组成的多样化决定了它在多个领域应

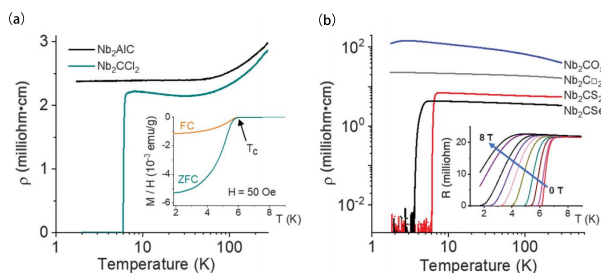


图 19. Nb_2CT_n MXenes 中的电子输运 (A) 和超导性表征 (B) [184]

用的可能性, 激发了大量科研人员的研究兴趣。2020 年 3 月, Han [182] 等人研究了 16 种不同晶体的电磁屏蔽性能, 包括单晶系晶体、双金属有序碳化物晶体以及随机固溶体 M 和 X 元素晶体。探索了元素组成、层结构和过渡金属排列对 MXenes 的电磁屏蔽性能的影响。利用旋涂、喷雾涂布以及真空辅助过滤等方法制备不同厚度的薄膜 (从纳米到微米)。在微米厚的薄膜中, 所有的 MXenes 都实现了有效的电磁干扰屏蔽 (20 dB)。喷涂 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 薄膜, 厚度仅为 40 nm, 电磁干扰屏蔽效果可达 21 dB。同时, 该项研究验证, 在不同元素比例的固溶体中可以实现可调的电磁干扰屏蔽性能。此外, 作者还提出了一种模拟评估 MXene 薄膜电磁屏蔽性能的通用模型, 即传递矩阵模型。该传递矩阵模型可以拟合高导电晶体的电磁干扰屏蔽数据, 但不能描述低导电材料的行为, 当 MXenes 薄膜电导率很低时, 其电磁屏蔽数值会高于理论模型预测值, 因为在含大量极性表面官能团的低电导率二维材料中, 电导率并不是影响电磁屏蔽性能的唯一因素, 强极化作用以及伴随的弛豫损耗, 同样有助于电磁波的吸收。

研究表明, MXene 的层间距对其性能 (如导电性、电容量) 有很大的影响。2020 年 3 月, Zhao [183] 等人对 $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{Tx}$ 纳米片进行了分层, 得到了层间距为 1.77 nm 的独立膜, 是目前拥有最大层间距的 MXene 材料。当 $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{Tx}$ 薄膜作为超级电容器电极时, $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{Tx}$ 在 1 M H_2SO_4 、1 M KOH 和 1 M MgSO_4 的扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 表现出高容量电容, 分别为 1075、687 和 $506 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。通过原位 X 射线衍射技术探索 $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{Tx}$ 在 1 M H_2SO_4 和 1 M MgSO_4 中电化学充电过程的结构变化, 结果表明, 在循环过程中, 由于 MXene 层之间的空间足以容纳阳离子的插入和退插入, 所以层间间距 (21 Å) 几乎没有变化, 这提高了 $\text{Nb}_4\text{C}_3\text{Tx}$ MXene 储能器件性能的稳定性。

对于 MXene 材料, 除了其组成成分和结构特征对其性能有一定的影响外。其表面官能团对其性能的调控也起到十分重要的作用。2020 年 7 月, Dmitri V. Talapin [184] 课题组通过在熔融无机盐中进行取代和消除反应来引入和移除表面基团。成功地合成了具有 O、NH、S、Cl、Se、Br 和 Te 等一系列新表面末端的 MXenes, 以及没有表面末端的裸 MXenes。这些 MXenes 材料具有独特的结构和电子特性。通过表面修饰可控制 MXene 晶格中的原子间距离, 并且与未应变的碳化钛晶格相比, 以碲化物 (Te^{2-}) 配体终止的 $\text{Ti}_{n+1}\text{C}_n$ ($n = 1, 2$) MXenes 表现出巨大的 (>18%) 平面晶格扩展。通过表面基团修饰还可实现碳化铌 MXene 的超导性。如图 19 所示, 表面基团决定了 Nb_2CT_n MXenes 材料的电子传输性质, 结果表明, 表面基团是 MXene 超导性的最主要贡献者, 这与表面基团影响双轴晶格应变、声子频率和电子声子耦合强度是一致的。温度高于 30 K 时, MAX 相样品和 MXene 样品均显示出相似的比电阻率, 当样品冷却时电阻率会降低, 这种温度依赖性通常与金属导电性有关。

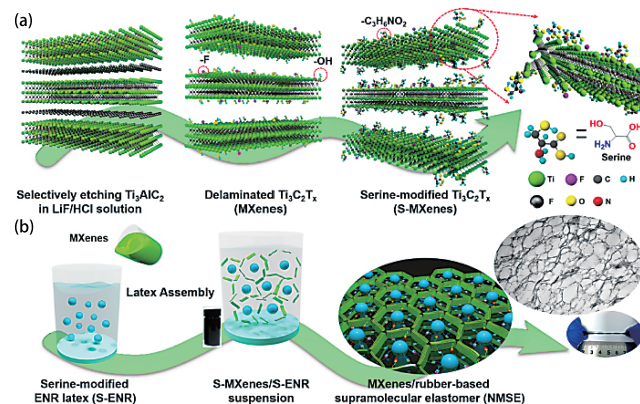


图 20. NMSE 的制备工艺: (a) 丝氨酸酯化反应对 MXene 纳米片进行表面改性, (b) 通过乳胶组合法在 NMSE 中构建纳米 MXene 网络 [185]

此外, MXene 材料在传感器以及近红外纳米光子应用中也具有一定的潜力。2020 年 2 月, Guo 等人 [185], 受蛋白质中氨基酸的超分子相互作用的启发, 报道了一种基于纳米结构的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{MXenes}$ /橡胶复合超分子弹性体 (NMSE) 的高灵敏度、坚固以及可自主修复的柔性电子传感器。制备过程如图 20 所示, 选取丝氨酸对 MXene 纳米薄片进行改性处理。MXene 与弹性体分子链之间的蛋白质激发的超分子氢键界面, 使 NMSE 在完全破坏后, 在室温下能完全恢复其原本改善的机电性能。同时, 灵敏而稳定的纳米结构导电网络使电子传感器具有高规因数、低应变检测

极限、响应时间快、重现性好等优点,能够准确地检测人体微小的生理活动和水分变化。此外,Guo 等人还开发了一个基于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{MXenes}$ /橡胶传感器与完整的信号处理和命令输出系统集成的传感平台,显示了语音控制动作的良好可行性。这种高性能的自疗 MXenes /橡胶传感平台使软机器人、人工智能和健康监测的广泛应用成为可能。2020 年 7 月, Wang 等人^[186]系统地研究了 Nb_2C 在可见光到近红外波段的宽带非线性光学响应和激发载流子动力学。得到的非线性光学响应与波长和激发强度有关,三阶非线性光极化率 $\text{Im}^{(3)}$ 和品质因子的虚部分别为 -1.4×10^{-10} esu 和 7.5×10^{-12} esu·cm。值得注意的是, Nb_2C 纳米片在近红外中的非线性吸收响应反演特性(例如从饱和和吸收到双光子吸收的转变)有望在非线性光学中得到重要应用,如光开关。此外, Wang 等人还证明了依赖于波长的弛豫时间由两个不同的弛豫分量组成,即时间常数,其中一个为几百飞秒,另一个为几皮秒。该项研究的结果显示了二维 Nb_2C 在近红外纳米光子应用中的潜力,并为基于二维材料的纳米光子器件和其他器件提供了一个有前途的候选者。

VI. 总结与展望

MAX 相作为一类具有独特三元层状晶体结构的结构-功能一体化材料,它的种类多样性已经展现的淋漓尽致,但其在诸多领域的应用性能并未被充分的挖掘,早期对 MAX 相陶瓷性能的研究主要集中在力学性能、高温氧化及腐蚀性能等。而作为功能材料重要参数的物理性能研究较少,在近几年才有少量的报道。由此可看出对 MAX 相中新材料的探索、对现有材料的性能优化以及应用前景的探索仍是一个长期、且有深远意义的课题。

为了进一步推动 MAX 相材料的应用,未来的研究应侧重于以下几方面:

1. 随着对 MAX 相材料研究的不断深入,一些具有新颖结构的 MAX 相材料相继涌现,为 MAX 相的研究提出了挑战的同时也开辟了很多新的方向,如:从电子及原子结构出发,建立新颖结构 MAX 相成分、结构与性能之间的本征关系;利用基因组工程进行新结构 MAX 相材料成分设计及结构构筑;探索新颖结构在电磁屏蔽、超导、电化学等多种领域的应用前景等。
2. 迄今为止,大多数 MAX 相的物理性能如磁性、超导电性等还未被系统研究,目前仅对少量

的 MAX 相进行了相关物理性能的报道,而在这些报道中,对 MAX 相物理机制的研究还不够深入,甚至处于众说纷纭的状态。因此,加深机理研究,以理论计算作为辅助,探索新的、具有潜在应用价值的功能型 MAX 材料仍是重要的研究方向。

3. 目前合成 MXene 主要是以腐蚀性强的 HF 酸或含 F 盐对 MAX 相材料进行刻蚀,该制备手段危险系数极高,因此,开发出一种安全、环保、易操作、成本低的制备 MXene 的方法是实现其应用化的首要任务。

此外,目前对于 MXene 的改性研究主要是利用化学法进行不同表面官能团的修饰,而对 MXene 表面官能团的精确调控技术还很难掌握,重复性低且主要集中在化学法,对于采取一些物理手段进行改性研究的几乎没有。由此可见,在含不同官能团 MXene 的精确可控合成、物理改性以及官能团对 MXene 晶体与电子结构及本征物理特性的影响等方面需要我们更加深入的研究。

致 谢

本文得到国家自然科学基金(No. 52001011)、中国博士后科学基金(No. 2020M670509)、广东省自然科学基金(No. 2018A0303100018)和广东省基础与应用基础研究基金(No. 2020A1515110490)的资助。

参考文献

- [1] Wolfsgruber H, Nowotny H, Benesovsky F. *Monatshefte Für Chemie Und Verwandte Tle Anderer Wissenschaften*, 1967, **98**(6): 2403-2405
- [2] Jeitschko W, Nowotny H. *Monatshefte Für Chemie Und Verwandte Tle Anderer Wissenschaften*, 1967, **98**(2): 329-337
- [3] Nowotny V. *Prog. Solid. State Chem.*, 1971, **5**(71): 27-70
- [4] Barsoum M W, Tamer El-Raghy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 1953
- [5] Barsoum M W. *Prog. Solid. State Chem.*, 2000, **28**(1): 201-281
- [6] Tall Man D J, Hoffman E N, Caspi E A N, et al. *Acta Mater.*, 2015, **85**: 132-143
- [7] Song P, Sun J, Wang Z, et al. *Nucl. Instru. Meth. Phys. Res. Sec. B*, 2014, **326**: 332-336
- [8] Bugnet M, Mauchamp V, EKLUND P, et al. *Acta Mater.*, 2013, **61**: 7348-7363
- [9] Nappe J C, Monnet I, Grosseau P, et al. *J. Nuc. Mater.*, 2011, **409**: 53-61

- [10] Whittle K R, Blackford M G, Aughterson R D, *et al. Acta Mater.*, 2010, **58**: 4362-4368
- [11] Liu X, Le FLEM M, BÉCHADE J-L, *et al. Nucl. Instru. Meth. Phys. Res. Sec. B*, 2010, **268**: 506-512
- [12] Zhang L, Qi Q, Shi L Q, *et al. Appl. Surf. Sci.*, 2012, **258**: 6281-6287
- [13] Le Flem M, Liu X M, Doriot S, *et al. Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2010, **7**: 766-775
- [14] Huang Q, Liu R, Lei G, *et al. J. Nuc. Mater.*, 2015, **465**: 640-647
- [15] Wang C, Yang T, Xiao J, *et al. Acta Mater.*, 2015, **98**: 197-205
- [16] Nappe J C, Maurice C, Grosseau P, *et al. J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, **31**: 1503-1511
- [17] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, *et al. Adv. Mater.*, 2014, **26**: 992-1005
- [18] Sun Z M, Gupta S, Ye H, *et al. J. Mater. Res.*, 2005, **20**: 2618-2621
- [19] Zhang P, Shen L W, Ouyang J, *et al. J. Alloys Compd.*, 2015, **619**: 488-497
- [20] Zhang P, Liu Y, Ding J, *et al. Physica B*, 2015, **475**: 90-98
- [21] Gai J, Chen J, Zhang H, *et al. Ceram. Int.*, 2016, **42**: 6868-6873
- [22] Gai J, Chen J, Zhang H, *et al. Scr. Mater.*, 2015, **108**: 92-95
- [23] Sun Z M. *Int. Mater. Rev.*, 2011, **56**(3): 143-166
- [24] Barsoum M W, Farber L, Levin I, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**: 2545-2547
- [25] Palmquist J P, Li S, Persson P O, *et al. Phys. Res. B*, 2004, **70**: 165401-165413
- [26] Lane N J, Naguib M, Lu J. *et al. J. Eur. Ceram.*, 2012, **32**: 3485-3491
- [27] Wang X, Zhang H, Zheng L, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**: 1508-1510
- [28] Lin Z J, Zhuo M J, Zhou Y C, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(12): 3765-3769
- [29] Zhang J, Liu B, Wang J Y, *et al. J. Mater. Res.*, 2018, **24**, 39-49
- [30] Lapauw T, Lambrinou K, Cabioc'h, T, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, **36**(8): 1847-1853
- [31] Lapauw T, Halim J, Lu J, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, **36**(3): 943-947
- [32] Manoun B, Saxena S K, El-Raghy T, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(20): 201902.1-201902.3
- [33] Hu C F, Li F Z, Zhang J, *et al. Scr. Mater.*, 2007, **57**(10): 893-896
- [34] Etzkorn J, Ade M, Hillebrecht H. *Cheminform*, 2010, **38**(46): 7646-7653
- [35] Hu C, Zhang J, Wang J, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **91**(2): 636-639
- [36] Ingason A S, Petruhins A, Dahlqvist M, *et al. Mater. Res. Lett.*, 2014, **2**(2): 89-93
- [37] Cuskelly D T. *et al. J. Solid State Chem.*, 2015, **230**: 418-425
- [38] Eklund P, Dahlqvist M, Tengstrand O, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 2012, **109**(3): 035502
- [39] Högborg, H, Eklund P, Emmerlich J, *et al. J. Mater. Res.*, 2011, **20**(04): 779-782
- [40] Li M, Lu J, Luo K, *et al. Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**(11): 4730-4737.
- [41] Dubois S, Cabioc'h T, Chartier P, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(8): 2642-2644
- [42] Lapauw T, Tunca B, Cabioc'h, *et al. J. Eur. Ceram. Soc.*, 2017, **37**: 4539-4545.
- [43] Kuchida S, Muranaka T, Kawashima K, *et al. Physica C Superconductivity*, 2013, **494**: 77-79
- [44] Fashandi H, Dahlqvist M, Lu J, *et al. Nat. Mater.*, 2017, **16**: 814-819
- [45] Johannes E, Martin A, Dominik K, *et al. J. Solid State Chem.*, 2009, **182**: 995-1002
- [46] Pietzka M A, Schuster J C. *J. Phase Equilib.*, 1994, **15**(4): 392-400
- [47] Sokol M, Natu V, Kota S, *et al. Trends Chem.*, 2019, **1**(2): 210 - 223
- [48] 李建华, 张超, 王晓辉. *现代技术陶瓷*, 2017, **38**(01): 3-20; Li J H, Zhang C, Wang X H. *Adv. Ceram.*, 2017, **38**(01): 3-20
- [49] Lapauw T, Halim J, Lu J, *et al. J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, **36**(3): 943-947
- [50] Medvedeva N I, Novikov D L, Ivanovsky A L, *et al. Phys. Rev. B*, 1998, **58**(24): 90178-16050
- [51] Zhou Y C, Sun Z M. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2000, **12**(28): L457
- [52] Zhou Y C, Sun Z M. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2000, **12**: L457-L462.
- [53] Ching W Y, Mo Y, Rulis P, *et al. The 26th Annual Conference on Fossil Energy Materials*, National Energy Technology Laboratory, US Department of Energy. 2012
- [54] Zhang H, Wang X H, Ma Y H, *et al. J. Adv. Ceram.*, 2012, **1**: 268-273
- [55] Chen H X, Yang D L, Chen X L, *et al. Angew. Chem. Int. Edit.*, 2019, **131**(14): 4624 - 4628
- [56] Rosen J. *Cheminform*, 2015, **46**(25)
- [57] Fashandi H, Lai C C, Dahlqvist M, *et al. Chemi. Commun.*, 2017, **53**: 9554-9557
- [58] Fashandi H, Dahlqvist M, Lu J, *et al. Nat. Mater.*, 2017, **16**: 814-818
- [59] Phatak N A, Saxena S K, Fei Y, *et al. J. Alloys Compd.*, 2009, **475**(1-2): 629-634
- [60] Ganguly A, Zhen T, Barsoum M W. *J. Alloys Compd.*, 2004, **376**(1-2): 287-295
- [61] Zhang H B, Zhou Y C, Bao Y W, *et al. Acta Mater.*, 2004, **52**(12): 3631-3637
- [62] Zhou Y C, Chen J X, Wang J Y. *Acta Mater.*, 2006, **54**(5): 1317-1322
- [63] Gao, H L, Benitez, *et al. Mater. Sci. Eng. A*, 2016, **676**: 197-208
- [64] Manoun B, Saxena S K, Hug G, *et al. J. Appl. Phys.*, 2007, **101**(11): 329
- [65] Anasori B, Xie Y, Beidaghi M, *et al. ACS Nano*, 2015, **9**(10): 9507-9516
- [66] Caspi E N, Chartier P, Porcher F, *et al. Mater. Res. Lett.*, 2014, **3**(2): 100-106
- [67] Zheng L, Xiang H, Zhang H, Dai F Z. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**: 3068-3071
- [68] Schuster J C. *J. Solid State Chem.*, 1980, **32**: 213-219
- [69] Sridharan S, Nowotny H. *Zeitsch Met.*, 1983, **74**: 468-472
- [70] Hamm C M, Düerrschabel M, Molina L, *et al. Mater. Chem. Front.*, 2018, **2**: 483-490
- [71] Horlait D, Middleburgh S C, Chroneos A, *et al. Sci Rep.*, 2016, **6**: 1882
- [72] Nechiche M, Thierry Cabioc'h, Caspi E N, *et al. Inorg. Chem.*, 2017, **56**(23): 14388-14395

- [73] Zhou Y C, Meng F L, Zhang J, *et al. J. Am. Ceram. Soc.* 2008, **91**: 1357-1360
- [74] Lapauw T, Tunca B, Potashnikov D, *et al. Sci. Rep.*, 2018, **8**: 12801
- [75] Nechiche M, Cabioch T, Caspi E N, *et al. Inorg. Chem.*, 2017, **56**(23): 14388
- [76] Halim J, Palisaitis J, Lu J, *et al. ACS Appl. Nano Mater.*, 2018, **1**: 2455-2460
- [77] Liu Z, Zheng L, Sun L, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**(1): 67-69
- [78] Ingason A S, Mockute A, Dahlqvist M, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 2013, **110**(19): 95502
- [79] Lai C C, Tao Q, Fashandi H, *et al. Appl. Mater.*, 2018, **6**(2): 026104
- [80] Hamm C M, Bocarsly J D, Seward G, *et al. J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**(23): 5700
- [81] Mockute A, Persson P O, Magnus F, *et al. Phys. Status solidi Res. Lett.*, 2014, **8**(5) 420-423
- [82] Phatak N A, Saxena S K, Fei Y, *et al. J. Alloys Compd.*, 2009, **475**(1-2): 629-634
- [83] Naguib M, Bentzel G, Shah J, *et al. Mater Res Lett.*, 2014, **2**(4): 233 - 240
- [84] Salama I, El-Raghy T, *et al. J. Alloys Compd.*, 2002, **347**: 271-278
- [85] Manoun B, Leaffer O D, Gupta S, *et al. Solid State Commun.*, 2009, **149**: 1978-1983
- [86] Barsoum M W, Golczewski J, Seifert J J, *et al. J. Alloys Compd.* 2002, **340**: 173-179
- [87] Pan R J, Zhu J F, Liu Y M. *Mater. Sci. Techn.*, 2018, **34**: 1064-1069
- [88] Horlait D, Grasso S, Chroneos A, *et al. Mater. Res. Lett.*, 2016, **4**: 137-144
- [89] Yu W, Li S, Sloof W G. *Mater. Sci. Eng. A*, 2010, **527**: 5997-6001
- [90] Cabioch T, Eklund P, Mauchamp V, *et al. J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, **33**(4): 897-904
- [91] Etzkorn J, Ade M, Kotzott D, *et al. J. Solid State Chem.*, 2009, **182**(5): 995-1002
- [92] Lai C C, Petruhins A, Lu J, *et al. Mater. Res. Lett.*, 2017, **5**(8): 1-7
- [93] Pietzka M A, Schuster J C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **79**(9): 2321-2330
- [94] Liu Z M, Zheng L Y, Sun L C. *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**(1): 67-69
- [95] Burr P A, Horlait D, Lee W E. *et al. Mater. Res. Lett.*, 2016, **5**: 1-14.
- [96] Zapata-Solvas E, Hadi A, Horlait D, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, **100**(8): 3393-3401
- [97] Ganguly A, Zhen T, Barsoum M W. *J. Alloys Compd.*, 2004, **376**: 287-295
- [98] Zhang H B, Zhou Y C, Bao Y W, *et al. Acta Mater.*, 2004, **52**(12): 3631-3637
- [99] Zhou Y C, Chen J X, Wang J Y. *Acta Mater.*, 2006, **54**(5): 1317-1322
- [100] Gao H L, Benitez R, *et al. Mater. Sci. Eng. A*, 2016, **676**: 197-208
- [101] Bentzel G W, Sokol M, Griggs J, *et al. J. Alloys Compd.*, 2018, **771**: 1103-1110
- [102] Bei G P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**: 102-107
- [103] Zapata-Solvas E, Christopoulos S R G, Ni N, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, **100**: 1377-1387
- [104] Etzkorn J, Ade M, Hillebrecht H. *Inorg. Chem.*, 2007, **38**(4): 1410-1418
- [105] Manoun B, Saxena S K, Hug G, *et al. J. Appl. Phys.*, 2007, **101**(11): 329
- [106] Radovic M, Ganguly A, Barsoum M W. *J. Mater. Res.*, 2008, **23**(6): 1517-1521
- [107] Scabarozzi T, Ganguly A, Hettinger J D, *et al. J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(7): 27
- [108] Liu Z, Wu E, Wang J, *et al. Acta Mater.*, 2014, **73**: 186-193
- [109] Caspi E N, Chartier P, Porcher F, *et al. Mater. Res. Lett.*, 2014, **3**(2): 100-106
- [110] Tao Q, Dahlqvist M, Lu J, *et al. Nat. Commun.*, 2017, **8**: 14949
- [111] Li M, Huang Q. *J. Inorg. Mater.*, 2020, **35**(1): 1-7
- [112] Tao Q Z, Lu J, Dahlqvist M, *et al. Chem. Mater.*, 2019, **31**: 2476-2485
- [113] Meshkian R, Tao Q, Dahlqvist M, *et al. Acta Mater.*, 2017, **125**: 476-480
- [114] Meshkian R. *Adv. Mater.*, 2018, **30**: 1706409
- [115] Lu J, Thore A, Meshkian R, *et al. Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**(11): 5704-5711
- [116] Dahlqvist M, Petruhins A, Lu J, *et al. ACS Nano*, 2018, **12**: 16.
- [117] Chen L, Dahlqvist M, Lapauw T, *et al. Inorg. Chem.*, 2018, **57**(11): 6237-6244
- [118] Wang J Y, Zhou Y C. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2009, **39**: 415-443
- [119] Wang X H, Zhou Y C. *J. Mater. Sci. Techn.*, 2010, **26**: 385-416
- [120] Eklund P, Bechers M. *Thin Solid Films*, 2010, **518**: 1851-1878
- [121] Radovic M, Barsoum M W. *Am. Cera. Soc. Bull.*, 2013, **92**: 20-27
- [122] Galvin T, Hyatt N C, Rainforth W M, *et al. J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38**: 4585-4589
- [123] Yang L X, Wang Y, Zhang H L, *et al. Mater. Res. Lett.*, 2019, **7**(9): 361-367
- [124] Liu H J, Wang Y, Yang L X, *J. Mater. Sci. Techn.*, 2020, **37**: 77-84
- [125] Li M, Lu J, Luo K, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**(11): 4730-4737
- [126] Dinga H, Li Y, Lu J, *et al. Mater. Res. Lett.*, 2019, **7**(12): 510-516
- [127] Mishra M, Sakka Y, Szudarska A, *et al. J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2012, **120**(1407): 544-547
- [128] Idzkowska A, Sato K, Sakka Y, *et al. J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2015, **123**(11): 1010-1017
- [129] Foratirad H, Baharvandi H R, Maragheh M G. *Mater. Lett.*, 2016, **180**: 219-222
- [130] Liu Y, Zhu D, Grasso S, *et al. Ceram. Int.*, 2018, **44**(18): 23254-23258
- [131] Zhang Z C, Xi X H, Zeng X, *et al. J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, **40**(8): 2878-2886
- [132] Li Y M, Zhao G R, Qi H, *et al. Ceram. Int.*, 2018, **44**: 17530-17534
- [133] Li Y, Zhao G, Qian Y, *et al. Vacuum*, 2018, **153**: 62-69
- [134] Li Y, Qian Y, Zhao G, *et al. Ceram. Int.*, 2017, **43**(8): 6622-6625
- [135] Li Y M, Zhao G R, Qian Y H, *et al. J. Mater. Sci. Techn.*, 2018, **34**: 466-472
- [136] Li Y, Zhao G, Du B, *et al. Surf. Innov.*, 2019, **7**(1): 4-9
- [137] Pshyk A, Coy E, Mateusz Kempinski, *et al. Mater. Res. Lett.*, 2019, **7**(6): 244-250

- [138] Biswas A, Sengupta A, Rajput U, *et al. Phys. Rev. Appl.*, 2020, **13**: 044075
- [139] Fashandi H, Dahlqvist M, Lu J, *et al. Nat. Mater.*, 2017, **16**: 814-818
- [140] Fang X M, Wang X H, Zhang H, *et al. J. Mater. Sci. Tech.*, 2015, **31**(1): 125-128
- [141] Fang X M, Wang X H, Zhang H, *et al. Adv. Eng. Mater.*, 2015, **17**(9): 1344-1350
- [142] Bowen C R, Thomas T. *Ceram. Int.*, 2015, **41**(9): 12178-12185
- [143] Velasco B, Gordo E, Tsipas S A. *J. Alloys Compd.*, 2015, **646**: 1036-1042
- [144] Sun W, Dcosta D, LIN F, *et al. J. Mater. Process. Tech.*, 2002, **127**: 343-351
- [145] Yin X, Travitzky N, Greil P. *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, 2007, **4**: 184-190
- [146] Yin X, Travitzky N, Greil P. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **90**: 2128-2
- [147] Nan B, Yin X, Zhang L, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **94**: 969-972
- [148] Ma Y, Yin X, Fan BX, *et al. Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, 2015, **12**: 71-80
- [149] Chen D, Tian X, Wang H, *et al. Mater. Lett.*, 2014, **129**: 98-100
- [150] Carrijo MMM, Caro LG, Lorenz H, *et al. Ceramics International*, 2017, **43**: 820-824
- [151] Barsoum M W, Radovic M. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2011, **41**(195): 227
- [152] Barsoum M W. *MAX Phases: Properties of Machineable Ternary Carbides and Nitrides*, Weinheim: Wiley, 2013
- [153] Hettinger J D, Lofland S E, Finkel P, *et al. Phys. Rev. B*, 2005, **72**: 115120
- [154] Scabarozi T, Ganguly A, Barsoum M W, *et al. J. Appl. Phys.*, 2008, **104**: 073713
- [155] Scabarozi T, Amini S, Barsoum M W, *et al. J. Appl. Phys.*, 2008, **104**: 033502
- [156] Barsoum M W, Scabarozi T H, Amini S, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**: 4123-4126
- [157] 邓世杰, 赵宇宏, 侯华等. *物理学报*, 2017, **66**(014): 371-376; Deng S J, Zhao Y H, Hou H, *et al. Acta Phys. Sin.*, 2017, **66**(014): 371-376
- [158] Zhou W, Liu L, Wu P. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**: 033501
- [159] Liu Z, Waki T, Tabata Y, *et al. Phys. Rev. B*, 2014, **89**: 054435
- [160] Ingason A S, Mockute A, Dahlqvist M, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 2013, **110**: 195502
- [161] Youbing Li, Jun Lu, Li M, *et al. PNAS*, 2019, **117**(2): 820-825
- [162] Shi S, Zhang L, Li J. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(17): 269
- [163] Tan Y Q, Luo H, Zhang H B, *et al. Scr. Mater.*, 2017, **134**: 47-51
- [164] Medkour Y, Roumili A, Maouche D, *et al. In Advances in Sciences and Technology of $M_{n+1}AX_n$ phases*, Woodhead Publishing Limited, 2012
- [165] Scabarozi T, Ganguly A, Hettinger J D, *et al. J. Appl. Phys.*, 2008, **104**: 73713-73719
- [166] Scabarozi T H, Eklund P, Emmerlich J, *et al. Solid State Commun.*, 2008, **146**: 498-501
- [167] Toth L E. *J. Less Common Metals*, 1967, **13**: 129-131
- [168] Bortolozzo A D, Sant'Anna O H, *et al. Solid State Commun.*, 2007, **144**: 419-421
- [169] Bortolozzo A D, Serrano G, Serquis A, *et al. Solid State Commun.*, 2010, **150**: 1364-1366
- [170] Bortolozzo A D, Fisk Z, Sant'Anna O H, *et al. Physica C*. 2009, **469**: 256-258
- [171] Shein I R, Bamburov V G, Ivanovskii A L, *et al. Phys. Chem.*, 2006, **411**: 317-321
- [172] Xiang H M, Wang X H, Wang J Y, *et al. J. Raman Spectrosc.*, 2013, **44**: 485-488
- [173] Nappé J C, Grosseau P, Guilhot B, *et al. Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites IV*, John Wiley & Sons, Ltd, 2009
- [174] Liu X M, Flem L M, *et al. Nucl. Instrum. Meth. B*, 2010, **268**: 506 - 512
- [175] Bugnet M, Cabioc'H T, Mauchamp V, *et al. J. Mater. Sci.*, 2010, **45**(20): 5547
- [176] El'ad C, Hoffman N, *et al. J. Nucl. Mater.: Materials Aspects of Fission and Fusion*, 2017, **482**: 120-134
- [177] Wang C, Yang T, Tracy C L, *et al. Nat. Commun.*, 2019, **10**: 622
- [178] Hadia M A, Christopoulosb S R G, Chroneos A, *et al. Mater. Today Commun.*, 2020, **25**: 101499
- [179] Huang X, Feng Y, Ge J, *et al. Mater. Lett.*, 2019, **262**: 127061
- [180] Deng T Y, Sun J R, Tai P F, *et al. Acta Mater.*, 2020, **189**: 188-203
- [181] Naguib M, Presser V, Tallman D, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**: 4556
- [182] Han M, Shuck C E, Rakhmanov R, *et al. ACS Nano*, 2020, **15**: 5007-5016
- [183] Zhao S, Chen C, Zhao X, *et al. Adv. Funct. Mater.*, 2020, 2000815
- [184] Kamysbayev V, Filatov A S, Hu H, *et al. Science*, 2020, **369**: 8311
- [185] Guo Q, Zhang X, Zhao F, *et al. ACS Nano*, 2020, **14**(3): 2788 - 2797
- [186] Wang Y, Wang Y, Chen K, *et al. ACS Nano*, 2020, **14**: 10492-10502

MAX phase: Synthesis, Structure and Property

Tian Li ^{1,2}, Fu Chao ², Li Yue-Ming ³, Fan Xiao-Xing ¹, Wang En-Ge ^{2,3,4}, Zhao Guo-Rui ^{2,3}

1. School of Physics, Liaoning University, Shenyang 110036

2. Songshan Lake Materials Lab, Dongguan 523808

3. Dongguan University of Technology, Dongguan 523808

4. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190

MAX phase ceramics have a unique crystal structure in which MX sheets and A-element layers are alternately stacked, so that it has both the excellent characteristics of metal and ceramics. They exhibit high electrical and thermal conductivities, and are machinable. And at the same time, they are resistant to oxidation and corrosion, and elastic stiff. They are attracting more and more attention in the past 20 years with their potential widely applications. In this paper, some research work on MAX phase and MXenes materials are reviewed. Firstly, recent discoveries on the newly MAX phases and their preparation method are introduced. Then, from the physical-property perspective, the research progress on the elastic, electrical, thermal and magnetic properties and radiation resistance of typical MAX phases is reviewed. In addition, a further introduction of MXene, which is a two-dimensional derivative of MAX phases, and its synthesis, characterization, properties and its application in electrochemical energy storage and in catalysis is presented. Finally, important future research directions are discussed. These include charting the unknown regions in phase diagrams to discover new MAX phases, exploring their unknown special physical properties, studying 2D derivative MXene, as well as researching their synthesis, characterization, and potential applications.

Key words: MAX phases; MXene; Ternary layered ceramics; Synthesis; Physical properties