

基于 A 位元素置换策略合成新型 MAX 相材料 Ti_3ZnC_2

李 勉¹, 李友兵¹, 罗 侃¹, LU Jun², EKLUND Per², PERSSON Per²,
ROSEN Johanna², HULTMAN Lars², 都时禹¹, 黄政仁¹, 黄 庆¹

(1. 中国科学院 宁波工业技术与工程研究所, 核能材料工程实验室(筹), 宁波 315201; 2. Department of Physics, Chemistry, and Biology (IFM), Linköping University, 581 83 Linköping, Sweden)

摘 要: MAX 相材料是一类兼具金属和陶瓷特性的三元层状材料, 在高温导电、耐磨、耐腐蚀和耐辐照损伤等方面性能优异。目前已经合成出的 MAX 相材料已有 70 余种, 但 A 位元素一直局限在 IIIA 和 IVA 主族元素, 如 Al、Si、Ga 等, 而以副族元素占据 A 位的 MAX 相鲜有报道。本研究以 Ti_3AlC_2 为前驱体, 利用熔盐中的 A 位置换反应, 制备出了 A 位为 Zn 元素的全新 MAX 相材料 Ti_3ZnC_2 。结合 X 射线衍射、扫描电子显微镜和透射电子显微镜等分析手段对 Ti_3ZnC_2 的成分和结构进行了确认, 并通过密度泛函理论对 Ti_3ZnC_2 的结构稳定性和晶格参数进行了确定。进一步通过热力学计算对 Fe、Co、Ni、Cu 等几种元素的 A 位置换反应进行了预测, 发现采用这几种元素的氧化物进行置换反应在热力学上都具有可行性。本研究所提出的元素置换策略是在保持 MAX 相六方层状晶体结构的基础上, 利用 Al、Zn 在高温下形成共晶产物实现 Zn 原子向 A 层内的迁移, 而熔盐介质的存在促进了反应动力学。本方法巧妙地避免了 MAX 相传统合成过程中竞争相的形成, 如 M-A 合金相, 因此可以用于探索更多未知的 MAX 相材料。

关 键 词: MAX 相; 置换反应; Ti_3ZnC_2

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis of Novel MAX Phase Ti_3ZnC_2 via A-site-element-substitution Approach

LI Mian¹, LI You-Bing¹, LUO Kan¹, LU Jun², EKLUND Per², PERSSON Per², ROSEN Johanna²,
HULTMAN Lars², DU Shi-Yu¹, HUANG Zheng-Ren¹, HUANG Qing¹

(1. Engineering Laboratory of Nuclear Energy Materials, Ningbo Institute of Industrial Technology, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. Department of Physics, Chemistry, and Biology (IFM), Linköping University, 581 83 Linköping, Sweden)

Abstract: Using Ti_3AlC_2 as the precursor, a new MAX phase Ti_3ZnC_2 was synthesized via an A-elemental substitution reaction in a molten salts bath. Composition and crystal structure of Ti_3ZnC_2 were confirmed by XRD, SEM and TEM analysis. Its structure stability and lattice parameter of Ti_3ZnC_2 were further proved by a theoretical calculation based on density function theory (DFT). Moreover, thermodynamics of A-elemental substitution reactions based on Fe, Co, Ni, and Cu were investigated. All results indicated that the similar substitution reactions are feasible to form series of MAX phases whose A sites are Fe, Co, Ni, and Cu elements. The substitution reaction was achieved by diffusion of Zn atoms into A-layers of Ti_3AlC_2 , which requires Al-Zn eutectic formation at high temperatures. The molten salts provided a moderate environment for substitution reaction and accelerated reaction dynamics. The major advantage of this substitution reaction is that MAX phase keeps individual metal carbide layers intact, thus the formation of competitive phases, such as MA alloys, was avoided. The proposed A-elemental sub-

收稿日期: 2018-08-21; 收到修改稿日期: 2018-09-08

基金项目: 国家自然科学基金(91426304, 51502310) National Natural Science Foundation of China (91426304, 51502310)

作者简介: 李 勉(1989-), 男, 博士. E-mail: limian@nimte.ac.cn

通讯作者: 黄 庆, 研究员. E-mail: huangqing@nimte.ac.cn

1 实验方法

1.1 实验原料

Ti₃AlC₂ 商业粉(99%, 粒度), 购自北京福斯曼科技有限公司; 氧化锌(ZnO, AR), 氯化钠(NaCl, AR), 氯化钾(KCl, AR)均购自上海阿拉丁生化科技有限公司。

1.2 Ti₃ZnC₂ 的制备

将 Ti₃AlC₂、ZnO、NaCl、KCl 按摩尔比 1 : 1.5 : 3 : 3 研磨混合后, 放置于氧化铝坩埚中, 将氧化铝坩埚放入管式炉中, 在氩气保护下, 以 4°C/min 的速率升温至 700°C, 保温 180 min 后, 以 4°C/min 的速率降温至 400°C, 随后随炉冷至室温。用去离子水清洗、抽滤反应产物数次, 洗去 NaCl 和 KCl 后, 将残余产物放入 60°C 的烘箱中烘干, 最终得到目标产物。

1.3 材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker AXS, Germany)对样品进行物相分析, 以 CuKα ($\lambda = 0.1547$ nm)为射线源, 2θ 角的扫描范围 5°~90°, 扫描步长为 0.02°。采用配有能谱分析仪的扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta FEG 250)和配有能谱分析仪的透射电子显微镜(TEM, Titan3, FEI)对样品的微观形貌进行观察。

1.4 理论计算

通过密度泛函理论(DFT)计算了 Ti₃ZnC₂ 声子色散关系和晶格参数, 以上计算工作基于 Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP)软件包来完成^[13-14]; 计算选择超软赝势(Ultrasoft)、广义梯度近似和 Perdew–Breke–Ernzerhof 函数来描述交换关联能, 平面波截断能设为 500 eV。结构优化模型为包含 12 个原子的 Ti₃ZnC₂ 原胞, 设置优化精度为原子的能量、力分别收敛于 1×10^{-5} eV 和 1×10^{-2} eV/nm, 内应力为 1×10^{-3} GPa, 采用 $13 \times 13 \times 2$ 的 Monkhorst-Pack 方式 k 点取样, 和 $24 \times 24 \times 144$ 的快速傅里叶变换(FFT)网格。本研究还通过 HSC Chemistry 软件对置换反应的吉布斯自由能进行了计算。

2 结果与讨论

首先通过 DFT 计算优化 Ti₃ZnC₂ 的结构, 如图 2(a)所示, 其晶格参数和弹性系数见表 1。然后基于密度泛函微扰理论的 Finite displacement 方法对目标产物 Ti₃ZnC₂ 的动力学稳定性进行了确认^[15-16]。计算结果如图 2(b) 所示, 通过声子谱无虚频以及弹性系数满足 Born 稳定判据可知所研究的 Ti₃ZnC₂ 结

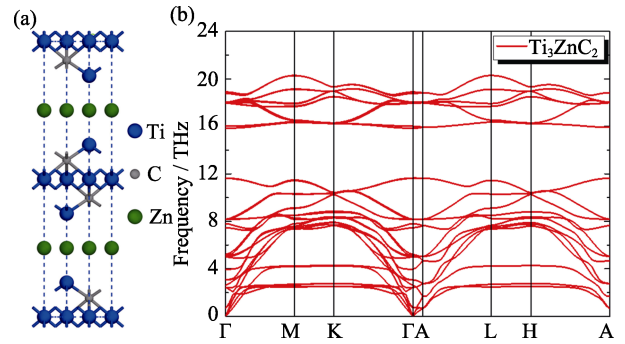


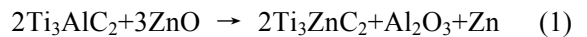
图 2 Ti₃ZnC₂ 的(a)晶胞模型和(b)声子色散关系
Fig. 2 (a) The unit cell and (b) phonon spectra of Ti₃ZnC₂

表 1 Ti₃ZnC₂ 和 Ti₃AlC₂ 的晶格常数与弹性系数 C_{ij}
Table 1 Lattice parameters and elastic coefficient (C_{ij}) of Ti₃ZnC₂ and Ti₃AlC₂

Materials	a/nm	c/nm	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
Ti ₃ ZnC ₂	0.3074	1.8602	328	82.3	60.7	242	63.4
Ti ₃ AlC ₂	0.3069	1.8501	355	73.0	67.6	294	120

构稳定^[17]。这充分说明, 通过材料合成获得室温下稳定的 Ti₃ZnC₂ 相是完全可行的, 为接下来的实验工作奠定了基础。

在确定了 Ti₃ZnC₂ 相结构稳定的基础上, 以 Ti₃AlC₂ 为前驱体, 通过在 NaCl-KCl 熔盐中的置换反应来制备 Ti₃ZnC₂, 所采用置换反应如下:



由于 Ti₃AlC₂ 中 Al 原子与 Ti₃C₂ 层的结合较弱, Al 元素较容易从 Ti₃C₂ 的层间脱离, 与 ZnO 中的 O 元素结合, 形成更加稳定的 Al₂O₃, 同时 Zn 原子会被置换出来, 进入 Al 原子脱离后留下的空位, 形成 Ti₃ZnC₂。通过 Al-Zn 的热力学相图可知, 在 700°C 的反应温度下, Al、Zn 在较宽元素比例范围内都可形成液态的共晶相, 而不会有固态合金相的形成。液态的共晶产物的形成, 使得 Al、Zn 原子可以较快地在 A 层内进行迁移, 从而使得置换反应可以进行得较为彻底。在置换反应过程中, 由于 Ti-C 键自身具有极强的键合, 因此 Ti₃C₂ 始终保持其原始的六方层状结构, 而不发生化学键断裂和结构转变, 因此置换过程中不会有 M-A 合金竞争相产生。这一优势是直接采用元素反应生成 MAX 相的固相反应法所不具备的, 研究结果发现直接采用 Ti、Zn、C 的元素粉进行反应, 只能得到 Ti-Zn 合金相和 TiC, 而没有任何 MAX 相的产生。

进一步通过 HSC Chemistry 软件计算了置换反应(1)的吉布斯自由能(表 2), 发现其 $\Delta G < 0$, 表明热力学可行。以上反应虽然热力学可行, 但要想直接利用固相 Ti₃AlC₂ 和 ZnO 反应完成置换仍然很困难。Ti₃AlC₂ 和 ZnO 都具有很高的熔点, 在相对低温的条件下, 反应物以固相形态为主, 相互之间难以形

成实质接触, 因此置换原子难以快速有效的进入 A 位原子层生成目标 MAX 相。因此提出加入熔盐介质促进反应进行, 熔盐提供的液态反应环境以及强极化作用, 使得原子的扩散速率提升几个数量级, 显著加速了反应动力学。而反应物在熔盐中存在的溶解-析出机制, 使其在熔盐中具有较好的分散性, 且相互之间可以充分接触。因此引入熔盐介质可以保证在较低温度下、较短时间内发生较为彻底的置换反应, 得到高纯度的置换产物。进一步对 Fe、Co、Ni、Cu 等几种元素的置换反应进行计算, 发现采用这几种元素的氧化物进行置换反应在热力学上都具有可行性, 如表 2 所示。以上几种元素的引入, 可能会对 MAX 相磁性等方面的性能带来深刻的影响, 从而进一步扩展 MAX 相材料的应用范围。

图 3 是置换反应前后样品的 XRD 图谱。可以看出, 反应过后的 XRD 图谱的主要变化表现在两方面: 1) (104)、(105)等几个晶面对应的衍射峰左移, 这主要是由于 Al 原子被原子半径更大的 Zn 原子替代后, Ti_3ZnC_2 的晶格常数增大所引起的; 2) 与 c 平面相关的(00l)面的峰强发生变化, 其中(002)面对应的衍射峰强度明显下降, 而(006)等晶面对应的衍射峰强度增强, 这主要是因为不同原子对 X 射线的散射能力不同, 而 A 层原子正位于(00l)面上, A 层原子的改变对(00l)面的 X 射线衍射行为影响较大。此外, 反应过后出现了 Al_2O_3 和单质 Zn, 这正是置换反应所引起的。XRD 图谱的变化有效地表明生成了以 Ti_3ZnC_2 为主相的反应产物。根据密度泛函理论计算得到的 Ti_3ZnC_2 的晶格参数(表 1)对 Ti_3ZnC_2 的理论 XRD 图谱进行了模拟。图 3(b)是 Ti_3ZnC_2 理论和实验 XRD 图谱的对比, 可以看出图谱十分吻合。理论

计算得到的 XRD 图谱中(002)面的衍射峰非常弱, 这与实验结果中(002)面的衍射峰减弱是一致的。由表 1 所示, Ti_3ZnC_2 的晶格常数要比 Ti_3AlC_2 略大, 这与 XRD 图谱左移的现象也是一致的。此外, 由表 1 的数据可知, Ti_3ZnC_2 与 Ti_3AlC_2 在 a 轴和 c 轴两个方向的差异均较小, 即 Zn 原子层和 Ti_3C_2 亚层的间距与 Al 和 Ti_3C_2 的间距十分接近, 表明在 Ti_3ZnC_2 形成过程中, 新的 Zn 原子层的生长对原 Ti_3AlC_2 晶体结构的影响很可能是局域化的。

图 4 是反应前后样品的微观形貌。可以看出原始的 Ti_3AlC_2 颗粒大小约为 $10\ \mu m$, 具有一定的层状结构形貌, 而反应过后得到的 Ti_3ZnC_2 与 Ti_3AlC_2 的形貌区别并不大, 充分说明熔盐中的置换反应是在保持 MAX 相原有六方层状晶体结构的基础上进行的原子级别的反应, 对反应物的结构破坏不大, 这一点与理论预测相一致。图 4(c)是通过能谱对图 4(b)中的反应产物进行了元素含量分析, 分析表明 Ti_3ZnC_2 中 Ti、Zn、C 三种元素的原子比为 50.5 : 16.9 : 32.5, 接近 3 : 1 : 2 的比例。另外能谱分析检测到少量 Al 的存在, 这是因为置换反应产生了 Al_2O_3 。

置换反应得到的是 Ti_3ZnC_2 和 Al_2O_3 的混合物, 进一步通过透射电镜结合能谱仪分析了产物中 Ti_3ZnC_2 的元素分布。如图 5 所示, Ti_3ZnC_2 中 Zn 元素与 Ti 元素交替形成层状分布, 说明置换反应十分充分, Zn 原子已经完全取代了 Al 原子的占位, 而 Al 元素已经全被转化为 Al_2O_3 , 并不在 Ti_3ZnC_2 的晶格之中。这一彻底置换反应也与熔盐介质的存在有关, 熔盐的存在可以有效地促进原子迁移, 加快 Al 原子的脱离以及 Zn 原子的嵌入。

表 2 几种氧化物与 Ti_3AlC_2 进行置换反应的吉布斯自由能(700℃)

Table 2 Gibbs free energy of some exchange reactions by using Ti_3AlC_2 and some oxides (700℃)

Oxide	ZnO	CuO	NiO	CoO	Fe_2O_3
Gibbs free energy, $\Delta G/(kJ \cdot mol^{-1})$	-73.884	-139.154	-109.613	-104.420	-96.082

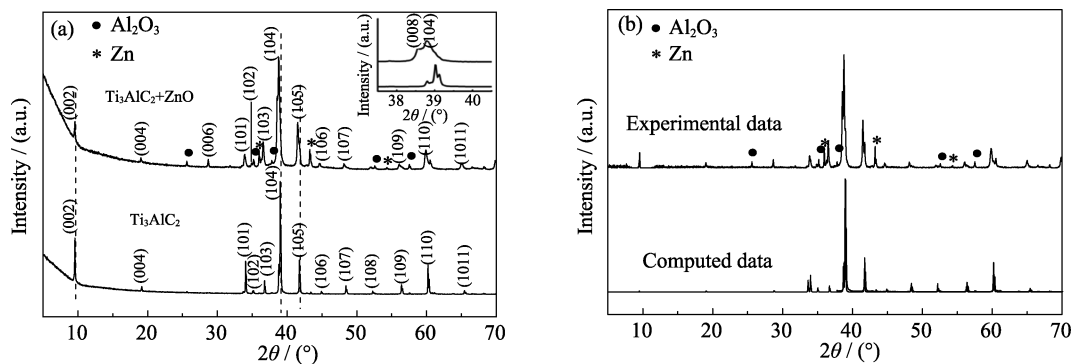


图 3 置换反应(a)前(b)后样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the samples (a) before and (b) after exchange reactions

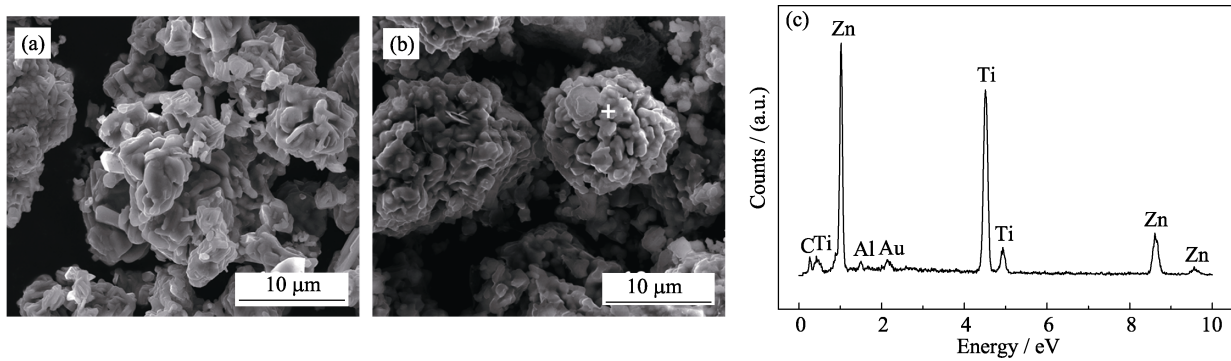


图 4 样品的 SEM 照片(a) Ti_3AlC_2 , (b) Ti_3ZnC_2 , (c)图(b)中标记区域的能谱分析
Fig. 4 SEM images of (a) Ti_3AlC_2 , (b) Ti_3ZnC_2 , and (c) EDS analysis of the marked area in (b)

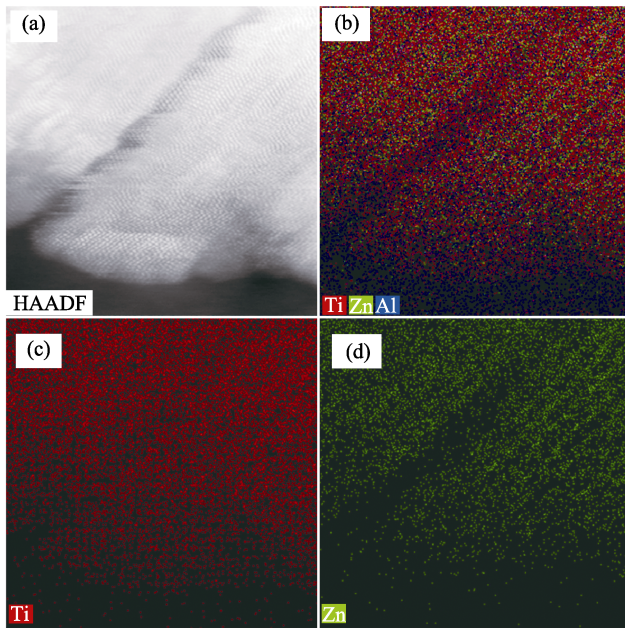


图 5 Ti_3ZnC_2 的透射电镜形貌和能谱分析结果
Fig. 5 TEM image and EDS analysis of Ti_3ZnC_2

3 结论

本研究以 Ti_3AlC_2 为前驱体, 利用熔盐中的 A 位置换反应, 制备了新型 MAX 相 Ti_3ZnC_2 。结合 XRD、SEM 和 TEM 等分析手段对 Ti_3ZnC_2 的结构进行了确认。同时通过理论计算对 Ti_3ZnC_2 的结构稳定性和晶格参数进行了确定, 进一步通过热力学计算对 Fe、Co、Ni、Cu 等几种元素的 A 位置换反应进行了预测, 发现采用这几种元素的氧化物进行置换反应在热力学上具有可行性。由于所提出的元素置换策略是在 Ti_3AlC_2 原有的六方层状结构的基础上, 利用 Al-Zn 形成液态共晶相促使原子在 A 层内的迁移和置换, 避免了 MAX 相材料合成过程中形成 MX 层孪晶的高热力学势垒, 同时避免了合成过程中竞争相的形成, 因此可以用于探索更多传统工艺无法合成的 MAX 相材料。

参考文献:

- [1] BARSOU M W. The $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, **28(1)**: 201–281.
- [2] BARSOU M W, EL-RAGHY T. Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, **79(7)**: 1953–1956.
- [3] SUN Z M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *International Materials Reviews*, 2011, **56(3)**: 143–166.
- [4] CHING W Y, MO Y, ARYAL S, *et al.* Intrinsic mechanical properties of 20 MAX-phase compounds. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96(7)**: 2292–2297.
- [5] SCABAROZI T H, AMINI S, FINKEL P, *et al.* Electrical, thermal, and elastic properties of the MAX-phase Ti_2SC . *Journal of Applied Physics*, 2008, **104(3)**: 033502–1–5.
- [6] SCABAROZI T, GANGULY A, HETTINGER J D, *et al.* Electronic and thermal properties of $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{C}_{0.5}, \text{N}_{0.5})_2$, $\text{Ti}_2\text{Al}(\text{C}_{0.5}, \text{N}_{0.5})$, and Ti_2AlN . *Journal of Applied Physics*, **104(7)**: 073713–1–6.
- [7] HETTINGER J D, LOFLAND S E, FINKEL P, *et al.* Electrical transport, thermal transport, and elastic properties of M_2AlC , (M = Ti, Cr, Nb, and V). *Physical Review B*, 2005, **72(11)**: 115120–1–6.
- [8] LIU G, CHEN K, ZHOU H, *et al.* Layered growth of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 in combustion synthesis. *Materials Letters*, 2007, **61(3)**: 779–784.
- [9] BARSOU M W, EL-RAGHY T, ALI M. Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, **31(7)**: 1857–1865.
- [10] FASHANDI H, DAHLQVIST M, LU J, *et al.* Synthesis of Ti_3AuC_2 , $\text{Ti}_3\text{Au}_2\text{C}_2$ and Ti_3IrC_2 by noble metal substitution reaction in Ti_3SiC_2 for high-temperature-stable Ohmic contacts to SiC. *Nature materials*, 2017, **16(8)**: 814–818.
- [11] FASHANDI H, LAI C C, DAHLQVIST M, *et al.* $\text{Ti}_2\text{Au}_2\text{C}$ and $\text{Ti}_3\text{Au}_2\text{C}_2$ formed by solid state reaction of gold with Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 . *Chemical Communications*, 2017, **53(69)**: 9554–9557.
- [12] LU C, WANG G, YANG G, *et al.* Substitution behavior of Ag atoms in the Ti_2AlC ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, **100(2)**: 732–738.
- [13] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, *et al.* First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 2005, **220(5/6)**: 567–570.
- [14] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, *et al.* First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, **14(11)**: 2717.
- [15] FRANK W, ELSÄSSER C, FÄHNLE M. *Ab initio* force-constant method for phonon dispersions in alkali metals. *Physical Review Letters*, 1995, **74**: 1791–1794.
- [16] PARLINSKI K, LI Z Q, KAWAZOE Y. First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO_2 . *Physical Review Letters*, 1997, **78**: 4063–4066.
- [17] BORN M. On the stability of crystal lattices. I. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1940, **36(2)**: 160–172.