



MAX及其衍生MXene相碳化物的热电性能及展望

刘超 杨岳洋 南策文 林元华

Thermoelectric properties and prospects of MAX phases and derived MXene phases

Liu Chao Yang Yue-Yang Nan Ce-Wen Lin Yuan-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 206501 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211050

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211050>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Cu_{1.8x}Sb_xS热电材料的相结构与电热输运性能

Phase structure and thermoelectric properties of Cu_{1.8x}Sb_xS thermoelectric material

物理学报. 2021, 70(12): 128401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201852>

Mn-In-Cu共掺杂优化SnTe基材料的热电性能

Mn-In-Cu co-doping to optimize thermoelectric properties of SnTe-based materials

物理学报. 2021, 70(15): 157401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202020>

氧化铜/聚(3,4-乙烯二氧噻吩)复合材料的微结构及其热电性能研究

Microstructure and thermoelectric properties of In₂O₃/poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) composites

物理学报. 2018, 67(19): 197201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180382>

MoS₂及其金属复合表面增强拉曼散射基底的发展及应用

Development and application of MoS₂ and its metal composite surface enhanced Raman scattering substrates

物理学报. 2019, 68(13): 134203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182113>

改善Te基热电材料与复合电极界面性能

Improving interface properties of Te based thermoelectric materials and composite electrodes

物理学报. 2020, 69(14): 146801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200436>

PbTe基热电接头界面性能

Interface performance of PbTe-based thermoelectric joints

物理学报. 2020, 69(24): 246801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201080>

专题: 热电材料及应用物理

MAX 及其衍生 MXene 相碳化物的 热电性能及展望*

刘超¹⁾²⁾ 杨岳洋¹⁾ 南策文¹⁾ 林元华^{1)†}

1) (清华大学, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

2) (中南大学, 轻质高强结构材料国家级重点实验室, 长沙 410083)

(2021 年 6 月 2 日收到; 2021 年 8 月 30 日收到修改稿)

热电材料无需提供其他能量就能直接实现热能和电能的相互转换, 是一种新型能源材料, 然而当前热电材料的发展现状严重制约了热电器件的工程化应用, 提高现有热电材料的热电性能或研发具有优异性能的新型热电材料是热电领域永恒的研究主题. 近年来, MAX 及其衍生 MXene 相材料由于特有的结构性能而逐渐进入了科研工作者的视线, MAX 相的晶体结构由 $M_{n+1}X_n$ 结构单元与 A 元素单原子面交替堆垛排列而成, MAX 中 A 层原子被刻蚀之后可以制备得到对应的衍生二维 MXene 相, MAX 及其衍生 MXene 相陶瓷兼具金属和陶瓷的特性, 具有良好的导热导电性能, 有望成为一种非常有前景的热电材料. 本文简要综述了近年来 MAX 相及其衍生 MXene 相材料的制备技术和热电性能的发展现状, 并针对 MAX 及其衍生 MXene 相材料的特性提出了一些改善热电性能的可行性方案, 据此展望了 MAX 相以及 MXene 材料在未来的发展方向和前景.

关键词: 热电材料, MAX, MXene, 综述

PACS: 65.40.-b, 72.15.Eb, 81.05.Cy, 81.05.Je

DOI: 10.7498/aps.70.20211050

1 引言

工业化进程的不断加快带来了现代科技的飞速发展, 同时也造成了环境问题的日益严重和传统能源的过度消耗. 2015 年全球能源消耗相当于 13 亿吨石油的总能量, 我国每年有 20%—55% 的工业能源以废热的形式损耗, 而且能源的消耗量还在逐年激增^[1,2], 因此在新时代的背景下, 如何有效地利用废热进行发电、实现“变废为宝”将对能源的高效利用和环境的可持续发展起到至关重要的作用, 相应新能源材料的研发越来越受到广大研究者的关注^[3]. 此时, 热电材料渐渐进入了人们的视线, 它是一种能直接实现热能和电能相互转换而无需提供其他能量的新型能源材料^[4]. 具体来说, 当热

电材料两端存在一定的温度差 ΔT 时, 会随之出现电势差 ΔV , 形成闭合电回路后将产生稳定电流, 即为所谓的塞贝克效应; 反之, 当有电流通过热电材料时, 将会出现热量的定向流动, 导致材料的两端出现温度差, 即为珀尔帖效应, 其热电转换示意图如图 1 所示. 该材料在载人航天、国防军工、汽车制造和微纳电子等, 特别是温差发电和热电制冷等领域具有十分广阔的应用前景^[5,6].

开发新型热电材料, 优化材料制备工艺, 使之具有可控的组织结构和高的热电优值 (ZT), 是新能源材料研究的热点之一. 其中, 热电转换效率可以由无量纲常数 ZT 来表示, 其表达式为

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_l + \kappa_e} T,$$

这里, S , σ , T , κ , κ_l 和 κ_e 分别指的是塞贝克系数、

* 国家自然科学基金 (批准号: 51729201, 51788104, 51672155) 和国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0201003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: linyh@tsinghua.edu.cn

电导率、绝对温度、晶格热导率和电子热导率. 其中, 塞贝克系数和电导率是通过载流子浓度强关联的, 而 $S^2\sigma$ 定义为功率因子 PF, 与热电材料电学性能有关. 根据 Wiedemann-Franz 定律, $\kappa_e = L_0\sigma L$, 其中 L_0 是洛伦兹常数. 在大多数热电材料中, 热导率主要由晶格热导贡献, 而晶格热导率又与声子的行为有关, 因此为了提升热电材料的 ZT 值, 可以通过多种方式来降低热导和提升功率因子, 例如能带工程、能量过滤、声子散射以及调制掺杂等^[5,7,8].

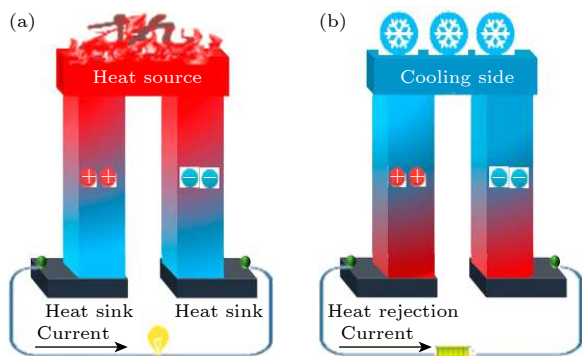


图 1 热电材料的塞贝克效应和珀尔帖效应示意图^[6]

Fig. 1. Schematic diagram of Seebeck effect and Peltier effect in thermoelectric materials^[6].

近年来, 层状结构的热电材料受到了研究者的广泛关注, 由于其具有原子层依次堆积、层内原子结合较强而层间以较弱范德瓦耳斯力结合的各向异性空间结构, 层状结构材料往往具有奇特的性能, 并且可以通过层间剥离、原子替换、元素掺杂或插层等手段调节层间距、层间作用力或组分结构来调控原有材料体系的物理性能. 其中, 关于 MAX 层状材料的研究和开发一直都十分活跃, 其组织特性和性能均得到了十分广泛的研究, 有些经典材料体系的制备研究已经比较成熟和深入. $M_{n+1}AX_n$ 是一种具有层状结构的三元化合物, 其中 M 为过渡族金属 (常见的有 Sc, Ti, V, Cr, Y, Zr, Nb 和 Mo 等), A 为 III A 或 IV A 族元素 (常见的有 Al 或 Si), X 为 C 或 N 原子, N 的值可为 1, 2, 3. 可以按 n 的取值不同, 将 $M_{n+1}AX_n$ 体系的化合物进行分类, $n = 1$ 时为 211 相, $n = 2$ 时为 312 相, $n = 3$ 时为 413 相. MAX 相兼有陶瓷与金属的性能, 例如高强度、高电导率以及耐腐蚀性, 是一种比较好的结构材料. 近年来, MAX 材料发生了突飞猛进的发展, 在催化、储能等领域开拓了新的应用. 如图 2 所示, MAX 是一种具有 $P6_3/mmc$ 空间群的六方结构,

A 原子层被两个 MX 层用金属键相连^[9-11]. 所有的 MAX 相表现为金属性, 费米能级主要由 M 位金属的 d 轨道电子贡献. 近些年报道了稀土元素、镧系元素以及晚期过渡金属元素组成的 M 位, 贵金属以及磁性元素组成的 A 位, 以及硼元素组成的 X , 这些大大丰富了 MAX 相材料体系. 通常 MAX 相的合成区间非常狭窄, 要制备单相物质, 在合成过程中需要对原料粉进行选择 and 配比, 以及对烧结工艺进行系统研究.

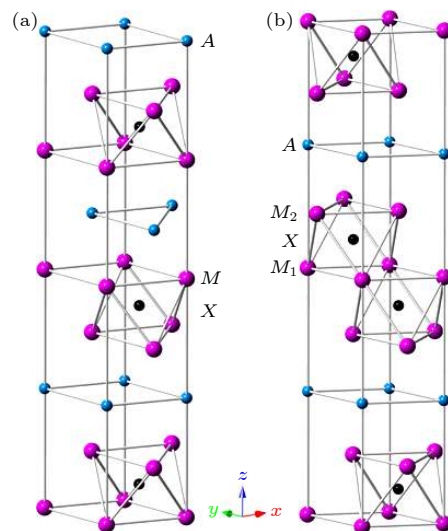


图 2 $M_{n+1}AX_n$ 相的晶体结构^[11]

Fig. 2. Crystal structures of MAX -phase compounds. Reprinted with permission from Ref. [11]. Copyright ©2016 John Wiley and Sons.

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 MAX 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. 通过选择性刻蚀 MAX 相的 A 位 (通常是 Al), 可以制备出一种新型二维层状材料 $(M_{n-1}X_nT_x)MXene$, 其中 M 位和 X 位元素来源于母体 MAX 相, T 代表终端, 一般是 $-O$, $-F$ 和 $-O$ ^[12]. 由于 $MXene$ 具有比较大的比表面积和可调控的中间层, 在超级电容器、电化学存储、催化以及电磁屏蔽等领域具有广泛的应用. 多样的 M 位元素选择以及终端类型的调控, 使得 $MXene$ 具有丰富的物理以及化学性能. 值得注意的是, 大多数 $MXene$ 是金属性的, 仅部分 M 位元素为 Ti, Hf, Cr, Mo, Sr, Y 和 W 的 $MXene$ 表现出半导体特性, 由于一般良好的热电材料是半导体的, 这些半导体型的 $MXene$ 具有一定的热电性能.

随着 MAX 相材料体系的设计和制备技术的发展, 目前已经有大量新型 MAX 相及其衍生 MXene 相产生. 本文根据材料体系的不同分别对 MAX 及其衍生 MXene 的制备及其热电性能的发展现状进行详细介绍, 并针对 MAX 相材料的特性提出了一些改善热电性能的可行性方案, 展望了 MAX 相材料在未来的发展趋势和前景.

2 MAX 相的制备和热电性能

2.1 MAX 相的制备

到目前为止, 众多的研究者进行了大量的实验研究制备纯的 MAX 相块体、粉体和薄膜材料. 主要有热压烧结法 (HP)、无压烧结法、放电等离子烧结法 (SPS)、热等静压烧结法 (HIP)、固相反应法、固液反应法、磁控溅射法、化学气相沉积法 (CVD 法) 等 [13].

2.1.1 MAX 相块体的制备

Ying 等 [14] 基于粉末冶金热压工艺, 采用工业粉末铬、铝和石墨为原料, 对 Cr:Al:C = 2:1.1:1 的 Cr:Al:C 粉体, 以乙醇和 ZrO₂ 球为介质, 球磨 12 h 后进行筛分, 分别在不同压力下进行预压, 然后在 30 MPa, 1400 °C 氩气气氛下热压烧结 1 h, 制备得到含有 Cr₇C₃ 杂相的块体 Cr₂AlC, 并对其机械性能和热电性能进行了表征研究. Hong 等 [15] 以 Ti:Al:TiC:C=3:2:2:1 的混合粉末为原料, 经过混料成形后, 在 30 MPa, 1400 °C 下热压烧结不同时间, 制备得到致密度较高的 Ti₂AlC 块体材料.

Barsoum 等 [16] 以 Ti, Al₄C₃ 和 C 的混合粉末为原料, 先在成形模具中进行 180 MPa 下冷压成形, 然后使用石墨片配合石墨模具包裹后在 40 MPa, 1600 °C 下热压烧结 4 h, 制备得到 Ti₂AlC 块体材料. Cetinkaya 和 Eroglu [17] 采用不同摩尔比例的 Ti, SiC 和 C 粉末为原料, 利用机械合金化混料后在真空炉中采用真空环境或惰性气体保护, 在 1350—1600 °C 范围内进行无压烧结, 成功制备得到了相对密度高达 97% 的 Ti₃SiC₂ 块体材料.

Tian 等 [18] 基于热等静压技术工艺, 以 Cr, Al 和 C 粉为原料, 按照 $n(\text{Cr}):n(\text{Al}):n(\text{C}) = 2:1.05:1$ 的配比混合, 5 MPa 压力下在 1400 °C 保温 1 h, 随后在 1350 °C 退火 0.5 h, 压力增加到 30 MPa, 制备

得到的 Cr₂AlC 密度为理论密度的 95%. Barsoum 等 [19] 以 Ti, Al₄C₃ 和 C 的混合粉末为原料, 在 40 MPa, 1300—1600 °C 下热等静压烧结 15—40 h, 成功制备出 Ti₂AlC, Nb₂AlC 和 V₂AlC 等一系列 MAX 单相块体材料.

2.1.2 MAX 相粉体的制备

Liu 等 [20] 以 Ti₂AlC-TiC 混合物为原料, 在 1150 °C 氩气管式炉中利用 NaCl 熔融盐辅助合成 Ti₃AlC₂, 成功制备得到了具有理想晶体结构的高纯度 Ti₃AlC₂. Champagne 等 [21] 从成分比例为 $x_{\text{Cr}} = 0.36$, $x_{\text{Al}} = 0.57$, $x_{\text{C}} = 0.07$ 的溶液中生长出纯度较高的 Cr₂AlC 的粉体单晶片.

2.1.3 MAX 相薄膜的制备

气相沉积是制备薄膜材料的常用技术, Palmquist 等 [22,23] 基于物理气相沉积技术制备 MAX 单相薄膜, 采用单元素靶 (Ti, Si 和 C 靶) 磁控溅射工艺成功制备单相 Ti₃SiC₂ 薄膜, 同时通过调整 Ti, Si 和 C 靶的尺寸以及溅射工艺参数合成了 Ti₄SiC₃, Ti₅Si₂C₃, Ti₇Si₂C₅ 等一系列 MAX 相薄膜. 有研究者采用化学气相沉积 (CVD) 制备得到 Ti₃SiC₂, 但是由于反应温度较高, 制备单相 MAX 有一定难度, 多数 CVD 技术得到的 Ti₃SiC₂ 中均含有碳化物和硅化物等杂相 [24,25].

2.2 MAX 相的热电性能

大多数 MAX 具有金属特性, 实际上它们是一种具有高电子和空穴浓度 (约 10²⁷ cm⁻³) 的补偿半导体, 由于电子和空穴的迁移率以及浓度大致相当, 具有很低的霍尔系数 [26]. 电子态密度图表明, MAX 相费米能级处态密度主要由 M 位金属的 d 轨道电子贡献, 因此电导率随着 M 金属的替换具有一定的变化规律 (例如一般来说 V > Ti > Nb > Cr). 由于 MAX 相的层状特性, 具有一个很强的各向异性电导率. 例如, Ti₂AlC 的面内电导率是面外的 14—18 倍 [27], 对于 V₂AlC 来说这个数值是 3000—9000 [28]. 近期测量到 (Cr_{0.5}Mn_{0.5})₂GaC 薄膜具有 525 倍的各向异性电导率 [29].

比如针对 Cr₂AlC 材料体系, 早在 1960 年就有研究者发现并获得了其晶格参数, 此后 Schuster 等 [30] 研究了三层体系 MAX 的相位关系并确定了 Cr₂AlC 的存在, Schneider 等 [31] 采用从头计算

法研究了 Cr_2AlC 的反铁磁性、铁磁性和顺磁性三种结构的晶胞理论体积和态密度, 并对三种磁性结构的内聚能和态密度进行了比较. Ying 等 [14] 采用粉末冶金热压烧结技术制备了高纯 Cr_2AlC , 并且测定得到样品在 25—1200 °C 的温度范围内, 热膨胀系数确定为 $1.25 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 200 °C 时热导率为 $15.73 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 随着温度从 25 °C 升高到 900 °C, Cr_2AlC 的电导率从 $1.8 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 下降到 $5.6 \times 10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Tian 等 [18] 用热等静压法制备了 Cr_2AlC , 得到样品密度为理论密度的 95%, 并测定了 Cr_2AlC 在 200 °C 时热导率为 $17.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 并且在 200—400 °C 之间随着温度增加而下降, 在 30—1200 °C 之间测量得到 Cr_2AlC 的平均热膨胀系数为 $1.33 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 在 -198—4 °C 之间的电阻率随温度的升高呈线性增加, 明显具有金属特性, 这与 Cr_2AlC 中的金属键有关. Champagne 等 [21] 制备得到了纯度较高的 Cr_2AlC 的粉体单晶片, 并对其热电性能进行了实验表征和数值模拟, 图 3 为其微观组织示意图和相关热电性能. 可以看出, 单晶 Cr_2AlC

具有较高的热导率和较低的电阻率. 有研究者通过外推电阻值方法 [32], 在室温下得到 Cr_2AlC 的电导率为 $1.4 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 这个数值明显低于 Ti_2AlC 的 $2.56 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

Bai 等 [33] 研究了热等静压自蔓延高温燃烧合成 (SHS/PHIP) Ti_2AlC 块体的微观组织及电学、热学和力学性能. 片状 Ti_2AlC 晶粒分布不规则, 晶粒长约 6 μm , 宽约 1 μm . 随着温度的升高, 电阻率在室温至 900 °C 范围内呈线性增加, 而导热系数略有下降. 室温下的电阻率为 $(0.40 \pm 0.03) \mu\Omega\cdot\text{m}$, 热导率为 $27.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 在所有温度下, 热导率的电子组分是主导机制, 在 873 K 以上, 声子的贡献几乎可以忽略不计, 相关结果如图 4 所示.

Barsoum 等 [19] 用热等静压技术在 40 MPa 压力下于 1300 °C 分别保温 30 和 16 h 合成了含有第二相的 Ti_3SiC_2 材料, 所获材料的压缩强度可达 550 MPa, 材料电导率为 $2.7 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 不同保温时间得到材料的热膨胀系数分别为 8.2×10^{-5} 和 $8.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 材料的常温热导率为 $46 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

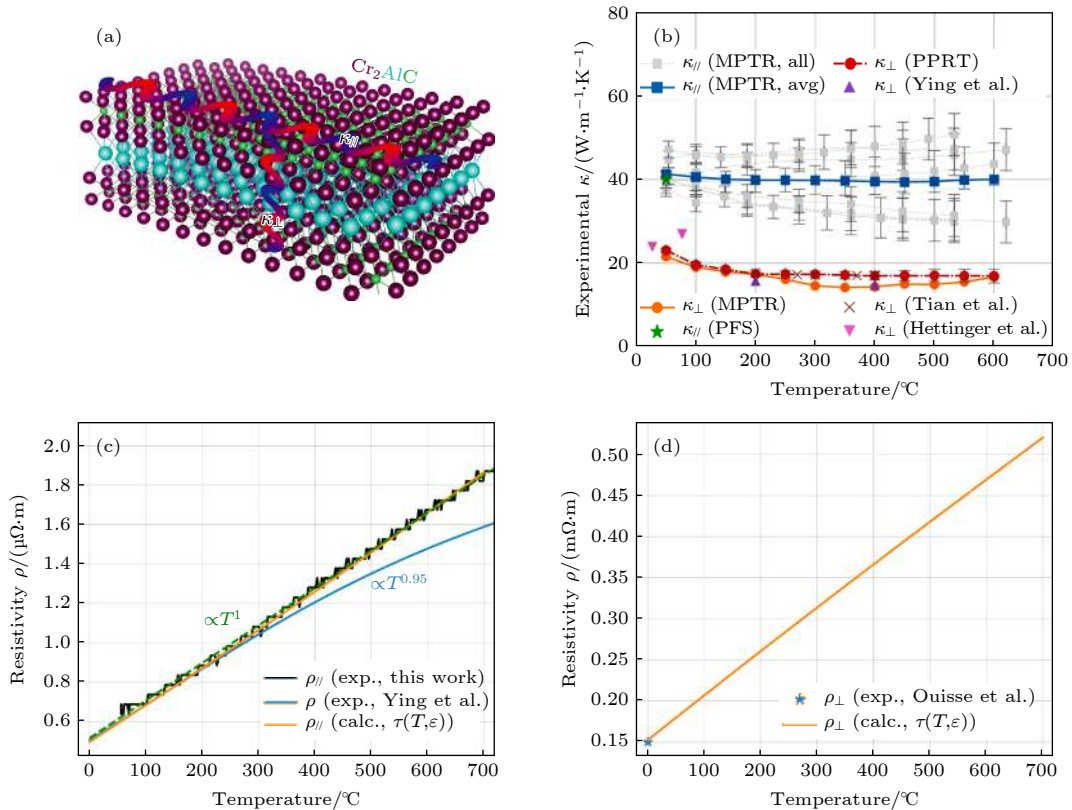


图 3 Cr_2AlC 的组织 and 性能 (a) 晶体结构; (b) 热导率; (c) 测量电阻率; (d) 预测面外电阻率 [21]

Fig. 3. Microstructure and properties of Cr_2AlC : (a) Atomic structure; (b) thermal conductivity, compared to the values found in the literature; (c) measurements resistivity; (d) predicted out-of-plane resistivity. Plane reprinted with permission from Ref. [21]. Copyright © 2020 American Chemical Society.

Vovk 等^[34] 在 15—300 K 的范围内研究了 Ti_3AlC_2 体积比为 97% 的 MAX 相材料的电导率和热导率, 并和相关的研究工作进行了对比, 具体结果如图 5 所示, 可以看出, 随着温度的升高, 电阻率逐渐上升, 而热导率呈现先上升后下降的趋势, 在 85 K 时材料的最大热导率约为 $26.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Hu 等^[35] 考虑到在高温制备过程中会有 Al 的损失和含 Al 的 MAX 相中存在 C 空位, 按照 $n(\text{Nb})$:

$n(\text{Al}):n(\text{C}) = 4:1.3:2.7$ 进行配料, 经球磨 12 h 后装入涂有 BN 的石墨模具, 并在氢气中以 $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 分别升至 1500, 1550, 1600, 1650 和 1700 $^\circ\text{C}$, 并在施加 5 MPa 的压力下热压烧结 1 h, 温度为 1700 $^\circ\text{C}$ 时, 所得样品主相为 Nb_4AlC_3 , 密度为 $6.99 \text{ g}/\text{cm}^3$, 是理论密度 ($7.06 \text{ g}/\text{cm}^3$) 的 99%, 测定得到材料热导率从室温的 $13.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 增大到 1227 $^\circ\text{C}$ 时的 $21.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

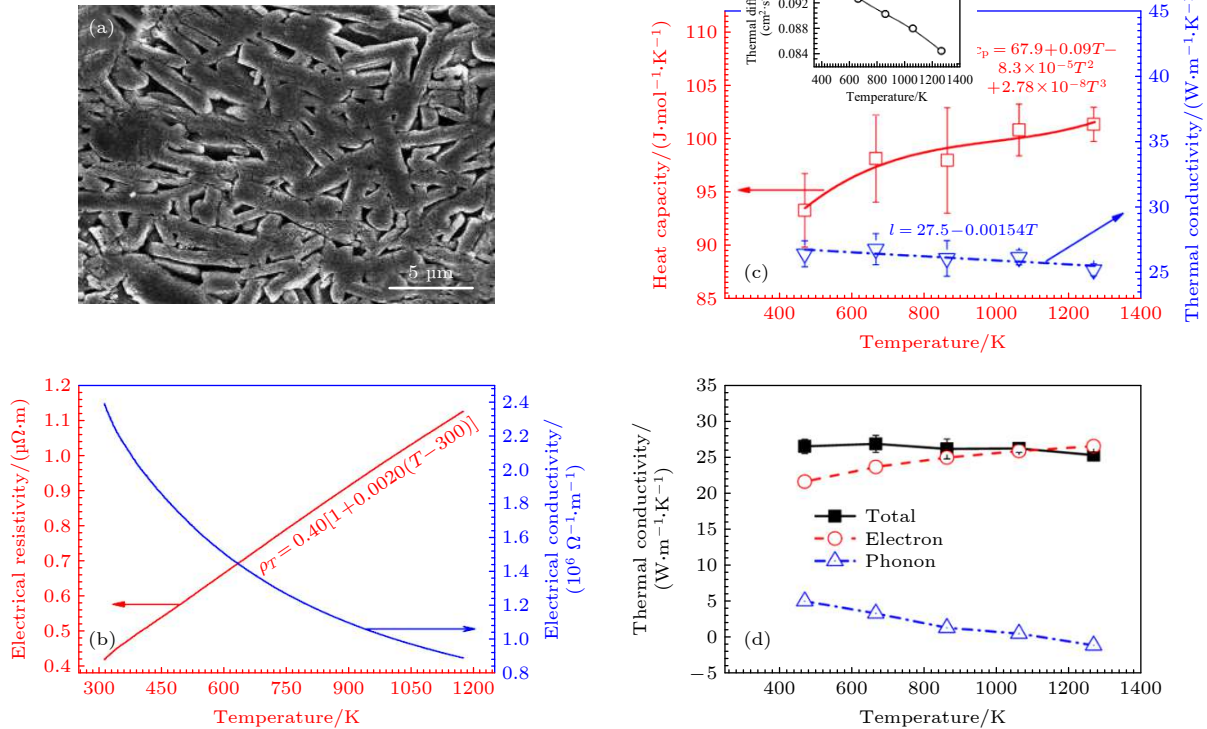


图 4 Ti_2AlC 的组织 and 性能 (a) 蚀刻表面; (b) 电导率和电阻率; (c) 热导率、热容和热扩散率; (d) 总热导率、电子热导率和声子热导率^[33]

Fig. 4. Microstructure and properties of Cr_2AlC : (a) Etched surface; (b) electrical conductivity and resistivity; (c) thermal conductivity, heat capacity, and thermal diffusivity; (d) total, electronic and phonon thermal conductivity. Plane reprinted with permission from Ref. [33]. Copyright © 2011 John Wiley and Sons.

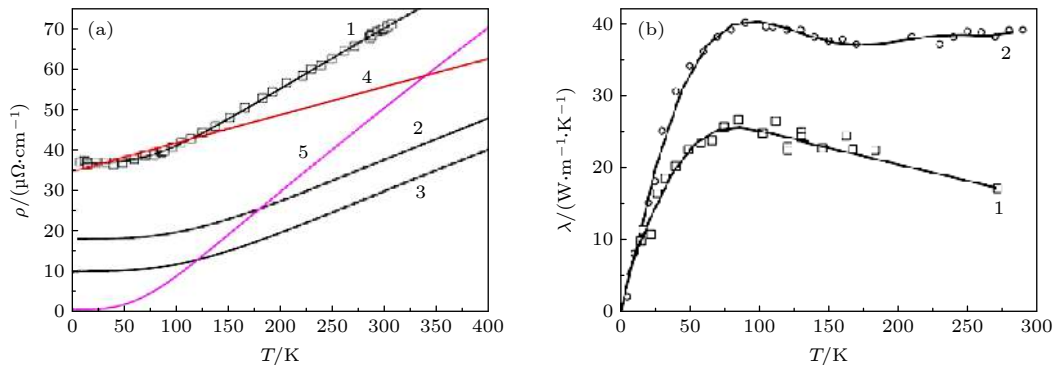


图 5 Ti_3AlC_2 的热电性能 (a) 电阻率; (b) 热导率^[34]

Fig. 5. Thermoelectric properties of Ti_3AlC_2 : (a) Electrical resistivity; (b) thermal conductivity. Plane reprinted with permission from Ref. [34]. Copyright © 2011 John Wiley and Sons.

Cai 等^[36]研究了 Ta 的掺杂对 Nb₄AlC₃ 材料热学性能的影响, 室温状态下 Nb₄AlC₃, (Nb_{0.75}Ta_{0.25})₄AlC₃ 和 (Nb_{0.5}Ta_{0.5})₄AlC₃ 的热膨胀系数为 5.75 × 10⁻⁶ K⁻¹. 随着测试温度的升高, 材料的膨胀系数呈现上升趋势, 在 1400 °C 时 (Nb_{0.75}Ta_{0.25})₄AlC₃ 对应的热膨胀系数最高可达 7.94 × 10⁻⁶ K⁻¹. 常见单相 MAX 的热电性能如表 1 所列.

根据 Wiedemann-Franz 定律, MAX 相具有的高热导率一部分来自于高电导率产生的电子热导率, 同时也具有与电子热导率相当量级的晶格热导率. 与具有很强化学键组成的 MX 层不同,

A 位原子被上下两层 MX 较弱地连接, 同时在振动时表现出一种 Rattle 效应, 并且随着 A 位原子半径的增大, 这种 Rattle 效应更加明显, 从而降低晶格热导率, 尤其是 Ti₃SiC₂ 相, 在室温时具有 3.8 W·m⁻¹·K⁻¹ 的晶格热导率^[38]. 此外, 缺陷可以增强声子散射, 从而降低热导, 研究表明, 随着 RRR 值增加, MAX 相晶体质量下降, 缺陷增加, 晶格热导下降. 熵工程可以极大程度地降低热导率, 通过将 M 位元素增加到三元, 获得了中熵 MAX 相 (Ti, Zr, Hf)₂SC, 具有比较低的热导率 8.4 W·m⁻¹·K⁻¹, 这个数值是单相 Ti₂SC 的 1/4^[39].

表 1 常见单相 MAX 的热电性能^[14,34,36,37]

Table 1. Thermoelectric properties of single-phase MAX^[14,34,36,37].

物相种类	测试温度/K	热膨胀系数/(10 ⁻⁶ K ⁻¹)	热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	电导率/(10 ⁶ S·m ⁻¹)	塞贝克系数/(μV·K ⁻¹)
Cr ₂ AlC	473	12.50	17.5	1.8	—
Ti ₂ AlC	300	(8.10 ± 0.50)	46.0	2.8	—
211相 Nb ₂ AlC	300	8.10	20.0	—	—
Ti ₂ SnC	300	10.00 ± 2.00	—	14.0	—
Ti ₂ SC	300	8.40	60.0	1.8	-12.7
312相 Ti ₃ AlC ₂	85	9.00 ± 0.20	26.5	—	0.22
Ti ₃ SiC ₂	300	9.20	46.0	—	—
413相 Nb ₄ AlC ₃	300	5.75	13.5	—	—

由于 MAX 相具有相当浓度的电子和空穴, 塞贝克系数极低, 同时塞贝克系数的正负不能用简单的载流子理论进行阐述, 费米面的凹凸性以及能带迁移可能是解释该体系塞贝克系数正负的一种有效手段^[40]. 因此, 尽管 MAX 相具有极高的电导率, 但是高热导率和极低的塞贝克系数大大限制了 MAX 相在热电领域的应用.

3 衍生 MXene 相的制备和热电性能

3.1 衍生 MXene 相的制备

通过选择性刻蚀 M_{n+1}AX_n 相的 A 位, 剩余的 MX 层可以形成新型层状化合物 MXene, 当 n = 1, 2, 3 时, 会形成相应的 M₂XT_x, M₃X₂T_x 和 M₄X₃T_x, 其中 M₂X (如 Ti₂C 或 Mo₂C) 一般称为过渡金属碳化物 (TMC) 或过渡金属氮化物 (TMN), 这些可以通过 CVD^[41] 以及 PEPLD^[42] 等自下而上的方法制备. 最近报道了 CVD 合成的新型表面修饰的 MXene MoSi₂N₄^[43]. 对于 M₂X 和 M₃X₂, 目前主要是从 MAX 相或者其他层状化合物 (例如 Zr₃Al₃C₅^[44], Hf₃[Al/Si]₄C₆^[45] 和 ScAl₃C₃^[46]) 选择性刻蚀而来. 值得注

意的是, 不像大多数范德瓦耳斯层状材料, MAX 相中 A 位被 MX 以比较强的化学键相连, 因此需要比较强的刻蚀剂 (例如氢氟酸等) 进行刻蚀, 对于某些 MAX 相甚至需要高温高压等外界条件.

第一个 MXene 通过氢氟酸刻蚀 Ti₃AlC₂ 得出 (图 6(a))^[12], 由于 HF 的强腐蚀性, 制备的 Ti₃C₂T_x 存在许多缺陷和孔洞, 对于其他类型的 MXene, 一般需要更苛刻的条件, 例如 Nb₃C₂ 需要 Nb₃AlC₂ 在质量分数为 50% 的 HF 中刻蚀 90 h^[47], Mo₂TiC₂ 需要 Mo₂TiAl₂C₂ 在 55 °C 下在质量分数为 50% 的 HF 中刻蚀 48 h^[48]. 通过在刻蚀过程中引入 Li 离子进行插层, 设计 LiF/HCl 刻蚀体系, 可以比 HF 更高效地实现 MXene 的制备 (图 6(b))^[49]. 此外, 使用含 F 熔融盐 (NaHF₂, KHF₂, NH₄HF₂) 在高温下进行刻蚀, 可以得到层间距更大的 MXene 相^[50]. 以上方法制备得到的 MXene 都不可避免地含有 F 终端, 由于含氟试剂的危害性, 一些无氟的刻蚀方法也被发展了出来. 研究表明, 强碱不能在通常环境下对 MAX 相形成腐蚀, 但是可以通过水热的方式在高温高压下对 MXene 进行刻蚀, 例如 KOH^[51].

MAX 相本身可以作为阳极储锂而被应用于锂

离子电池中, 如图 6(c) 所示, 当 Ti_3AlC_2 被 Li 原子插入时, 中间层形成 Al-Li 合金, 具有活泼性并可以与水反应生成氢气, 从而扩张中间层从而实现 Al 层的刻蚀, 形成无 F 终端的 $MXene$ [52]. 此外, MAX 相可以在电解池中作为阳极直接刻蚀掉, 形成无定形碳 [53]. 在此基础上, Yang 等 [54] 首次报

道了在 TBAOH 与 NH_4Cl 的缓冲液中选择性刻蚀 MAX 相, 从而形成无氟终端的 $MXene$, 其中溶液里的 TBA^+ , 铵根离子以及未电离的 NH_4OH 插入 $MXene$ 层间. 为避免使用对人体有害的 TBAOH, 可以直接在 HCl 溶液中刻蚀 MAX 相得到 $MXene$ (图 6(d)) [55-57]. 此外, 在含水的锌离子电池中, 还实

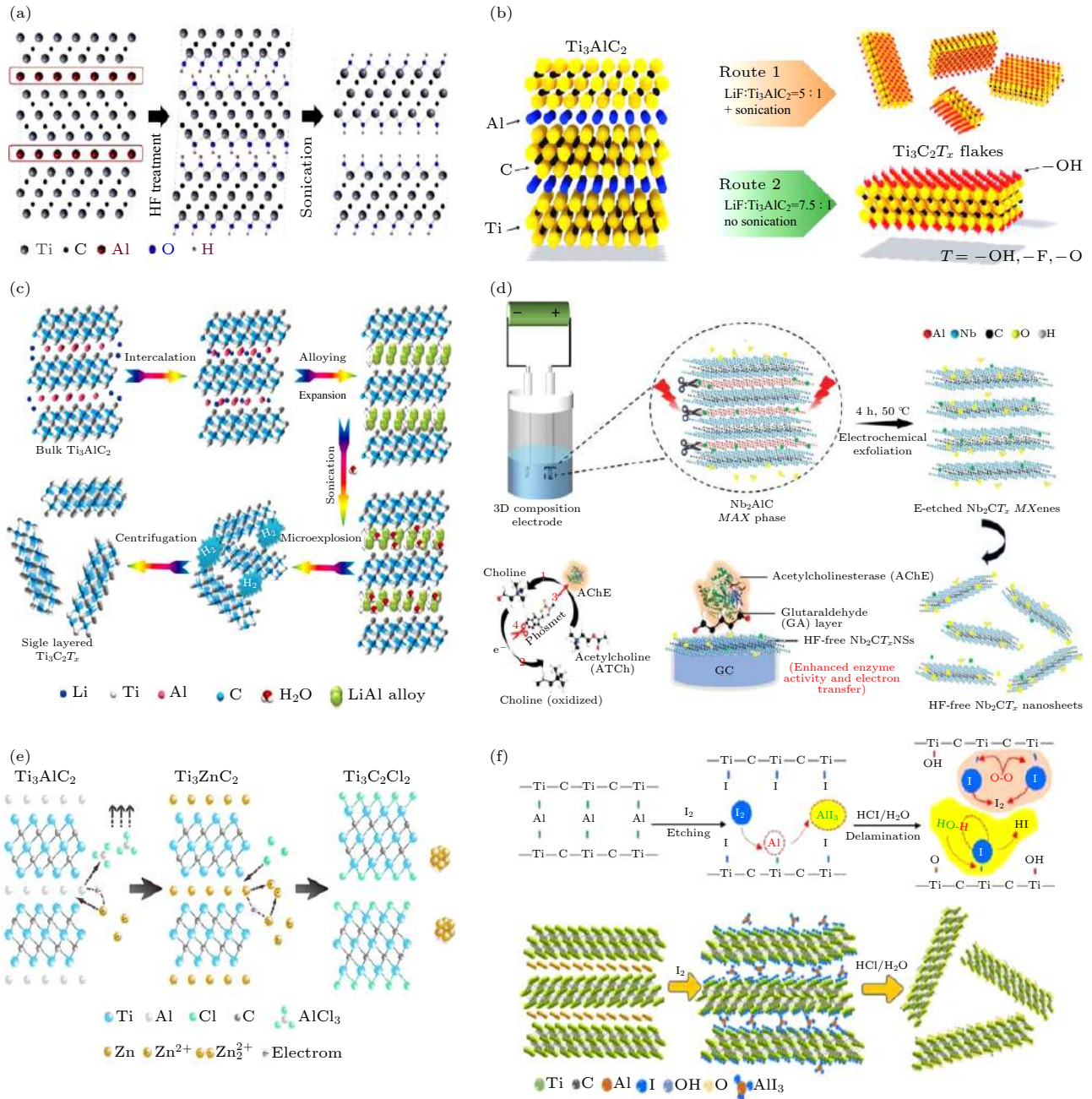


图 6 $MXene$ 的制备方法 (a) HF 刻蚀法 [12]; (b) LiF+HCl 刻蚀法 [49]; (c) Li 扩张法 [52]; (d) 电化学刻蚀法 [57]; (e) 路易斯酸刻蚀法 [62]; (f) 碘刻蚀法 [65]

Fig. 6. Preparation methods of $MXene$: (a) Etching method *via* HF [12]; (b) etching method *via* LiF+HCl [49]; (c) lithiation expansion [52]; (d) electrochemical etching [57]; (e) Lewis acid etching [62]; (f) iodine - assisted etching [65]. Panel (a) reprinted from Ref. [12], Copyright 2011 John Wiley and Sons. Panel (b) reprinted from Ref. [49] with the permission of John Wiley and Sons. Panel (c) reprinted with permission from Ref. [52]. Copyright © 2019 American Chemical Society. Panel (e) reprinted with permission from Ref. [62], Copyright © 2019 American Chemical Society. Panel (f) reprinted from Ref. [65] with the permission of John Wiley and Sons.

现了不使用酸或碱的原位电化学合成 $MXene$ ^[58]. 值得注意的是, 由于氧气可以溶解在水中, 在水溶液中刻蚀形成 $MXene$ 可能会被氧化形成过渡金属氧化物 (TMOs), 例如无定型 TiO_x ^[59], 从而影响 $MXene$ 在电化学储能等方面的性能, 为避免水的使用, 目前已经实现了在非水的极性有机溶剂中电化学蚀刻合成 $Ti_3C_2T_x$ ^[60].

MAX 相与硫族元素的相互作用会产生有趣的现象, 在硫族元素蒸气 (S, Se, H_2S) 作用下, MAX 相以及 $MXene$ 可以转变成二维 (2D) 范德瓦耳斯材料^[43], 而如果是含硫的 MAX 相 (例如 Ti_2SC_2) 可以在还原气氛作用下直接合成 $MXene$ Ti_3C_2 ^[61]. 由于水系环境的复杂性, 湿化学法刻蚀的 $MXene$ 往往具有多种终端类型: F, OH 和 O, 通过扩大 $MXene$ 的层间距, 可以将 S 原子引入 $MXene$ 终端中, 黄庆研究团队^[62,63] 利用熔融路易斯酸刻蚀的方法合成了具有单一终端的 $MXene(Ti_3C_2Cl_x, Nb_3C_2Cl_x)$, 在刻蚀过程中, 路易斯酸 ($ZnCl_2, CuCl_2$ 等) 中的 Zn 和 Cu 等首先取代 MAX 相中的 A 位元素, 从而先形成一种新的 MAX 相 (Ti_3CuC_2, Nb_3CuC_2 等), 然后通过施加过量路易斯酸的方式对这些新型 MAX 相进行刻蚀, 最终形成只含 Cl 终端的 $MXene$ (图 6(e)). 如果改变路易斯酸的种类, 例如使用金属溴化物进行刻蚀, 可以获得只含 Br 终端的 $MXene$, 在此基础上, 用含锂简单化合物 (Li_2O, Li_2S, Li_2Se 和 Li_2Te) 或 $NaNH_2$ 进行取代反应, 可以制备终端含有 O, S, Se, Te, NH 以及无终端的 $MXene$ ^[64]. 最近报道了通过碘蚀刻的无氟终端的 $Ti_3C_2T_x$ ($T = O, OH$) (图 6(f)), 具有 $1250 S \cdot cm^{-1}$ 的薄膜电导率, 与传统 HF 刻蚀得到的 $MXene$ 性能相当^[65].

3.2 $MXene$ 相的热电性能

尽管大多数 $MXene$ 是金属性的, 其中 M 位金属 d 轨道电子占据费米能级, 有一些是半导体的, 例如 $Sc_2C, Ti_2C, Zr_2C, H_2C$ 等. 此外, 一些 M 位多元的半导体型 $MXene$ (面内或面外 $MXene$) 具有很高的理论 ZT 值, 例如 $TiMo_2C_2F_2$ ($ZT = 3.14 @ 800 K$)^[66] 和 $Cr_2TiC_2(OH)_2$ ($ZT = 3.0 @ 600 K$)^[67]. 尽管有一些关于 $MXene$ 薄膜的热电性能报道, 但是目前尚未有系统的实验数据, 对 $MXene$ 热电性能的研究主要集中在基于第一性原理的理论计算. 大量的理论计算结果表明, 提高 $MXene$ 热电性能的方法有很多, 主要包括终端工程、层间工程、界

面工程、应力工程、缺陷工程等.

3.2.1 终端工程和层间工程

理论计算表明, $MXene$ 的能带结构取决于终端类型, 包括 $-OH, -O, -F, -Cl, -Br, -S, -Se, -Te, -NH$ 以及无终端. 由于 $MXene$ 在溶液中显示出一定的负电性, 因此比较容易吸附阳离子, 例如 $Na^+, K^+, Ca^{2+}, Co^{2+}, Sn^{4+}, NH_4^+, TBA^+$ 等, 并产生层间距增大的效应, 在增大的层间距上可以自行插入 DMSO 和 CTAB, 使层间距进一步扩大. 研究表明, 通过不同浓度和温度的碱溶液对 $Ti_3C_2T_x$ 进行水热处理, $Ti_3C_2T_x$ 的热电性能发生明显变化, 可使功率因子提升到 $44.98 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$ ^[68].

3.2.2 界面工程

热电陶瓷中的晶界和相界等界面通过散射效应阻碍声子的传输, 从而降低晶格的导电性. 当两种材料在界面上接触时, 它们的能带可以形成能垒, 过滤低能载流子, 通过高能载流子. 对于适合形成多层膜的 $MXene$, 设计不同类型的多层结构并与另一种材料复合是实现能量过滤效果的有效途径. 初次合成的 $Ti_3C_2T_x$ 由于载流子密度高, 具有较高的导电性和极低的塞贝克系数, 如图 7 所示, 通过与较高塞贝克系数的 SWCNTs 进行复合可以提升塞贝克系数, 而通过设计二维-三维 (2D-3D) 夹层结构引入能量过滤效应, 可以在室温下将 $MXene$ 的功率因子提升 25 倍 ($77.9 \mu W \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$)^[69]. 有趣的是, n 型的 $MXene$ 与 p 型的 PEDOT:PSS 进行复合, $MXene$ 中的电子转移到 PEDOT:PSS 中, 并在界面上产生内部电场, 阻塞了低能载流子运动, 从而在电导率降低的同时达到较高的正塞贝克系数, 并达到较高的功率因子值^[70].

3.2.3 应力工程

应力工程在热电薄膜中已经实现应用, $MXene$ 的延展性使其能够承受一定的应变, 从而产生应变, 进而影响 $MXene$ 的能带结构, 从而影响其热电性能. 随着 Ti_2CO_2 的双轴应变从负 (压缩) 到正 (拉伸) 的增加, 带隙逐渐增加, 并达到由间接带隙转变为直接带隙的临界点^[71]. Bafekry 等^[72] 通过理论计算表明 Ti_2CO_2 $MXene$ 单分子层在应力工程下可以由半导体转向金属 (图 8). 对于具有双带隙 (0.03 和 0.045 eV) 的 $WCrCO_2$, 通过引入应变工程, 在单轴应变下能带带隙增大, 而在拉伸应变下能带带隙变小, 表现为金属性^[73]. 然而, 对于

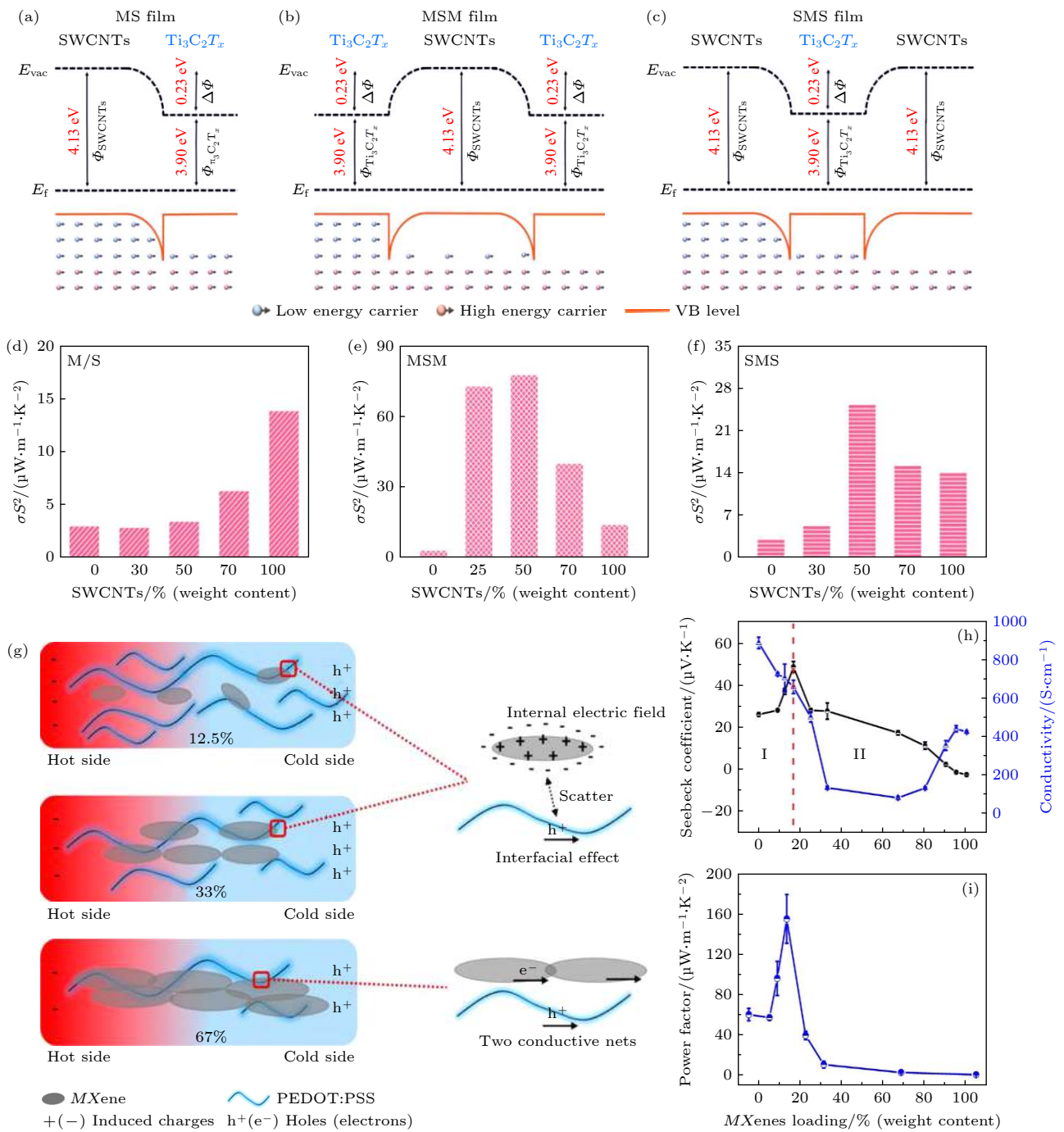


图 7 *MXene* 的界面工程及热电性能 (a)–(c) Ti₃C₂T_x/SWCNTs (M/S), Ti₃C₂T_x-SWCNTs-Ti₃C₂T_x (MSM) 和 SWCNTs-Ti₃C₂T_x-SWCNTs (SMS) 多层膜及能量过滤效应示意图^[69]; (d)–(f) 3 种结构下对应的功率因子随 SWCNTs 百分比的变化图^[69]; (g) *MXene* 和 PEDOT 复合后形成内建电场示意图; *MXene*/PEDOT:PSS 中不同 *MXene* 质量分数下的 (h) 塞贝克系数和电导率以及 (i) 功率因子^[70]

Fig. 7. Interface engineering and thermoelectric properties of *MXene*. The schematic energy diagrams of (a) Ti₃C₂T_x/SWCNTs (M/S), (b) Ti₃C₂T_x-SWCNTs-Ti₃C₂T_x (MSM), and (c) SWCNTs-Ti₃C₂T_x-SWCNTs (SMS) showing the different energy-filtering effects^[69]. Power factor of (d) Ti₃C₂T_x/SWCNTs (M/S), (e) Ti₃C₂T_x-SWCNTs-Ti₃C₂T_x (MSM), and (f) SWCNTs-Ti₃C₂T_x-SWCNTs (SMS) films^[69]. (g) Schematic diagrams for the interfacial effect between *MXene* and PEDOT^[70]. (h) Seebeck coefficient and electrical conductivity and (i) power factor of *MXene*/PEDOT:PSS as a function of the *MXene* loading^[70]. Panels (a)–(f) are reprinted from Ref. [69] with the permission of John Wiley and Sons. Panels (g)–(i) are adapted with permission from Ref. [70], Copyright © 2020 American Chemical Society.

MXene 纳米片来说, 为了有效地控制能带, 直接施加应力需要的应变力非常大. 实现应变工程的一种

有效方法是控制终端, Kamysbayev V 等^[64] 的研究表明, 具有碲化物配体的 *MXene* 具有最大的面

内晶格膨胀, 而在水溶液中制备的具有混合终端 ($T_x = F, O, OH$) 的 $MXene$ 往往具有面内压缩应变的特性.

3.2.4 缺陷工程

缺陷包括点缺陷 (空位和固溶体)、线缺陷 (位错)、面缺陷 (层错、晶界、畴界). 大多数 $MXene$ 是由 MAX 相制成的, 因此 MAX 相的缺陷可以继承

到 $MXene$ 中, 特别是对于 M 和 X 位的点缺陷. 此外, MAX 相的刻蚀过程也会产生缺陷, 尤其是在高浓度 HF 中刻蚀^[74]. 研究表明, M 位的稀土元素容易被 HF 腐蚀, 因此可以用一定比例的 Sc 或 Y 取代 $MXene$ 的 M 位来产生空位有序的 $MXene$, 通过选择性刻蚀 $(Mo_{2/3}Sc_{1/3})_2AlC$ 中的 Sc 和 Al, 制备了具有高电导率的有序空位 $Mo_{1.33}C$ (图 9(a))^[75].

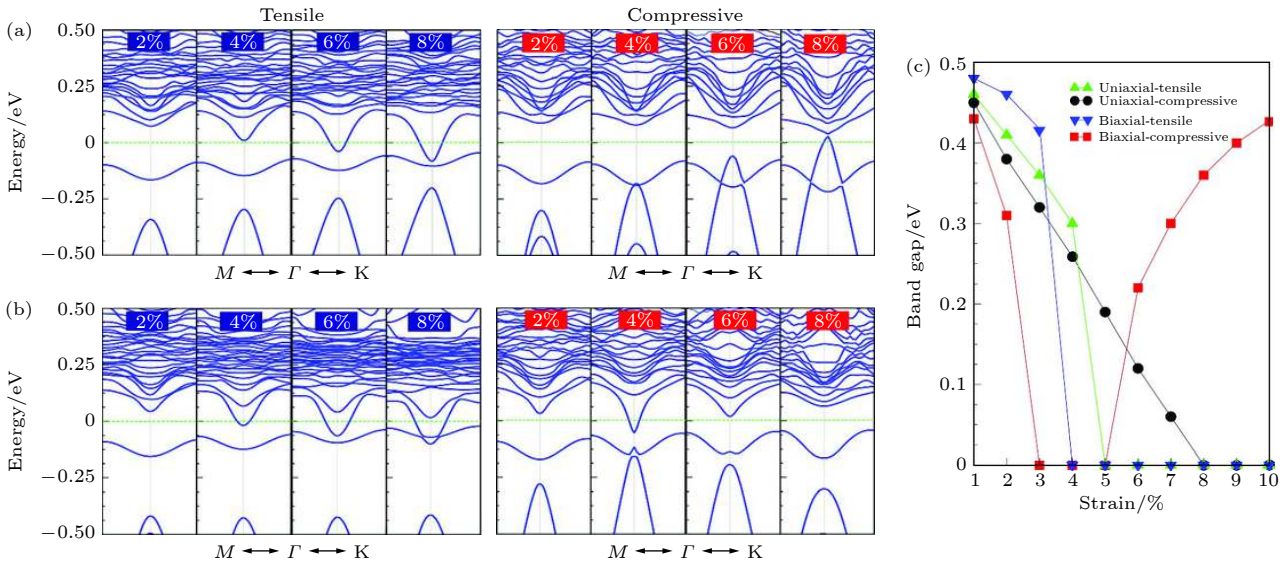


图 8 含有 0.81% O 空位的 Ti_2CO_2 在 (a) 单轴和 (b) 双轴应变下的电子能带结构; (c) Ti_2CO_2 带隙随应力的变化^[72]

Fig. 8. Electronic band structure of the O-vacancy Ti_2CO_2 structure (for 0.81% defect concentration) as a function of (a) uniaxial and (b) biaxial strain. (c) Variation of band gap with respect to strain. Reprinted from Ref. [72], Copyright © 2020 John Wiley and Sons.

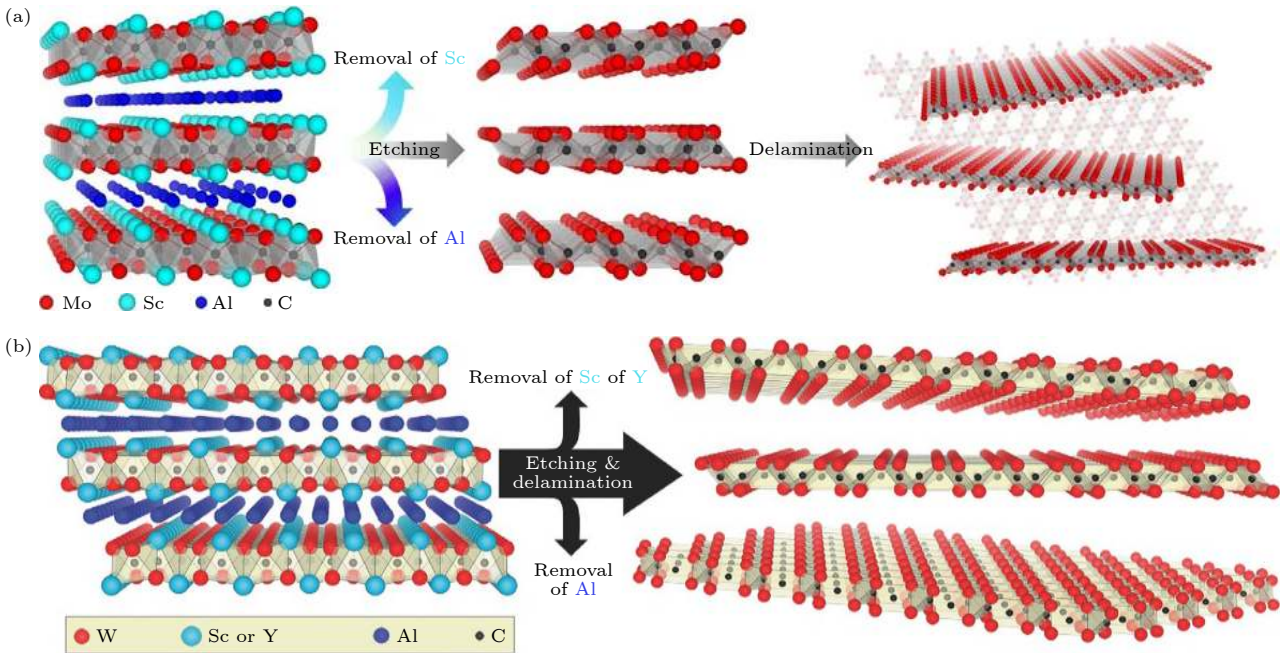


图 9 $MXene$ 的缺陷工程 (a) $Mo_{1.33}C$ ^[75]; (b) $W_{1.33}C$ ^[76]

Fig. 9. Defect engineering of $MXene$: (a) $Mo_{1.33}C$; (b) $W_{1.33}C$. Panel (a) is reprinted with permission from Ref. [75], Springer Nature. Panel (b) is adapted from Ref. [76], Copyright © 2016 John Wiley and Sons.

Meshkian 等^[76,77] 通过从 i -MAX 相 $(W_{2/3}Sc_{1/3})_2AlC$ 和 $(W_{2/3}Y_{1/3})_2AlC$ 中选择性刻蚀 Sc/Y 和 Al 合成了层状 $W_{1.33}C$ (图 9(b)). 该方法为控制 MXene 的缺陷浓度提供了可能.

3.2.5 合金化工程

合金化工程是根据元素周期表改变成分, MXene 中元素的多样性为寻找具有高热电性能的相提供了可能的途径. M 位的多样性使得在 M 位中有两

个或多个过渡金属成为可能. 对于双 M 位 MXene, 价带和导带可以由不同金属贡献, 可以针对 n, p 型进行有目的的调控. 实验上, 制备了 M 位为 Mo 与 Ti 的 MXene 柔性自支撑膜, 在退火后表面终端钝化, 电导率极大提升, 源于载流子浓度和迁移率数量级的提升, 最终获得比较高的功率因子 (图 10(c))^[78]. 理论计算表明, 与单 M 位相比, 多元 M 位更容易获得高热电性能^[66–78]. 对于 21 相, 多元的 M 位仅形成面内有序/无序结构, 但是对于 32 相以及 43 相,

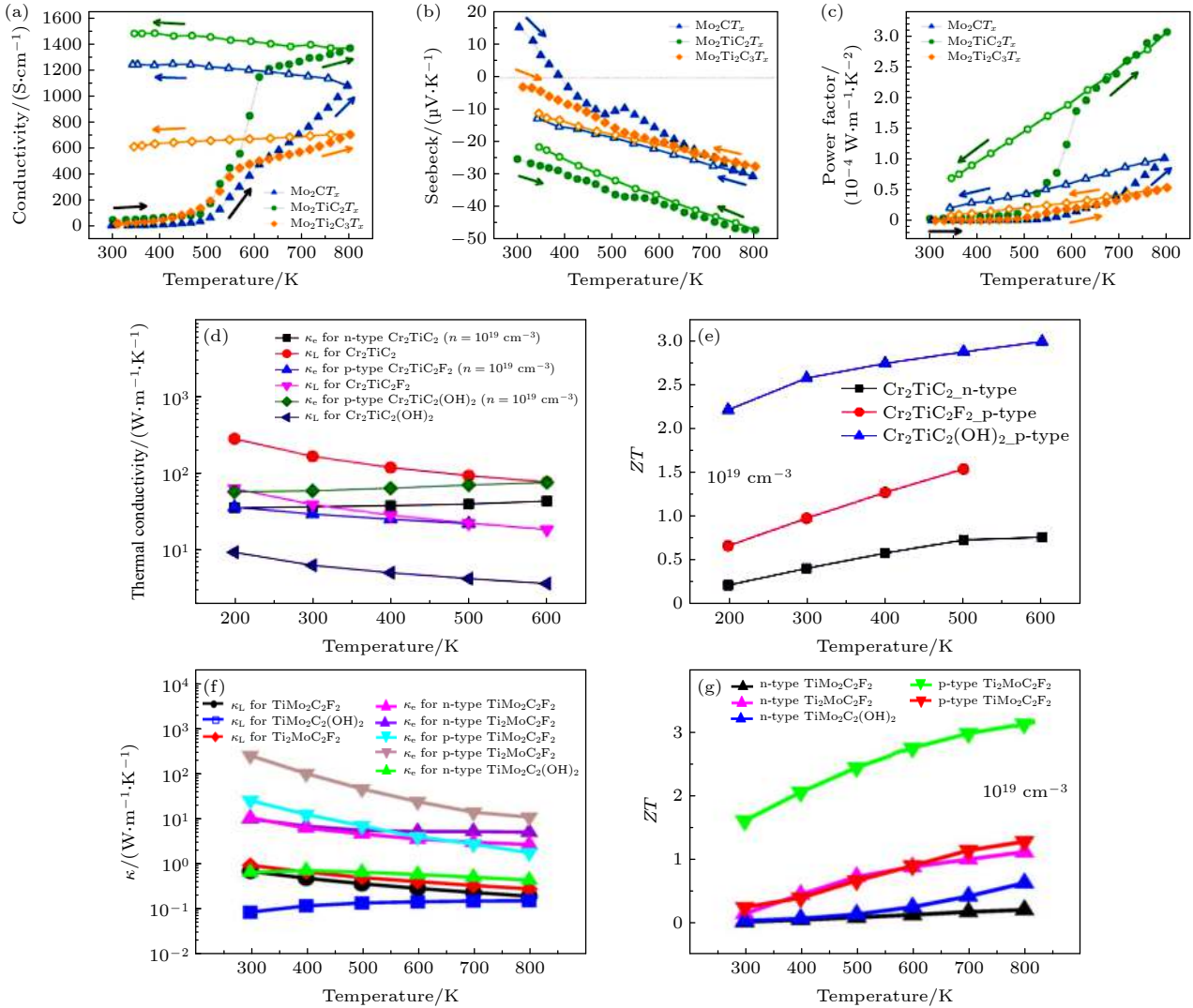


图 10 MXene 的合金化工程及热电性能 Mo 基 MXene 的 (a) 电导率、(b) 塞贝克系数和 (c) 功率因子随温度变化图^[78]; (d) Cr 基 MXene 的理论晶格和电子热导率^[67]; (e) Cr 基 MXene 的理论 ZT 值^[67]; (f) TiMo 基 MXene 的理论晶格和电子热导率^[66]; (g) TiMo 基 MXene 的理论 ZT 值^[66]

Fig. 10. Alloying engineering and thermoelectric properties of MXene. Temperature dependent thermoelectric properties of Mo-based MXene papers during the first thermal cycle: (a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) thermoelectric power factor^[78]. (d) Lattice and electron thermal conductivities of Cr-based MXene^[67]. (e) Thermoelectric figure of merit (ZT) of Cr-based MXene^[67]. (f) Temperature-dependent electronic and lattice thermal conductivities of TiMo-based MXene^[66]. (g) Thermoelectric figure of merit (ZT) efficiency for passivated TiMo-based MXene^[66]. Panels (a) (c) are reprinted with permission from Ref. [78], Copyright © 2017 American Chemical Society. Panels (d), (e) are reprinted with permission from Ref. [67], Copyright © 2019 American Chemical Society. Panels (f), (g) are reprinted from Ref. [66] with permission from American Physical Society.

表 2 *MXene* 的带隙以及载流子迁移率^[80–99]
Table 2. Bandgap and carrier mobility of *MXene*^[80–99].

<i>MXene</i>	带隙/eV	迁移率/(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	计算方法/实验值	参考文献
Sc ₂ CF ₂	1.0	1000–5000 (e) 200–500 (h)	PBE	[80–83]
	1.85		HSE06	[82]
Sc ₂ (OH) ₂	0.45	2000 (e) 50–240 (h)	PBE	[80–83]
	0.845		HSE06	[82]
Sc ₂ CO ₂	1.8		PBE	[80, 82]
	2.87		HSE06	[82]
Sc ₃ (CN)F ₂	1.18	200–1300 (e) 80–1000 (h)	HSE06	[84]
Ti ₂ CO ₂	0.17–0.26	250–610 (e) 20000–74000 (h)	PBE	[80–82, 85]
	0.9	70–150 (e) 10000–40000 (h)	HSE06	[82, 86, 87]
	1.03	2–900 (e) 4000–8000 (h)	HSE06	[88]
Ti ₃ C ₂ T _x (T = O, OH, F)		0.7±0.2 (e) 1.06 (e)	Experimental Experimental	[89] [90]
	0.66		Experimental	[91]
	0.88–0.97		PBE	[80, 82]
Zr ₂ CO ₂	0.66		PBE	[81]
	1.70	150 (e) 1400–17500 (h)	HSE06	[82, 87]
	1.58	14–376 (e) 770–1950 (h)	HSE06	[88]
	1.34		mBJ	[92]
Hf ₂ CO ₂	0.8–1.0		PBE	[80–82]
	1.66	77–330 (e) 1000–34000 (h)	HSE06	[82, 87]
	1.78	24–700 (e) 620–1300 (h)	HSE06	[88]
(Zr _{0.5} Hf _{0.5}) ₂ CO ₂	1.74	45–1460 (e) 1500–6200 (h)	PBE	[93]
Mo ₂ CF ₂	0.25–0.30		PBE	[81, 82]
	0.86		HSE06	[82]
Mo ₂ CCl ₂	0.05		PBE	[81]
Mo ₂ C(OH) ₂	0.1		PBE	[81]
W ₂ CO ₂	0.0683		HSE06	[82]
Mo ₂ TiC ₂ O ₂	0.04		PBE	[94, 95]
	0.10–0.17		HSE06	[94–96]
Mo ₂ TiC ₂ (OH) ₂	0.05		PBE	[97]
Cr ₂ CF(OH)	0.383		PBE	[98]
Cr ₂ CF ₂	1.105		PBE	[98]
Cr ₂ C(OH) ₂	0.396		PBE GGA	[98]
Mo ₂ ZrC ₂ O ₂	0.066		PBE	[95]
	0.11–0.13		HSE06	[95, 96]
Mo ₂ HfC ₂ O ₂	0.154		PBE	[95]
	0.20–0.24		HSE06	[95, 96]
W ₂ TiC ₂ O ₂	0.29		HSE06	[96]
W ₂ ZrC ₂ O ₂	0.28		HSE06	[96]
W ₂ HfC ₂ O ₂	0.41		HSE06	[96]
Lu ₂ CF ₂	2.07	200–1000 (e) 14–6000 (h)	HSE06	[99]
	1.28	100000–200000 (e) 12–14000 (h)	HSE06	[99]

存在面外有序相以及面内有序无序相这两大类. 通过设计多元 M 位的 32 相或 43 相, 可以寻找具有比较高 ZT 值的体系, 其中 Cr-Ti 和 Mo-Ti 二元 M 位的 $MXene$ 具有比较好的理论热电性能. 值得注意的是, 其中电子热导占据了热导的主要部分, 尤其是 $TiMo_2C_2(OH)_2$ ^[66], 理论计算的晶格热导率很低 (图 10(f)), 在电子热导远远大于晶格热导的情况下, 根据韦德曼弗朗兹定律, ZT 表达式消除温度以及电导项, 可以得到近似公式:

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa_L + \kappa_e} T \approx \frac{S^2\sigma}{\kappa_e} T = \frac{S^2\sigma}{L\sigma T} T = \frac{S^2}{L}.$$

总之, 尽管理论上报道了众多具有良好热电潜力的 $MXene$ 相, 但是实验上成功制备以及表征的 $MXene$ 相还仅仅是一小部分 (图 11). $MXene$ 作为高导电的材料体系, 其半导体相具有一定的塞贝克系数, 进而具有比较好的热电潜力, 目前制备的 $MXene$ 由于塞贝克较低, 尽管电导率很高, 功率因子并不是很高, 因此研究的关键在于提升塞贝克系数. 此外, $MXene$ 的可调控手段多样, 利用多种手段调控 $MXene$ 热电性能, 也是目前研究的热点之一.

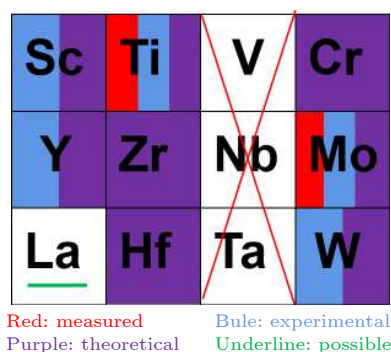


图 11 $MXene$ 体系热电性能研究现状, 图中表示的是 M 位元素组成, 紫色代表理论具有一定的热电性能, 蓝色代表实验上成功制备的 $MXene$ 相, 红色代表实际已经测得热电性能, 下划线代表具有潜在热电性能的体系

Fig. 11. Status of thermoelectric research of $MXene$ system. Purple elements represent the constituent $MXene$ have certain thermoelectric properties theoretically. Blue elements represent the constituent $MXene$ synthesized experimentally. Red represents the thermoelectric properties of these $MXene$ being reported. The lanthanides on the underscore represent a class of $MXene$ that may have thermoelectric properties.

$MXene$ 体系具有比较高的电子和空穴迁移率 (表 2), 有望在载流子浓度较低的情况下保持塞贝克系数并实现较高的电导率. 同时, 高效以及新型

$MXene$ 的制备工艺也是目前研究的重中之重. 尽管目前 $MXene$ 的实验制备主要集中在抽滤膜, 陶瓷块体上已经报道了 $MXene$ 与 ZnO 冷烧, 实现了 $4.5 \mu W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-2} @ 750 \text{ } ^\circ C$ 的高功率因子, 这也为 $MXene$ 在热电材料领域的应用提供了一个思路^[79].

4 总结与展望

MAX 相作为一个大家族材料, 目前已经发现有 80 余种单相材料, 固溶型或部分取代型更是不胜枚举. 衍生 $MXene$ 的种类也因 MAX 相种类的增多而变得更加丰富. MAX 相及其衍生二维材料 $MXene$ 的发展则吸引了多学科的研究者关注. 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. 尽管 MAX 相具有极高的电导率, 但是高热导率以及极低的塞贝克系数大大限制了其在热电领域的应用. 为了实现 MAX 相及其衍生 $MXene$ 在热电材料领域的应用, 以下的研究方面值得研究者关注.

1) 虽然制备技术种类很多, 但无论是 MAX 相的块体、薄膜还是粉末的制备, 最终产物中都会有杂质相产生, 这极大影响了 MAX 相制备技术的商业应用. 在未来 MAX 相制备技术的探索过程中, 研究人员应着重解决制备纯度的问题.

2) 由于 MAX 相层状材料较强的各向异性, 可以通过熵工程设计理念来制备具有层状结构的高熵 MAX 相热电陶瓷材料, 高熵形成的晶格畸变以及迟滞扩散效应, 可以有效增强声子散射, 降低晶格热导, 同时高熵化后由于电导率下降, 引起电子热导的降低, 最终可表现为总热导率降低. 对于衍生 $MXene$ 相而言, 可以通过终端工程、层间工程、界面工程、应力工程、缺陷工程等进行官能团修饰, 进而改善其热电性能.

3) 目前各种制备技术均处于实验室研究阶段, 对于 MAX 相, 研究人员必须探索低成本、低能耗、工艺相对简单的制备技术, 以实现 MAX 的量产; 对于衍生 $MXene$ 相, 一方面是制备工艺上迫切需要寻找制备高纯 $MXene$ 的新方法, 避免复杂的水系环境, 实现对终端的精准调控. 从而实现新型 MAX 相及其衍生 $MXene$ 材料的工程化应用.

参考文献

- [1] Doman LE A V 2016 *International Energy Outlook 2016*

- [2] Yi L 2019 *Ph. D. Dissertation* (Jinan: Shandong University) (in Chinese) [李宜 2019 博士学位论文 (济南: 山东大学)]
- [3] Chu S, Majumdar A 2012 *Nature* **488** 294
- [4] Liu W, Hu J, Zhang S, Deng M, Han C G, Liu Y 2017 *Mater. Today Phys.* **1** 50
- [5] Enescu D, Virjoghe E O 2014 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **38** 903
- [6] Zhang Y, Heo Y J, Park M, Park S J *Polymers* 2019 **11** 167
- [7] Bell L E 2008 *Science* **321** 1457
- [8] Zhao L D, Lo S H, Zhang Y S, Sun H, Tan G J, Uher C, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2014 *Nature* **508** 373
- [9] Barsoum M W 2000 *Prog. Solid State Chem.* **28** 201
- [10] W B M 2013 *MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides* (Berlin: Wiley VCH) pp13–64
- [11] Ching W Y, Mo Y, Aryal S, Rulis P 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 2292
- [12] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, Lu J, Niu J J, Heon M, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum M W 2011 *Adv. Mater.* **23** 4248
- [13] Zheng L Y, Zhou Y C, Feng Z H 2013 *Aero. Mater. Tech.* 2013 **43** 1 (in Chinese) [郑丽雅, 周延春, 冯志海 2013 宇航材料工艺 **43** 1]
- [14] Ying G, He X, Li M, Du S, Han W, He F 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 8022
- [15] Hong X, Mei B, Zhu J, Zhou W 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 1589
- [16] Barsoum M W, Brodtkin D, El-Raghy T 1997 *Scr. Mater.* **36** 535
- [17] Cetinkaya S, Eroglu S 2012 *Ceram. Int.* **38** 6445
- [18] Tian W, Wang P, Zhang G, Kan Y, Li Y, Yan D 2006 *Scr. Mater.* **54** 841
- [19] Barsoum M W, El-Raghy T, Ali M 2000 *Metall. Mater. Trans. A* **31** 1857
- [20] Liu A, Yang Q, Ren X, Meng F, Gao L, Gao M, Yang Y, Ma T, Wu G 2020 *Ceram. Int.* **46** 6934
- [21] Champagne A, Battaglia J L, Ouisse T, Ricci F, Kusiak A, Pradere C, Natu V, Dewandre A, Verstraete M J, Barsoum M W, Charlier J C 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 24017
- [22] Palmquist J P, Jansson U, Seppänen T, Persson P O Å, Birch J, Hultman L, Isberg P 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 835
- [23] Palmquist J P, Li S, Persson P O Å, Emmerlich J, Wilhelmsson O, Högberg H, Katsnelson M I, Johansson B, Ahuja R, Eriksson O, Hultman L, Jansson U 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165401
- [24] Racault C, Langlais F, Bernard C 1994 *J. Mater. Sci.* **29** 5023
- [25] Fakhri H, Jacques S, Dezellus O, Berthet M P, Bosselet F, Sacerdote-Peronnet M, Viala J C 2008 *J. Phase Equilib. Diffus.* **29** 239
- [26] Medkour Y, Roumili A, Maouche D, Louail L, Haddadi K 2009 *Eur. Phys. J. B* **68** 193
- [27] Mauchamp V, Yu W, Gence L, Piraux L, Cabioch T, Gauthier V, Eklund P, Dubois S 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235105
- [28] Ouisse T, Shi L, Piot B A, Hackens B, Mauchamp V, Chaussende D 2015 *Phys. Rev. B* **92** 045133
- [29] Flatten T, Matthes F, Petruhin A, Salikhov R, Wiedwald U, Farle M, Rosen J, Bürgler D E, Schneider C M 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 094101
- [30] Schuster J C, Nowotny H, Vaccaro C 1980 *J. Solid State Chem.* **32** 213
- [31] Schneider J M, Sun Z, Mertens R, Uestel F, Ahuja R 2004 *Solid State Commun.* **130** 445
- [32] Drulis M K, Drulis H, Gupta S, Barsoum M W, El-Raghy T 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 093502
- [33] Bai Y L, He X D, Zhu C C, Chen G Q 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 358
- [34] Vovk R V, Khadzhai G Y, Prikhna T A, Gevorkyan E S, Kislitsa M V, Soloviev A L, Goulatis I L, Chronos A 2018 *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* **29** 11478
- [35] Hu C, Sakka Y, Tanaka H, Nishimura T, Grasso S 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 410
- [36] Cai P, He Q, Yang L, Huang Z, Liu X, Yin J, Huang Y 2019 *Ceram. Int.* **45** 9799
- [37] Yoo H I, Barsoum M W, El-Raghy T 2000 *Nature* **407** 581
- [38] Finkel P, Seaman B, Harrell K, Palma J, Hettinger J D, Lofland S E, Ganguly A, Barsoum M W, Sun Z, Li S, Ahuja R 2004 *Phys. Rev. B* **70** 085104
- [39] Chen K, Chen Y, Zhang J, Song Y, Zhou X, Li M, Fan X, Zhou J, Huang Q 2021 *Ceram. Int.* **47** 7582
- [40] Sonntag J 2010 *J. Phys. Condens. Matter* **22** 235501
- [41] Xu C, Wang L, Liu Z, Chen L, Guo J, Kang N, Ma X L, Cheng H M, Ren W 2015 *Nat. Mater.* **14** 1135
- [42] Zhang F, Zhang Z, Wang H, Chan C H, Chan N Y, Chen X X, Dai J Y 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 034002
- [43] Du Z G, Yang S B, Li S M, Lou J, Zhang S Q, Wang S, Li B, Gong Y J, Song L, Zou X L, Ajayan P M 2020 *Nature* **577** 492
- [44] Zhou J, Zha X H, Chen F Y, Ye Q, Eklund P, Du S Y, Huang Q 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 5008
- [45] Zhou J, Zha X, Zhou X, Chen F, Gao G, Wang S, Shen C, Chen T, Zhi C, Eklund P, Du S, Xue J, Shi W, Chai Z, Huang Q 2017 *ACS Nano* **11** 3841
- [46] Zhou J, Zha X H, Yildizhan M, Eklund P, Xue J M, Liao M Y, Persson P O A, Du S Y, Huang Q 2019 *ACS Nano* **13** 1195
- [47] Naguib M, Halim J, Lu J, Cook K M, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum M W 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 15966
- [48] Anasori B, Xie Y, Beidaghi M, Lu J, Hosler B C, Hultman L, Kent P R C, Gogotsi Y, Barsoum M W 2015 *ACS Nano* **9** 9507
- [49] Lipatov A, Alhabeb M, Lukatskaya M R, Boson A, Gogotsi Y, Sinitiskii A 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1600255
- [50] Feng A H, Yu Y, Wang Y, Jiang F, Yu Y, Mi L, Song L X 2017 *Mater. Des.* **114** 161
- [51] Zhang B, Zhu J F, Shi P, Wu W L, Wang F 2019 *Ceram. Int.* **45** 8395
- [52] Sun Z, Yuan M, Lin L, Yang H, Nan C, Li H, Sun G, Yang X 2019 *ACS Mater. Lett.* **1** 628
- [53] Lukatskaya M R, Halim J, Dyatkin B, Naguib M, Buranova Y S, Barsoum M W, Gogotsi Y 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 4877
- [54] Yang S, Zhang P, Wang F, Ricciardulli A G, Lohe M R, Blom P W M, Feng X 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 15491
- [55] Pang S Y, Wong Y T, Yuan S G, Liu Y, Tsang M K, Yang Z B, Huang H T, Wong W T, Hao J H 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 9610
- [56] Sun W, Shah S A, Chen Y, Tan Z, Gao H, Habib T, Radovic M, Green M J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 21663
- [57] Song M, Pang S Y, Guo F, Wong M C, Hao J 2020 *Adv. Sci.* **7** 2001546
- [58] Li X L, Li M, Yang Q, Liang G J, Huang Z D, Ma L T, Wang D H, Mo F N, Dong B B, Huang Q, Zhi C Y 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2001394
- [59] Chertopalov S, Mochalin V N 2018 *ACS Nano* **12** 6109
- [60] Natu V, Pai R, Sokol M, Carey M, Kalra V, Barsoum M W 2020 *Chem.* **6** 616
- [61] Mei J, Ayoko G A, Hu C F, Sun Z Q 2020 *Chem. Eng. J.* **395**

- 125111
- [62] Li M, Lu J, Luo K, Li Y B, Chang K K, Chen K, Zhou J, Rosen J, Hultman L, Eklund P, Persson P O Å, Du S Y, Chai Z F, Huang Z R, Huang Q 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 4730
- [63] Li Y, Shao H, Lin Z, Lu J, Liu L, Duployer B, Persson P O Å, Eklund P, Hultman L, Li M, Chen K, Zha X-H, Du S, Rozier P, Chai Z, Raymundo-Piñero E, Taberna P-L, Simon P, Huang Q 2020 *Nat. Mater.* **19** 894
- [64] Kamysbayev V, Filatov A S, Hu H C, Rui X, Lagunas F, Wang D, Klie R F, Talapin D V 2020 *Science* **369** 979
- [65] Shi H, Zhang P, Liu Z, Park S, Lohe M R, Wu Y, Shaygan Nia A, Yang S, Feng X 2021 *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** 8689
- [66] Karmakar S, Saha-Dasgupta T 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 124007
- [67] Jing Z A, Wang H Y, Feng X H, Xiao B, Ding Y C, Wu K, Cheng Y H 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 5721
- [68] Liu P, Ding W J, Liu J, Shen L L, Jiang F X, Liu P P, Zhu Z Y, Zhang G, Liu C C, Xu J K 2020 *J. Alloys Compd.* **829** 154634
- [69] Ding W, Liu P, Bai Z, Wang Y, Liu G, Jiang Q, Jiang F, Liu P, Liu C, Xu J 2020 *Adv. Mater. Interfaces* **7** 2001340
- [70] Guan X, Feng W, Wang X Z, Venkatesh R, Ouyang J Y 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 13013
- [71] Li X H, Zhang R Z, Cui H L 2020 *ACS Omega* **5** 18403
- [72] Bafekry A, Nguyen C V, Stampfl C, Akgenc B, Ghergherehchi M 2020 *Phys. Status Solidi B* **257** 2000343
- [73] Bafekry A, Akgenc B, Ghergherehchi M, Peeters F M 2020 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 355701
- [74] Zhang H, Hu T, Wang X, Zhou Y 2020 *J. Mater. Sci. Technol.* **38** 205
- [75] Tao Q, Dahlqvist M, Lu J, Kota S, Meshkian R, Halim J, Palisaitis J, Hultman L, Barsoum M W, Persson P O Å, Rosen J 2017 *Nat. Commun.* **8** 14949
- [76] Meshkian R, Dahlqvist M, Lu J, Wickman B, Halim J, Thörnberg J, Tao Q Z, Li S X, Intikhab S, Snyder J, Barsoum M W, Yildizhan M, Palisaitis J, Hultman L, Persson P, Rosen J 2018 *Adv. Mater.* **30** 1706409
- [77] Meshkian R, Lind H, Halim J, El Ghazaly A, Thörnberg J, Tao Q, Dahlqvist M, Palisaitis J, Persson P O Å, Rosen J 2019 *ACS Appl. Nano Mater.* **2** 6209
- [78] Kim H, Anasori B, Gogotsi Y, Alshareef H N 2017 *Chem. Mater.* **29** 6472
- [79] Guo J, Legum B, Anasori B, Wang K, Lelyukh P, Gogotsi Y, Randall C A 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801846
- [80] Khazaei M, Arai M, Sasaki T, Chung C Y, Venkataramanan N S, Estili M, Sakka Y, Kawazoe Y 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2185
- [81] Khazaei M, Arai M, Sasaki T, Estili M, Sakka Y 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 7841
- [82] Zha X H, Luo K, Li Q, Huang Q, He J, Wen X, Du S 2015 *EPL* **111** 26007
- [83] Zha X H, Zhou J, Zhou Y H, Huang Q, He J, Francisco J S, Luo K, Du S Y 2016 *Nanoscale* **8** 6110
- [84] Luo K, Zha X H, Zhou Y H, Guo Z S, Lin C T, Huang Q, Zhou S H, Zhang R F, Du S Y 2018 *RSC Adv.* **8** 22452
- [85] Zhang X, Zhao X D, Wu D H, Jing Y, Zhou Z 2015 *Nanoscale* **7** 16020
- [86] Xie Y, Kent P R C 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235441
- [87] Zha X H, Huang Q, He J, He H M, Zhai J Y, Francisco J S, Du S Y 2016 *Sci. Rep.* **6** 1
- [88] Xu X, Ge X, Liu X, Li L, Fu K, Dong Y, Meng F, Si R, Zhang M 2020 *Ceram. Int.* **46** 13377
- [89] Miranda A, Halim J, Barsoum M W, Lorke A 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 033102
- [90] Jing H, Yeo H, Lyu B, Ryou J, Choi S, Park J H, Lee B H, Kim Y H, Lee S 2021 *ACS Nano* **15** 1388
- [91] Gao L G, Wang N, Cao J M, Li Y, Ma T L 2020 *Surf. Interfaces* **20** 100604
- [92] Mostafaei A, Faizabadi E, Semiromi E H 2019 *Physica E* **114** 113559
- [93] Zhang Y G, Sa B S, Zhou J, Sun Z M 2021 *Comput. Mater. Sci.* **186** 110013
- [94] Li L H 2016 *Comput. Mater. Sci.* **124** 8
- [95] Si C, Jin K H, Zhou J, Sun Z, Liu F 2016 *Nano Lett.* **16** 6584
- [96] Khazaei M, Ranjbar A, Arai M, Yunoki S 2016 *Phys. Rev. B* **94** 125152
- [97] Anasori B, Shi C, Moon E J, Xie Y, Voigt C A, Kent P R C, May S J, Billinge S J L, Barsoum M W, Gogotsi Y 2016 *Nanoscale Horiz.* **1** 227
- [98] Je M, Lee Y, Chung Y C 2016 *Thin Solid Films* **619** 131
- [99] Bai X, Zha X H, Qiao Y, Qiu N, Zhang Y, Luo K, He J, Li Q, Huang Q, Francisco J S, Lin C T, Du S 2020 *Nanoscale* **12** 3795

SPECIAL TOPIC—Thermoelectric materials and applied physics

Thermoelectric properties and prospects of *MAX* phases and derived *MXene* phases*

Liu Chao¹⁾²⁾ Yang Yue-Yang¹⁾ Nan Ce-Wen¹⁾ Lin Yuan-Hua^{1)†}

1) (*State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

2) (*National Key Laboratory of Science and Technology for National on High-strength Structural Materials, Central South University, Changsha 410083, China*)

(Received 2 June 2021; revised manuscript received 30 August 2021)

Abstract

Thermoelectric materials, a kind of new energy material, can directly convert heat energy into electric energy, and vice versa, without needing any other energy conversion. However, the present development status of thermoelectric materials severely restricts their engineering applications in thermoelectric devices. Improving the thermoelectric performances of existing thermoelectric materials and exploring new thermoelectric materials with excellent performance are eternal research topics in thermoelectricity field. In recent years, the *MAX* phases and their derived *MXene* phases have gradually received the attention of researchers due to their unique microstructures and properties. The crystal structure of *MAX* phases is comprised of $M_{n+1}X_n$ structural units and the single atomic plane of A stacked alternately. The two-dimensional *MXene* phase derived can be prepared after the atoms in the A-layer of *MAX* have been etched. The *MAX* phases and their derived *MXene* phases have both metal feature and ceramic feature, and also have good thermal conductivity and electric conductivity, and they are anticipated to be the promising thermoelectric materials. In this paper, the present development status of the preparation technology and the thermoelectric properties of *MAX* phases and *MXene* are reviewed. Finally, some feasible schemes to improve the thermoelectric properties of *MAX* and its derived *MXene* phase materials are proposed, and the development direction and prospect of *MAX* phases and *MXene* are prospected as well.

Keywords: thermoelectric materials, *MAX*, *MXene*, review

PACS: 65.40.-b, 72.15.Eb, 81.05.Cy, 81.05.Je

DOI: 10.7498/aps.70.20211050

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51729201, 51788104, 51672155) and the State Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFA0201003).

† Corresponding author. E-mail: linyh@tsinghua.edu.cn