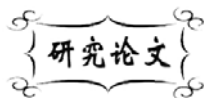


中图分类号: TQ174.75
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 01-0029-05
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.06.010



Ti₃SiC₂ 耐氢氟酸腐蚀性研究

高誉鹏, 周爱国, 王李波, 刘凡凡

河南理工大学 材料科学与工程学院, 河南 焦作 454000

摘要: 在 Ar 气氛中, 以 TiH₂/Si/2TiC 复合粉体为原料, 利用无压烧结技术在 1500°C 下保温 3 h 成功制备出高纯 Ti₃SiC₂, 并利用氢氟酸对 Ti₃SiC₂ 粉体进行刻蚀, 研究其耐腐蚀性。XRD 检测结果表明, 在常压下 Ti₃SiC₂ 样品经氢氟酸腐蚀前后的物相没有发生变化, 且不随反应时间和温度的变化而发生变化。但是, 扫描电镜图片显示样品中存在一些二维片层和腐蚀孔洞, 这表明 HF 与 Ti₃SiC₂ 发生了部分刻蚀反应。由于 Ti₃SiC₂ 与酸的反应活性依赖于 Si 与酸的反应活性, 而 Si 与 HF 在常压下反应较慢, 因此 Ti₃SiC₂ 与 HF 反应较困难。然而, Ti₃SiC₂ 与 HF 在 180°C 水热条件下则能完全反应, 晶体结构遭到破坏, 这表明 Ti₃SiC₂ 在常温常压下对 HF 具有良好的耐腐蚀性, 而在水热条件下 Ti₃SiC₂ 易受 HF 的腐蚀。

关键词: Ti₃SiC₂; 二维碳化物晶体; 耐腐蚀性

MAX 相是一种分子式为 M_{n+1}AX_n (n = 1, 2, 3) 的三元层状碳化物或氮化物。目前已知道的 MAX 相约有 60 种, 其中 M 为前几组过渡金属元素, 如 Ti、V、Nb、Ge; A 为主族元素, 特别是 Al 和 Si; X 为 C 和 (或) N^[1]。MAX 相同时具有陶瓷材料良好的抗氧化性和高温稳定性, 又具有金属材料良好的导电、导热性和可加工性, 是一种性能优异的材料, 在许多领域具有潜在应用价值^[2]。

2011 年, Barsoum 等^[3,4]利用氢氟酸化学剥离 Ti₃AlC₂、Ti₂AlC、Ta₄AlC₃、(Ti_{0.5}Nb_{0.5})₂AlC、(V_{0.5}Cr_{0.5})₃AlC₂ 等若干种 MAX 相粉体, 获得了具有类石墨烯结构的二维过渡金属碳化物或碳氮化物晶体——MXenes。这种类石墨烯材料具有良好的力学性能^[3]、奇特的电子特性^[5]、磁学性能^[6], 在电子、储能、润滑、复合材料增强等领域具有非常广泛的应用前景^[7-9]。这为 MAX 相材料的研究和应用开辟了一个新的方向。

Ti₃SiC₂ 作为研究较为成熟的 MAX 相的代表性化合物之一, 对 NaOH、H₂SO₄、HCl、Na₂SO₄-NaCl

收稿日期: 2016-06-09

收到修改稿日期: 2016-10-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51472075, 51205111), 河南省科技创新人才计划 (134100510008), 河南理工大学科技创新团队 (T2013-4), 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 (KF201313)。

第一作者: 高誉鹏 (1989-), 女, 河南新乡人, 硕士研究生。E-mail: gaoyup@126.com。

通讯作者: 王李波 (1979-), 男, 河南济源人, 副教授。E-mail: wanglibo537@hpu.edu.cn。

具有良好的抗腐蚀性^[10, 11], 但有关其对 HF 的耐腐蚀性的研究较少。因此, 本文研究了 Ti_3SiC_2 的耐氢氟酸腐蚀性能, 并考察了温度、时间对其抗腐蚀性的影响, 同时尝试了利用 HF 刻蚀 Ti_3SiC_2 制备二维碳化物晶体。

1 实验

实验所用原料和试剂包括: TiH_2 粉 (质量分数 99.3%, 45 μm , 阿拉丁-上海晶纯实业有限公司)、Si 粉 (质量分数为 99.7%, 45 μm , 天津威晨化学试剂科贸有限公司)、TiC 粉 (粉粒 2 $\mu\text{m} \sim 4 \mu\text{m}$, 纯度 $\geq 99\%$, 阿拉丁-上海晶纯实业有限公司)、氢氟酸 (质量分数 49%, 阿拉丁-上海晶纯实业有限公司)。

将 TiH_2 、Si、TiC 按照 1: 1: 2 的摩尔比称量配料, 然后在 1500 $^\circ\text{C}$ 下保温 3 h 制备出 Ti_3SiC_2 。将制备的 Ti_3SiC_2 块体粉碎后过 325 目筛。称量 10 g Ti_3SiC_2 粉末, 浸入 100 ml 不同浓度的 HF 溶液中, 在不同温度下反应不同时间。反应所得样品用去离子水洗涤至中性, 然后在真空下 80 $^\circ\text{C}$ 烘干。

采用德国 Bruker AXS 有限公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD)、日本电子株式会社的 JSM-6390LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 和日本电子株式会社 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 对样品进行了物相和显微结构分析。

2 结果与讨论

以 $\text{TiH}_2/\text{Si}/2\text{TiC}$ 为原料在 1500 $^\circ\text{C}$ 制备的 Ti_3SiC_2 的 X 射线衍射图见图 1 (a), 结果显示制备的 Ti_3SiC_2 纯度很高。根据以下式 (1) 计算得到 Ti_3SiC_2 的纯度为 98%:

$$W_{\text{TSC}} = \frac{1.80}{1.80 + I_{\text{TC}} / I_{\text{TSC}}} \quad (1)$$

式中, W_{TSC} 为 Ti_3SiC_2 的百分含量, I_{TSC} 和 I_{TC} 分别为 Ti_3SiC_2 (002) 和 TiC (111) 晶面衍射峰的强度。

由图 1(b)可以看出, Ti_3SiC_2 为二维片层结构堆积而成的。

图 2 为 Ti_3SiC_2 与 49% HF 在室温和 60 $^\circ\text{C}$ 分别反应 4 h、12 h、24 h 后的 X 射线衍射图。可以看出, 其 X 射线衍射峰位没有发生变化, 没有新的衍射峰出现, 说明 Ti_3SiC_2 经 HF 处理后物相没有发生改变。但是, 从扫描电镜图片 (图 3) 可以看到, 样品的形貌发生了明显的变化, 反应后的样品中

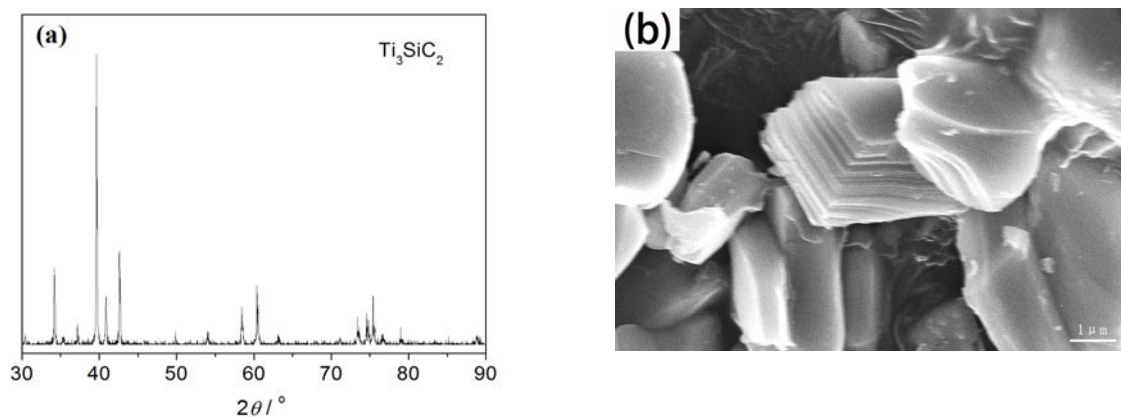


图 1 Ti_3SiC_2 的 (a) X 射线衍射图谱和 (b) 扫描电镜照片
Figure 1 (a) XRD patterns and (b) SEM micrograph of the prepared Ti_3SiC_2

存在很多片状的二维剥落物，其厚度在 50 nm 左右。同时，在 SEM 图片中发现某些颗粒样品的表面出现了孔洞 [图 3 (b)]。以上实验现象表明 Ti_3SiC_2 与 HF 发生了反应。从图 4 所示的 TEM 照片可以看出，这些二维剥落物的厚度在 20 nm 左右，部分片层互相重叠在一起。以上实验结果表明，常温常压下 Ti_3SiC_2 对 HF 具有良好的耐腐蚀性。

在 MAX 相中，M–X 键主要为强共价键，而 M–A 键则相对较弱。由于 A 原子组分的键合力相对较弱，A 层原子相对 MX 层原子具有较高的化学反应活性^[13]。同时，MAX 相与酸的反应活性强烈依赖于 A 原子与酸的反应活性^[14]。而 Si 原子与 HF 的反应速率较慢^[15]，所以 Ti_3SiC_2 与 HF 的反

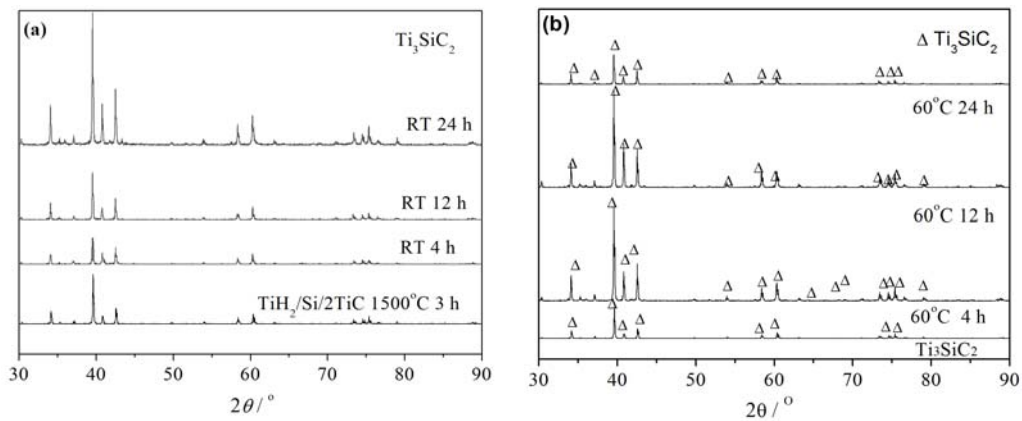


图 2 Ti_3SiC_2 与 HF 在不同温度下反应不同时间前后的 XRD 图谱

Figure 2 XRD patterns of Ti_3SiC_2 before and after reacting with HF under atmospheric pressure

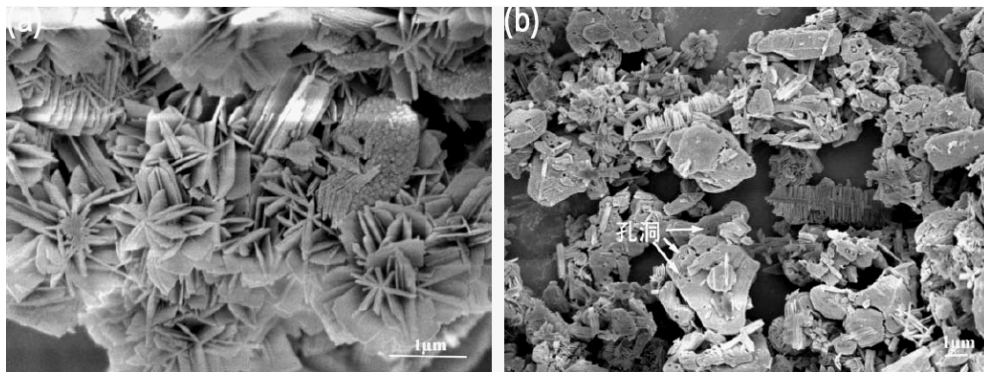


图 3 Ti_3SiC_2 与 HF 反应前后的扫描电镜图

Figure 3 SEM micrographs of Ti_3SiC_2 after reacting with HF under atmospheric pressure

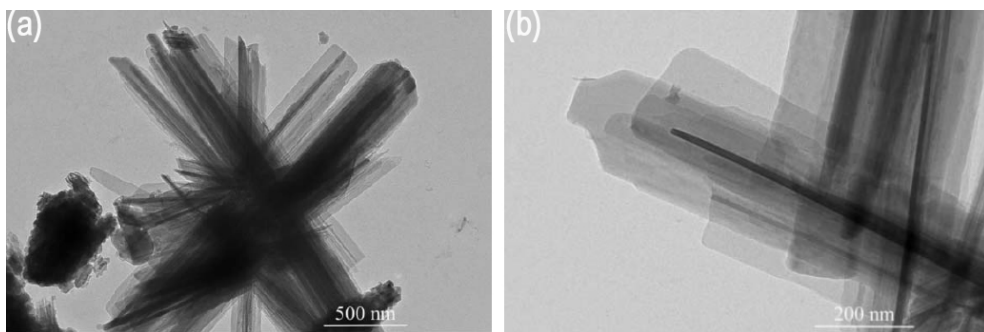


图 4 片状剥落物的透射电镜图

Figure 4 TEM images showing the 2D plate-like exfoliations

应微弱且进行得比较缓慢,生成的 MXene 相含量非常少,在 XRD 检测中峰强度过低被 Ti_3SiC_2 衍射峰所掩盖。

为了进一步考察在更高的温度和压力下 Ti_3SiC_2 与 HF 的反应活性,将 4 g Ti_3SiC_2 与 40 mL HF 溶液放入密闭的反应釜中于 180°C 保温 24 h。结果发现, Ti_3SiC_2 被完全腐蚀,样品中的主要物相为 TiF_3 , 同时含有少量的 TiC 和 TiO_2 , 如图 5 (a) 所示。 Ti_3SiC_2 与 HF 发生水热反应后,样品颗粒尺寸减小到 100 nm 左右, Ti_3SiC_2 层状结构被完全破坏,如图 5 (b) 所示。这表明在高温高压下, Ti_3SiC_2 与 HF 反应剧烈,对 HF 的耐腐蚀性较差。

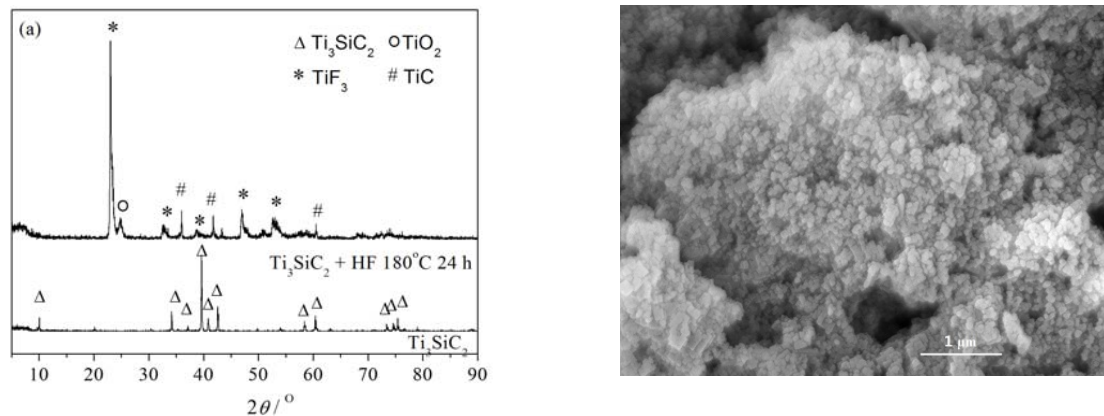


图 5 Ti_3SiC_2 与 HF 水热反应后的 (a) X 射线衍射图谱和 (b) 扫描电镜照片

Figure 5 (a) XRD patterns and (b) SEM micrograph of Ti_3SiC_2 hydrothermal reacted with HF for 24 h

3 结 论

以 $\text{TiH}_2/\text{Si}/2\text{TiC}$ 复合粉体为原料,利用无压烧结法在 1500°C 下成功制备出高纯 Ti_3SiC_2 ,研究了 Ti_3SiC_2 耐 HF 腐蚀性能。研究表明:在常温常压下 Ti_3SiC_2 对 HF 具有良好耐腐蚀性,而在水热条件下, Ti_3SiC_2 被 HF 完全腐蚀,对 HF 的耐腐蚀性较差。研究同时也证明利用 HF 刻蚀 Ti_3SiC_2 制备二维碳化物晶体 MXene 的方法可行性较差。

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 [J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, 28: 201–281.
- [2] BARSOU M W, RADOVIC M. Mechanical properties of the MAX phases [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2004, 41 (1): 195–227.
- [3] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23 (37): 4248–4253.
- [4] NAGUIB M, MASHTALIR O, CARLE J, et al. Two-dimensional transition metal carbides [J]. *ACS nano*, 2012, 6 (2): 1322–1331.
- [5] KURTOGLU M, NAGUIB M, GOGOTSI Y, et al. First principles study of two-dimensional early transition metal carbides [J]. *MRS Communications*, 2012, 2 (4): 133–137.
- [6] KHAZAEI M, ARAI M, SASAKI T, et al. Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23 (17): 2185–2192.
- [7] COME J, NAGUIB M, ROZIER P, et al. A non-aqueous asymmetric cell with a Ti_2C -based two-dimensional negative electrode [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159 (8): 1005–1010.

- [8] NAGUIB M, COME J, DYATKIN B, et al. MXene: a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 16 (1): 61–64.
- [9] TANG Q, ZHOU Z, SHEN P. Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti_3C_2 and $Ti_3C_2X_2$ ($X = F, OH$) monolayer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (40): 16909–16916.
- [10] JOVIC V D, JOVIC B M, GUPTA S, et al. Corrosion behavior of select MAX phases in NaOH, HCl and H_2SO_4 [J]. *Corrosion Science*, 2006, 48 (12): 4274–4282.
- [11] LIU G, LI M, ZHOU Y, et al. Hot corrosion behavior of Ti_3SiC_2 in the mixture of Na_2SO_4 –NaCl melts [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25 (7): 1033–1039.
- [12] ZOU Y, SUN Z M, TADA S, et al. Synthesis reactions for Ti_3SiC_2 through pulse discharge sintering $TiH_2/Si/TiC$ powder mixture [J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43 (4): 968–975.
- [13] BARSOUM M, BUSCHOW K, CAHN R, et al. Physical properties of the MAX phases [J]. *Encyclopedia of Materials Science and Technology*, 2006, 160 (s1): 1–11.
- [14] XIE J, WANG X, LI A, et al. Corrosion behavior of selected $M_{n+1}AX_n$ phases in hot concentrated HCl solution: effect of A element and MX layer [J]. *Corrosion Science*, 2012, 60 (7): 129–35.
- [15] TORCHEUX L, MAYEUX A, CHEMLA M. Electrochemical coupling effects on the corrosion of silicon samples in HF solutions [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(6): 2037–2046.

※ ※

Corrosion Resistance of Ti_3SiC_2 in Hydrofluoric Acid

GAO Yu-Peng, ZHOU Ai-Guo, WANG Li-Bo, LIU Fan-Fan

*School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University,
Jiaozuo 454000, China*

Abstract: High pure Ti_3SiC_2 was synthesized from $TiH_2/Si/2TiC$ mixtures by pressureless sintering at $1500^\circ C$ for 3 h in Ar atmosphere, and the hydrofluoric acid corrosion resistance of the prepared Ti_3SiC_2 was studied. The XRD results showed that the phase of Ti_3SiC_2 do not change after HF etched, and is little affected by reaction time and temperature in atmospheric pressure. However, there have some two-dimensional plates and corrosion holes in the samples as observed by SEM, suggesting that Ti_3SiC_2 partials were etched by HF. The low reaction rate between Ti_3SiC_2 and HF was due to the fact that the reactivity of Ti_3SiC_2 strongly depends on the reactivity of Si element with the acid, and silicon reacted with HF was very slowly at atmospheric pressure. However, the crystal structure of Ti_3SiC_2 was completely destroyed after hydrothermal reaction with HF at $180^\circ C$. This suggests that Ti_3SiC_2 have good hydrofluoric acid corrosion resistance at atmospheric pressure, whereas Ti_3SiC_2 is vulnerable at high temperature and high pressure.

Keywords: Ti_3SiC_2 ; two-dimensional transition metalcarbide crystal; corrosion resistance