

УДК 546.261; 669.018.4; 541.183

Е. А. ОВОДОК¹, М. И. ИВАНОВСКАЯ¹, С. К. ПОЗНЯК¹,
И. И. АЗАРКО², М. МИЧУСИК³, А. Н. АНИСКЕВИЧ⁴

ПОЛУЧЕНИЕ МАХ-ФАЗЫ Ti_3AlC_2 В ВАКУУМЕ, ЕЕ СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ ИЗ НЕЕ ПЛЕНОК $Ti_3C_2T_x$ (MXene)

¹НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

³Институт полимеров Словацкой Академии наук, Братислава, Словакия

⁴Латвийский университет, Рига, Латвия

Исследовано влияние температуры и длительности прогрева прекурсоров на формирование фазы Ti_3AlC_2 (МАХ-фаза) в вакууме. Установлено, что в вакууме оптимальной температурой синтеза с минимальным количеством примесных фаз является 1300 °С (0,5 ч). Фазовый состав, структура и состояние поверхности исследованы методами РФА, СЭМ, РФЭС, ЭПР, КР и ИК-спектроскопии. Выявлено, что в структуре Ti_3AlC_2 формируются углеродные вакансии и на поверхности кристаллитов Ti_3AlC_2 присутствуют атомы Ti, C, Al в окисленном состоянии. 2D-частицы $Ti_3C_2T_x$ (MXene) получены из синтезированной МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Показано, что из коллоидного раствора $Ti_3C_2T_x$ возможно формирование тонких пленок, характеризующихся высокой удельной электропроводностью (0,3 МСм/м).

The effect of temperature and time of heating on the formation of Ti_3AlC_2 phase (MAX phase) under vacuum has been studied. It was found that the optimum synthesis temperature of Ti_3AlC_2 under vacuum was 1300 °C (0.5 h). The MAX phase with a minimum amount of impurities was obtained under such conditions. The phase composition, structure and state of the surface were studied by XRD, SEM, XPS, EPR, Raman and IR spectroscopy. It was found that carbon vacancies are formed in the Ti_3AlC_2 structure and Ti, C, Al atoms are present in oxidized state on the surface of Ti_3AlC_2 crystallites. 2D $Ti_3C_2T_x$ particles were prepared from the synthesized MAX phase. Thin films were prepared from the $Ti_3C_2T_x$ colloidal solution. The thin films were characterized by high electrical conductivity (0.3 MS/m).

Ключевые слова: Ti_3AlC_2 ; $Ti_3C_2T_x$; МАХ-фаза; MXene; тонкие пленки.

Keywords: Ti_3AlC_2 ; $Ti_3C_2T_x$; MAX phase; MXene; thin films.

Важнейшей особенностью карбида титана с кристаллической структурой типа NaCl является слоистое строение его кристаллов [1]. Имеет место чередование плотноупакованных атомов металла и углерода в плоскостях, параллельных (111). Такую структурную особенность имеет и двойной карбид

Ti_3AlC_2 с ГПУ-решеткой ($P6_3/mmc$) [2]. В кристаллитах Ti_3AlC_2 в направлении оси c чередуются плотноупакованные слои из атомов титана, углерода, алюминия в последовательности $Ti/C/Ti/Al/Ti/C/Ti$. Путем растворения алюминия в различных реагентах из Ti_3AlC_2 получают 2D-наноразмерный мультислойный продукт $Ti_3C_2T_x$ (MXene) [3, 4]. При этом на поверхности Ti_3C_2 закрепляются терминальные функциональные группы T : $-OH$, $-F$. Тонкая слоистая структура $Ti_3C_2T_x$ из пяти атомных слоев с химически модифицированной поверхностью определяет необычные свойства таких материалов и делает их перспективными для разных применений, включая производство элементов для хранения энергии, материалов для защиты от электромагнитных помех, армированных композитов, газо- и биосенсоров, смазок, фото-, электро- и химических катализаторов [5]. Для формирования частиц $Ti_3C_2T_x$ (MXene) важной задачей является синтез качественной МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .

При получении МАХ-фазы (Ti_3AlC_2) используют различные прекурсоры: TiC , Ti , Al , C . При этом требуется проведение прогрева прекурсоров при высокой температуре в инертной атмосфере или высоком вакууме. Присутствие кислорода даже в небольших количествах приводит к окислению реагентов и затрудняет формирование идеальной слоистой структуры с чередованием атомов титана, углерода и алюминия. Поэтому высокотемпературный синтез проводят в атмосфере аргона, азота или в вакууме [2, 6, 7]. Преимущество методики синтеза в вакууме в сравнении с инертной атмосферой состоит в том, что высокий вакуум позволяет удалить физически сорбированный кислород с поверхности исходных реагентов. Однако проблемой остается кислород, образующий хемосорбированный слой на поверхности прекурсоров – TiC , Ti , Al , C . Прекурсором для получения Ti_3AlC_2 может быть и Ti_2AlC , на поверхности которого также присутствует кислород [3, 8]. Учитывая, что удалить оксидные соединения с поверхности титана довольно затруднительно, важно установить, насколько присутствие кислорода может оказывать влияние на процессы формирования фазы Ti_3AlC_2 при высоких температурах в вакууме. Кроме того, при оптимизации условий синтеза фазы Ti_3AlC_2 необходимо учитывать возможность обратного разложения МАХ-фазы на карбиды при повышенной температуре в высоком вакууме [9].

Цель данной работы – определить условия синтеза в вакууме фазы состава Ti_3AlC_2 со слоистой структурой без примеси побочных продуктов, охарактеризовать ее структуру, состояние поверхности и установить возможность получения из нее 2D-материалов $Ti_3C_2T_x$ и тонких пленок на их основе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Метод получения. Образцы Ti_3AlC_2 готовили путем прокаливания прекурсоров (порошков Ti , Al и TiC) в вакууме в высокотемпературной муфельной печи ЛНТ4/18 (Nobertherm, Германия). Использовали порошки Ti (99,9 масс. %, средний размер частиц 44 мкм), Al (99,5 масс. %, средний размер частиц

150 мкм) и TiC (99,5 масс. %, средний размер частиц 2 мкм), их смешивали в молярном соотношении 1,0 : 1,1 : 2,0, тщательно измельчали в агатовой ступке и затем прессовали в таблетки. После этого таблетки нагревали в кварцевых реакторах в вакууме (давление ≈ 2 Па) со скоростью 20 °C/мин до конечных температур (1000–1400 °C), выдерживали в течение 30 мин и затем охлаждали до комнатной температуры без принудительного охлаждения. Спеченные таблетки керамики измельчали, анализировали структуру и подвергали дальнейшей обработке для получения 2D-частиц $Ti_3C_2T_x$ (MXene). Критерий успешного синтеза Ti_3AlC_2 – возможность синтеза из них 2D-частиц $Ti_3C_2T_x$ (MXene) и получения высококонцентрированных устойчивых коллоидных растворов $Ti_3C_2T_x$, используемых для получения тонких пленок.

Для перевода Ti_3AlC_2 в $Ti_3C_2T_x$ применяли модифицированную методику MILD обработки в растворе HCl + LiF, описанную авторами работы [10].

Методы исследования. Рентгенограммы записывали на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MRD с использованием CuK_α излучения ($\lambda = 0,154184$). Морфологические особенности образцов исследовали на сканирующем LEO-1420 и просвечивающем LEO-906E электронных микроскопах. Спектры ЭПР записывали при 300 и 77 К на спектрометре VARIAN на частоте 9,35 ГГц (X-диапазон). РФЭ-спектры записывали на приборе KRATOS AXIS Ultra DLD (Kratos Analytical, Manchester, United Kingdom) с использованием K_α излучения алюминиевого анода, при напряжении 15 кВ (225 Вт). Очистку поверхности образцов ионами аргона не проводили. КР-спектры были получены при комнатной температуре на конфокальном спектрометре Nanofinder HE (LOTISTII, Belarus – Japan). Для возбуждения образцов использовали твердотельный лазер с длиной волны 532 нм (интенсивность – 2 мВт). ИК-спектры таблеток записывали на просвет на спектрометре AVATAR-330 (Thermo Nicolet) с KBr. Количество порошков TiC и Ti_3AlC_2 подбирали эмпирически. Оно должно быть минимально достаточным для регистрации основных колебаний (но не избыточным, учитывая сложность изготовления прозрачных слоев и высокую поглощающую способность образцов). Наилучшее разрешение колебаний было достигнуто при 1,3–1,9 мг TiC или $Ti_3AlC_2/500$ мг KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры прокаливания на образование МАХ-фазы (Ti_3AlC_2). Исследовали влияние температуры прогрева в вакууме на формирование МАХ-фазы (Ti_3AlC_2) и присутствие примесных фаз в интервале 1000–1400 °C. На рис. 1 представлены рентгенограммы полученных образцов. Установлено, что температура 1000 °C является недостаточной для образования МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , на рентгенограмме продукта синтеза полностью отсутствуют рефлексы фазы Ti_3AlC_2 , а регистрируются рефлексы фазы Ti_2AlC . После прогрева при 1100 °C и выше фаза Ti_2AlC не регистрируется. Рефлексы, свидетельствующие

об образовании фазы Ti_3AlC_2 , начинают появляться на рентгенограммах после прогрева при $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Интенсивность этих пиков возрастает при увеличении температуры прогрева. Помимо пиков Ti_3AlC_2 на рентгенограммах сохраняется очень слабый рефлекс TiC , свидетельствующий о неполном превращении слоистой кубической структуры карбида титана в гексагональную фазу Ti_3AlC_2 .

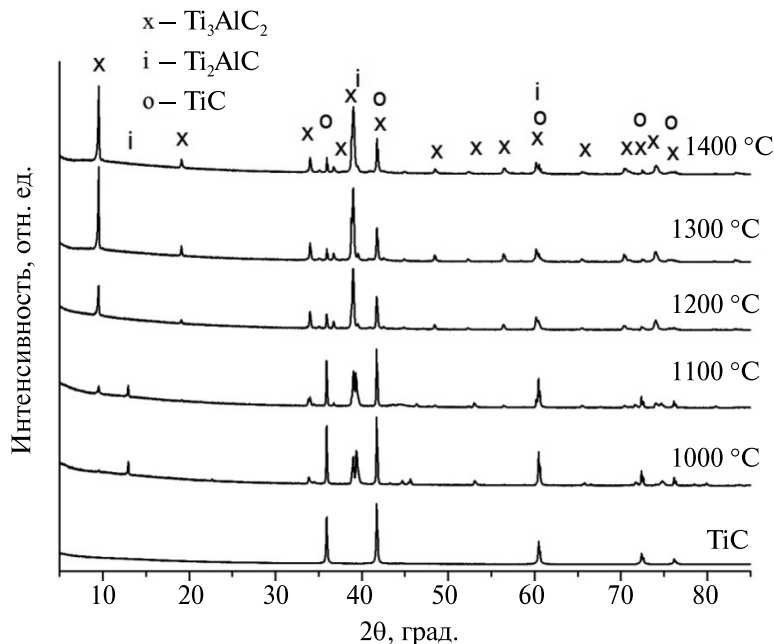


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных прогреванием прекурсоров (Ti, Al, TiC) при $1000\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме

Поскольку большинство пиков карбида титана перекрываются с пиками МАХ-фазы, наиболее целесообразно оценивать полноту превращения по рефлексу (111) фазы TiC ($2\theta = 36^\circ$). Из представленных данных следует, что наиболее полное превращение TiC в Ti_3AlC_2 имеет место при $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Однако и в этом образце сохраняется примесь фазы TiC . Повышение температуры синтеза (до $1350\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$) не способствует полноте превращения TiC с образованием Ti_3AlC_2 , а скорее, наоборот, способствует смещению равновесия реакции и появлению в большем количестве фазы TiC . Известно [9], что фаза Ti_3AlC_2 термически стабильна в вакууме до $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Выше этой температуры происходят выделение TiC_x и сублимация Ti и Al.

Стоит отметить, что с повышением температуры прогрева соотношение интенсивности пиков МАХ-фазы на рентгенограммах изменяется, наблюдается возрастание интенсивности пиков (002) ($2\theta = 9,5^\circ$), (006) ($2\theta = 19^\circ$) относительно пиков от других плоскостей (рис. 2). Рост интенсивности этих пиков, обусловленных отражением рентгеновского излучения от семейства плоско-

стей атомов, расположенных в плоскости слоев слоистой структуры МАХ-фазы, свидетельствует о совершенствовании слоистой структуры и увеличении количества слоев в отдельном кристаллите МАХ-фазы.

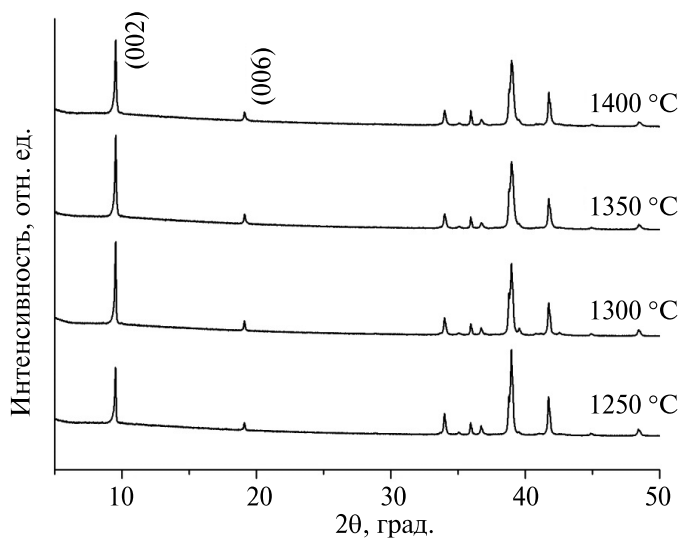


Рис. 2. Фрагмент рентгенограмм образцов, полученных прогреванием прекурсоров (Ti, Al, TiC) при 1250–1400 °C в вакууме

Полученные кристаллиты Ti_3AlC_2 имеют вид, представленный на рис. 3. Хорошо видна их блочная слоистая структура. Размеры частиц, полученной МАХ-фазы (Ti_3AlC_2), соотносятся с размерами частиц прекурсора TiC (см. рис. 3.).

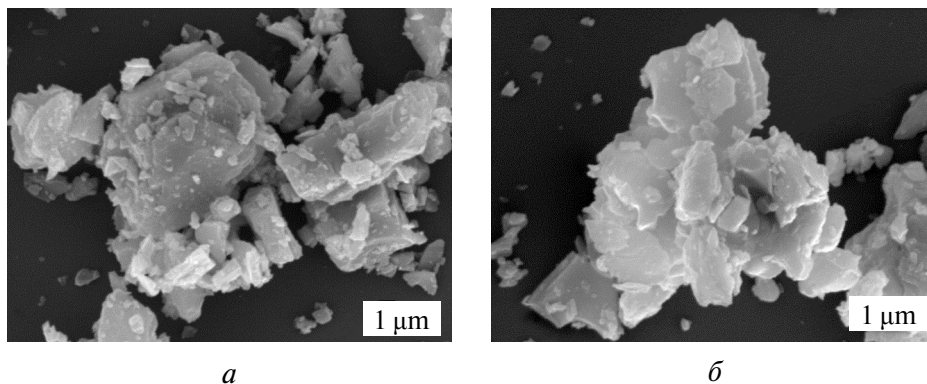


Рис. 3. СЭМ-снимки МАХ-фазы (Ti_3AlC_2), полученной при 1300 °C (а), и порошка TiC (б)

Электронное состояние атомов на поверхности синтезированной МАХ-фазы (Ti_3AlC_2). Соотношение элементов на поверхности образца Ti_3AlC_2 , полученное из обзорных РФЭ-спектров, указано в табл. 1. Из представленных данных следует, что доля Ti, Al и C на поверхности образцов не соответствует ожидаемому химическому составу образца. Так, содержание углерода на поверхности превышает содержание титана и алюминия вместе взятое, хотя оно в Ti_3AlC_2 должно быть в 2 раза меньше, чем суммарное содержание алюминия и титана. Но если исключить углерод, содержащийся в адсорбированных парах масла в спектрометре, то содержание углерода на поверхности приближается к содержанию титана. Однако не все поверхностные атомы титана и углерода входят в состав карбида Ti_3AlC_2 , так как присутствуют атомы этих элементов в более окисленном состоянии.

Таблица 1

Данные о параметрах РФЭ-спектров и соотношении элементов на поверхности фазы Ti_3AlC_2 , полученной при 1300 °С

Спектр	* $E_{ЭС}$, макс., эВ	**ПШПВ, эВ	Ат. %
O 1s	531,0	3,8	41,3
C 1s	284,9	3,2	32,2
Ti $2p_{3/2}$	458,3	6,8	13,8
Al $2p_{3/2}$	74,1	3,4	9,7
N 1s	397,0	1,8	0,3

* $E_{ЭС}$ – энергия связи.

**ПШПВ – полная ширина на полувысоте.

Спектры Ti $2p$, C 1s, O 1s и Al $2p$ имеют большую ширину (рис. 4), что свидетельствует о неоднородности состояний этих элементов на поверхности полученного образца Ti_3AlC_2 . Особенно широким является пик Ti $2p_{3/2}$. Разложение спектров на отдельные составляющие пики проведено после вычитания фона и нормировки по линии C 1s. Полученные результаты представлены в табл. 2. Из спектра Ti $2p_{3/2}$ следует наличие окисленных состояний атомов титана на поверхности. Из соотношения $TiC : TiO : Ti_2O_3 : TiO_2 = 1,00 : 0,76 : 0,37 : 1,87$ следует, что на поверхности Ti_3AlC_2 содержание оксидов титана превышает содержание Ti–C. Можно отметить, что в работах [3, 11] при синтезе Ti_3AlC_2 в аргоне пики Ti $2p$ Ti–O в спектре РФЭС по интенсивности также превышают пик Ti $2p$ Ti–C.

Имеется большой избыток кислорода относительно состава TiO_2 . Оксидам титана соответствует кислород с энергией связи электрона 1s-уровня: $E_{св} O 1s = 530$ эВ. Его содержание составляет примерно половину всего кис-

лорода на поверхности, вторую половину можно отнести к кислородным соединениям углерода и алюминия. Учитывая, что синтез образца проводился в вакууме при высокой температуре, неожиданным является высокая концентрация окисленных состояний титана, углерода и алюминия на поверхности. При синтезе Ti_3AlC_2 формирование оксидного слоя может происходить с участием кислорода, имеющегося в поверхностном слое TiC. Кислород на поверхности Ti_3AlC_2 может появляться и в результате его адсорбции из окружающей среды при измельчении образца на воздухе.

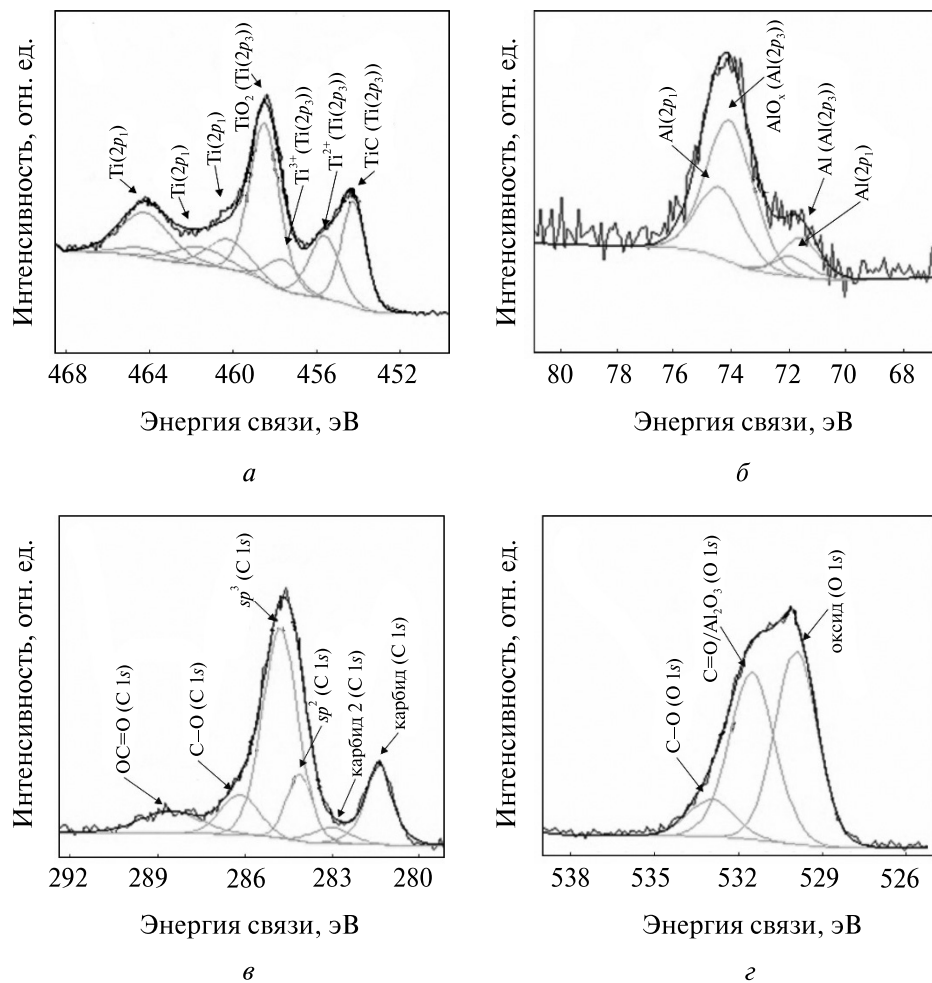


Рис. 4. Спектры МАХ-фазы (Ti_3AlC_2),
полученной при 1300 °С:
Ti 2p (а), Al 2p (б), C 1s (в), O 1s (г)

Таблица 2

Электронное состояние элементов на поверхности Ti_3AlC_2 , по данным РФЭС

Спектр	Связь, состояние	$E_{ЭС}$, макс., эВ	ПШПВ, эВ	*Ат. %	**Ат. %
Ti $2p_{3/2}$	Ti–O (TiO_2)	458,5	1,68	7,1	46,7
	Ti–C (Ti–C–Ti)	454,2	1,38	3,8	25,0
	Ti^{2+} –O, O–Ti–C, Al–Ti–C	455,6	1,73	2,9	19,1
	Ti^{3+} –O (Ti_2O_3)	457,6	1,69	1,4	9,2
C 1s	C–Ti, карбид	281,4	1,02	4,6	15,3
	C=C, sp^2	284,1	1,05	3,5	11,6
	C–C, C–H, sp^3	284,8	1,43	15,0	49,8
	C–O	286,2	1,54	3,1	10,3
	OC=O, >C=O	288,6	2,40	2,7	9,0
	C–Ti(O), карбид поверх.	283,0	1,54	1,2	4,0
	O 1s	O^{2-} (TiO_2)	529,9	1,78	19,8
O^{2-} (Al_2O_3 , O^- (TiO_2), CO –COO ⁻)	531,5 533,0	1,92 1,92	18,6 4,1	43,8 9,6	
Al $2p_{3/2}$	Al ⁰	71,6	1,54	1,8	17,8
	AlO _x	74,1	1,92	8,3	82,2
N 1s	Ti–N	397,0	1,8	0,3 следы	100,0

*Доля состояния (%) относительно общей суммы всех зарегистрированных состояний элементов.

** Доля состояния элемента (%) относительно всех состояний данного элемента.

По данным РФЭС, поверхность кристаллитов Ti_3AlC_2 обогащена алюминием (Ti : Al = 1,4 : 1) относительно введенного соотношения Ti : Al = 3 : 1, причем преобладает на поверхности алюминий в окисленной форме [AlO_x]. Пик Al $2p$ с энергией связи 74,1 эВ значительно превосходит по интенсивности пик $E_{св}$ Al $2p$ = 71,6 эВ металла. Соотношение Al : AlO_x = 1 : 4. Аналогичное явление в случае высокой концентрации AlO_x относительно Al наблюдало и при синтезе Ti_3AlC_2 в аргоне из Ti_2AlC и TiC [11].

Поверхность Ti_3AlC_2 , по данным РФЭС, обогащена углеродом. Примерно равное количество составляет углерод, относящийся к Ti–C и к окисленным формам –CO и –COO⁻. После вычитания пика C 1s, относящегося к эталону, содержание углерода на поверхности приближается к содержанию титана, что тоже превышает введенное количество.

Из представленных данных РФЭС следует, что поверхность кристаллитов Ti_3AlC_2 содержит окисленные формы титана, алюминия и углерода. Соотношение различных форм этих элементов примерно такое же, как и в других работах, использовавших коммерческий образец Ti_3AlC_2 или проводивших его синтез из разных прекурсоров в аргоне [3, 11, 12].

КР-спектроскопическое исследование. КР-спектр синтезированного образца Ti_3AlC_2 показан на рис. 5. Согласно теоретическим представлениям в КР-спектрах Ti_3AlC_2 с кристаллической решеткой, относящейся к пространственной группе симметрии ($D_{6h}^4-P6_3/mmc$), активны шесть колебаний [13]. В табл. 3 сопоставлены величины колебаний, рассчитанные в [13] и экспериментально полученные нами в настоящей работе. Из представленных данных следует, что наблюдаемые в экспериментальном спектре КР-колебания близки по значениям к теоретически рассчитанным. Однако в экспериментальном спектре синтезированного образца Ti_3AlC_2 не проявляется колебание $\omega_3 E_{2g}$. Оно относится к колебаниям атомов титана и углерода в плоскости слоев. Кроме того, в экспериментальном спектре наблюдаются пики при 397 см^{-1} большой интенсивности и при 329 см^{-1} очень малой интенсивности, не относящиеся к активным КР-колебаниям в Ti_3AlC_2 .

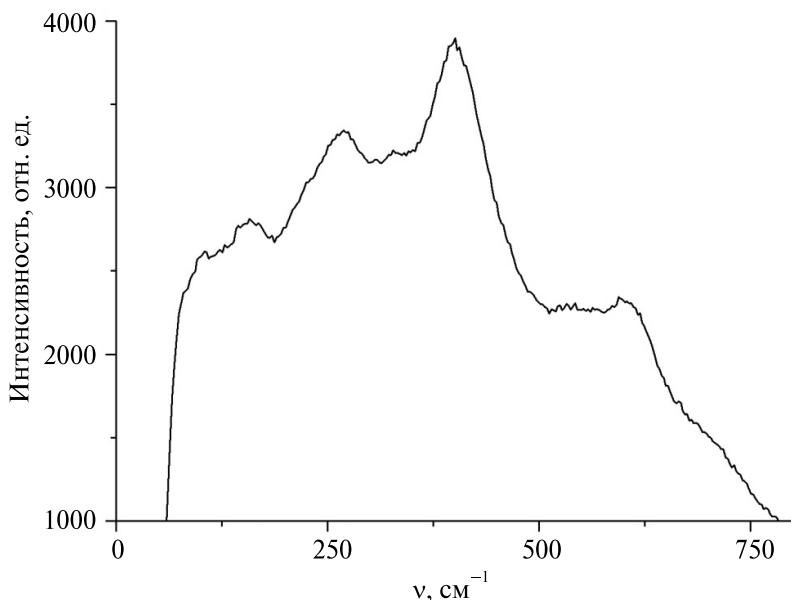


Рис. 5. КР-спектр МАХ-фазы (Ti_3AlC_2), полученной при $1300\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 3

Расчетные и экспериментальные данные КР-колебаний (см^{-1}) МАХ-фазы Ti_3AlC_2

$\omega_1 E_{2g}$	$\omega_2 E_{1g}$	$\omega_3 E_{2g}$	$\omega_4 A_{1g}$			$\omega_5 E_{1g} E_{2g}$	$\omega_6 A_{1g}$	Ti_3AlC_2
110	163		270	329	397	604	650	Данная работа
125	182	197	270			620, 621	655	[20]
126	181	197	268			615, 617	657	[21]

В спектре имеются очень малой интенсивности широкие пики при 1315 (A_{1g}) и 1565 см^{-1} (E_{2g}), которые характерны для углерода в sp^2 -состоянии (пики D и G аморфного углерода или графита) [8, 14]. Содержание несвязанного углерода в образце Ti_3AlC_2 , как следует из КР-спектра, очень низкое.

Согласно теоретическим расчетам активных колебаний в области $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ в КР-спектрах Ti_3AlC_2 нет. Однако пик в этой области КР-спектра образцов Ti_3AlC_2 наблюдали ранее [3, 8, 11]. Отмечали, что его появление в КР-спектре Ti_3AlC_2 зависит от ориентации кристаллов.

Широкий пик в области 400 см^{-1} наблюдали в раман-спектрах $2D$ -материалов $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($T = \text{O}, \text{OH}$), получаемых из Ti_3AlC_2 воздействием HF [3, 8, 11]. После обработки раствором HF, когда объемная фаза Ti_3AlC_2 переходит в $2D$ - $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, возрастает роль поверхности терминальных групп. Эти группы могут оказывать влияние на колебания атомов углерода в блоке Ti_3C_2 [13]. Так, возникновение широкого пика при 380 см^{-1} в КР-спектре $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ связывают с наличием гетерогенных заместителей (O, OH) у атомов титана [13].

Как правило, отсутствие каких-то колебаний и появление новых вызывается сложением нескольких колебаний [15]. Такому сочетанию колебаний могут способствовать несовершенства структуры в виде углеродных вакансий и окисленных состояний титана и алюминия на поверхности, они могут индуцировать смешанное колебание, приводя к появлению пика при 393 см^{-1} , как комбинации ($\omega_2 E_{1g} + \omega_3 E_{2g}$), и отсутствию пика $\omega_3 E_{2g}$.

Так, появление пика в области около 400 см^{-1} наблюдали в КР-спектрах нестехиометрических карбидов титана $\text{TiC}_{0.67}$ и $\text{TiC}_{0.8-0.97}$ в работах [16, 17]. Его относили к комбинации колебаний $A_{1g} + E_g$ и связывали с наличием в решетке углеродных вакансий, которые оказывают сильное влияние на ковалентные связи $\text{Ti}-\text{C}-\text{Ti}$. Наличие таких вакансий изменяет частоту колебаний атомов титана и углерода, что и проявляется в КР-спектрах.

Двойные карбиды, так же как и TiC_x , могут иметь значительный дефицит по C. Из данных РФА следует, что в образце Ti_3AlC_2 присутствует в качестве примеси TiC_x ($x < 1$). Рассмотренные ниже спектры ЭПР показывают наличие углеродных вакансий в Ti_3AlC_2 . Зависимость пика от ориентации кристаллов можно объяснить образованием цепочки углеродных вакансий, формирование которых свойственно карбидам [1]. Поэтому появление в КР-спектрах интенсивного пика при 397 см^{-1} может быть обусловлено наличием как примеси TiC_x , так и несовершенств структуры основной фазы Ti_3AlC_2 , наличием в ней вакансий углерода.

Интенсивный пик в области 385 см^{-1} характерен и для спектра фазы $\text{Ti}_5\text{Al}_2\text{C}_3$ ($R3m$) [18]. В этом же образце колебание 311 см^{-1} считают относящимся к комбинации ($\text{Ti}_2\text{AlC} + \text{Ti}_3\text{AlC}_2$). В [19, 20] пик при 387 см^{-1} относят к колебанию A_{1g} в фазе Ti_2AlC . Изменения в положении пиков отдельных колебаний также связывают с наличием углеродных вакансий. Этим можно объяснить появление слабого колебания при 329 см^{-1} .

Вклад в пик 397 см^{-1} может вносить и TiO_2 анатаз (колебание $\omega_4 B_{1g}$ [21]. Отсутствие других колебаний, особенно с большей интенсивностью (144 см^{-1}), не позволяет считать наблюдаемый пик 397 см^{-1} атрибутом только диоксида титана.

ИК-спектроскопическое исследование. В основе структуры TiC и Ti_3AlC_2 лежит октаэдр $[CTi_6]$. Связям $Ti-C$ в карбидах присуща незначительная ионность связи $Ti^{\delta+}-C^{\delta-}$ ($\delta \ll 1$) [1]. Пространственное расположение волновых функций электронов, образующих связь $Ti-C$, приводит к минимизации любого пространственного переноса заряда, поэтому состояния титана и углерода близки к нейтральным атомам. Вклад ионной составляющей в связь $Ti-C$ очень мал, поэтому регистрировать полосы поглощения колебаний $Ti-C$ в ИК-спектрах затруднительно. Наличие структурных дефектов в виде вакансий, кислорода и поверхностных слоев TiO_x могут вызывать изменение полярности связи $Ti-C$, тем самым способствовать регистрации колебаний в ИК-спектре. Теоретические данные имеются для ИК-спектра Ti_3SiC_2 [22]. Экспериментальный ИК-спектр в области $100-900\text{ см}^{-1}$ приведен только для Ti_3GeC_2 в [23]. Несомненно, в ИК-спектре будут регистрироваться колебания, обусловленные наличием примесных групп на поверхности как TiC , так и Ti_3AlC_2 . Поэтому ИК-спектры в большей степени отражают состояние поверхности образцов, чем внутреннюю структуру.

Фрагмент ИК-спектров TiC и Ti_3AlC_2 представлен на рис. 6. К колебаниям атомов углерода в ИК-спектре TiC может быть отнесена слабая линия при 531 см^{-1} . Широкая полоса с максимумом поглощения при 839 см^{-1} относится к колебанию $Ti-O$ (E_u) в поверхностной оксидной пленке TiO_x [33].

ИК-спектр Ti_3AlC_2 , как и следовало ожидать, имеет более сложный вид. В нем в области $470-900\text{ см}^{-1}$, относящейся к колебаниям $Me-C$ и $Me-O$, регистрируются колебания $470, 505, 612, 640, 653, 683, 780, 836\text{ см}^{-1}$. При отсутствии упорядоченных структур оксидов титана и алюминия колебания связей $Ti-O$ и $Al-O$ проявляются в виде широкой бесструктурной полосы поглощения в области $400-900\text{ см}^{-1}$. И только слабо могут проявляться на фоне этой полосы отдельные наиболее интенсивные колебания. Так, поглощение при 836 см^{-1} можно отнести к колебанию

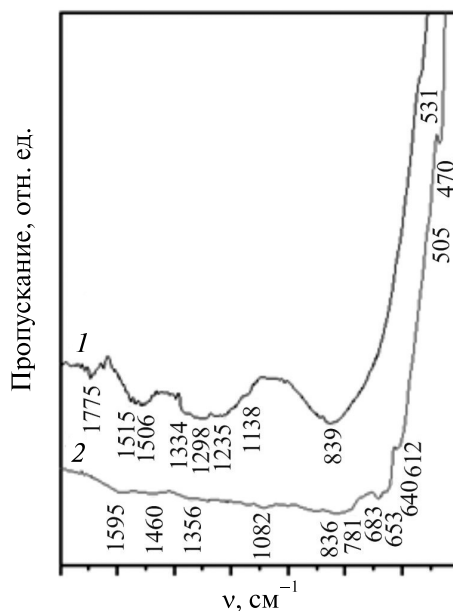


Рис. 6. ИК-спектры TiC (1) и МАХ-фазы (Ti_3AlC_2) (2), полученной при $1300\text{ }^\circ C$

Ti—O (E_u). К этому же колебанию может быть отнесено и 780 см^{-1} [23]. Однако оно может относиться и к асимметричному колебанию Al—O в тетраэдрических фрагментах $[\text{AlO}_4]$ [24]. К такому же колебанию может быть отнесен и пик 653 см^{-1} . Колебаний, относящихся к октаэдрическому окружению $[\text{AlO}_6]$, в спектре не выявлено.

Отнесение остальных линий к тем или иным колебаниям требует обоснования и может рассматриваться только предположительно, поскольку расчетных данных нет. Для интерпретации спектра целесообразно привлечь имеющиеся данные для сходных по структуре титан-карбидных систем.

Основу структуры Ti_3AlC_2 , как известно [3, 4, 8, 19], составляет блок Ti_3C_2 . Есть расчетные данные КР- и ИК-колебаний для Ti_3C_2 и $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, в которых $T = \text{O}, \text{OH}, \text{F}$ [13]. В случае Ti_3AlC_2 функцию такой терминальной группы выполняет алюминий. Хотя надо отметить, что характер связи Ti—Al, несомненно, иной, чем Ti—T (O, OH, F), поэтому в ИК-спектрах $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ проявляются колебания, связанные с функциональными группами. Наличие же алюминия не будет непосредственно находить отражение в ИК-спектрах. Оно может только опосредованно влиять на частоту колебаний атомов углерода и титана. Можно ожидать дифференциации колебаний C—Ti и C—Ti(Al), C—Ti(O).

Имеются данные о том, как известные терминальные группы влияют на колебания в блоке Ti_3C_2 , но как влияет алюминий — неизвестно. Нет ни экспериментальных, ни теоретических ИК-данных для Ti_3AlC_2 . Расчетные же — только для изоструктурной фазы Ti_3SiC_2 [22]. Однако в расчетах для систем Ti_3SiC_2 не учитывались особенности поверхностного состояния карбидов, наличие на их поверхности оксидных форм, которые, несомненно, оказывают влияние на характер колебаний атомов в блоке Ti_3C_2 .

Из работы [13] следует, что наиболее характеристичными для структуры Ti_3C_2 являются колебания ω_3 и ω_4 : это в КР-спектрах колебания (A_{1g}) и (E_g) и в ИК-спектрах (A_{2u}) и (E_u). Они отражают колебания углеродных атомов, наиболее подвижных в кристаллической решетке внутри слоев атомов титана. Именно на эти колебания, как наиболее характеристичные, необходимо обратить внимание при анализе ИК-спектра Ti_3AlC_2 . С учетом данных [13] установлено, что при появлении терминальных групп частоты этих колебаний в ИК-спектрах как увеличиваются, так и уменьшаются. Согласно расчетам [13] волновые числа (см^{-1}) колебания ω_3 (A_{2u}) возрастают в ряду $\text{Ti}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$; соответственно $519 \rightarrow 577 \rightarrow 601 \rightarrow 675$. Волновые числа колебания ω_4 (E_u) в этом же ряду $\text{Ti}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ изменяются иначе: $625 \rightarrow 637 \rightarrow 633 \rightarrow 473\text{ см}^{-1}$.

Можно заметить, что все величины волновых чисел перечисленных выше колебаний находятся в области, к которой относятся наблюдаемые нами в экспериментальном спектре Ti_3AlC_2 колебания: $470, 505, 612, 640, 653, 683\text{ см}^{-1}$. Для интерпретации этих линий целесообразно сопоставить их с имеющимися в литературе данными для колебаний (A_{2u}) и (E_u) в изоструктурных веществах, например, в Ti_3SiC_2 колебания ω_5 и ω_6 [19, 22]. В табл. 4 приведены такие

данные. С их учетом проведена интерпретация отдельных линий экспериментального ИК-спектра, соответствующих наиболее вероятным колебаниям в Ti_3AlC_2 . Следует отметить, что даже если будут сделаны теоретические расчеты для ИК-спектров Ti_3AlC_2 , они не учтут сложность состояния поверхности реальных образцов, наличие на их поверхности неоднородных по составу окисленных состояний Ti, Al, C и их влияние на колебания атомов в ядре Ti_3C_2 . В [25] сделан вывод, что различие в раман-колебаниях в экспериментальных и теоретических спектрах Ti_3SiC_2 составляет ~ 10 %, хотя рассматриваемые колебания в КР-спектрах в меньшей степени, чем в ИК-спектрах, должны зависеть от состояния поверхности.

В ИК-спектре Ti_3AlC_2 наблюдаются колебания, относящиеся к карболат-карбоксилатным группам: $\nu_1 COO^- = 1082 \text{ см}^{-1}$; $\nu_s COO^- = 1356 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{as} COO^- = 1595 \text{ см}^{-1}$.

$\nu_{as} CO_3^{2-} = 1460 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с данными РФЭС. Интенсивность поглощений $\nu_{as} COO^-$ и $\nu_s COO^-$ низкая, их количество меньше, чем в спектре TiC. В ИК-спектре TiC наблюдается большее разнообразие колебаний этих групп (см. кривую 1, рис. 6). Это можно объяснить тем, что исследовали свежеприготовленный в вакууме образец Ti_3AlC_2 . В то же время образец TiC длительное время хранился на воздухе. Вакуумирование при комнатной температуре не позволяет удалить все адсорбированные поверхностные формы кислорода с поверхности TiC.

Таблица 4

Сравнение отдельных КР- и ИК-колебаний в разных веществах

Вещество	Колебание*	Колебание*	Метод	Источник информ.
$\alpha-Ti_3SiC_2$ $\beta-Ti_3SiC_2$	566(A_{2u}) 566(A_{2u})	607(E_u) 610(E_u)	ИК	[22]
Ti_3AlC_2	620(A_{1g}) 615(A_{1g})	655(E_g) 657(E_g)	КР	[13] [25]
Ti_3AlC_2	620 (A_{1g})	650 (E_g)	КР	Эксп., данная работа
Ti_3C_2	519 (A_{2u}) 599(A_{1g})	625 (E_u) 621 (E_g)	ИК КР	[13]
$Ti_3C_2O_2$	675 (A_{2u}) 730 (A_{1g})	473 (E_u) 523 (E_g)	ИК КР	[13]
Ti_3AlC_2	683 (A_{2u}) 505 (A_{2u}) 653 (A_{2u})	470(E_u) C–Ti(O) 640(E_u) C–Ti(Al) 612 (E_u) C–Ti(AlO_x)	ИК	Эксп., данная работа

*Для МАХ-фаз приведены колебания ω_5 и ω_6 , для Ti_3C_2 и $Ti_3C_2O_2$ – колебания ω_3 и ω_4 .

ЭПР-спектроскопия. Спектры ЭПР синтезированных в разных условиях образцов МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , записанные при 77 К, представлены на рис. 7. Параметры спектров указаны в табл. 5. Необходимо отметить, что при комнатной температуре интенсивность сигналов значительно ниже, поэтому при 300 К в спектрах большинства образцов резонансы не регистрируются.

В спектрах всех образцов наблюдается единичной формы сигнал при $g_{cp} = 2,001 \pm \pm 0,001$ ($g = 1,9997$ при 77 К и $g = 2,002$ при 300 К). Наблюдаемый небольшой сдвиг положения резонанса является следствием высокой электропроводности образцов. Интенсивность сигнала неодинакова и зависит от температуры синтеза и его длительности. Максимальную интенсивность сигнал имеет при температуре синтеза 1400 °С. Повышение длительности прогрева снижает концентрацию парамагнитных центров (ПЦ). Наблюдаемый сигнал при $g \sim g_e$ может быть отнесен к электрону, захваченному в вакансии углерода в кристаллитах Ti_3AlC_2 [25].

Кроме того, в спектре образца с наиболее высокой концентрацией ПЦ регистрируются малой интенсивности широкие сигналы при $g = 2,054$ и $g \sim 1,94$ [26, 27]. Эти сигналы относят к дырочным центрам типа O^- и ионам Ti^{3+} соответственно. Наличие этих центров в образце отражает несовершенство поверхностного слоя кристаллитов МАХ-фазы и формирование на ней пленки оксидов. Они относятся к поверхностным центрам, которые могут возникать на границе основной фазы Ti_3AlC_2 и поверхностной пленки TiO_{2n-1} . Данные РФЭС подтверждают наличие неупорядоченной пленки оксида титана с нестехиометрической структурой.

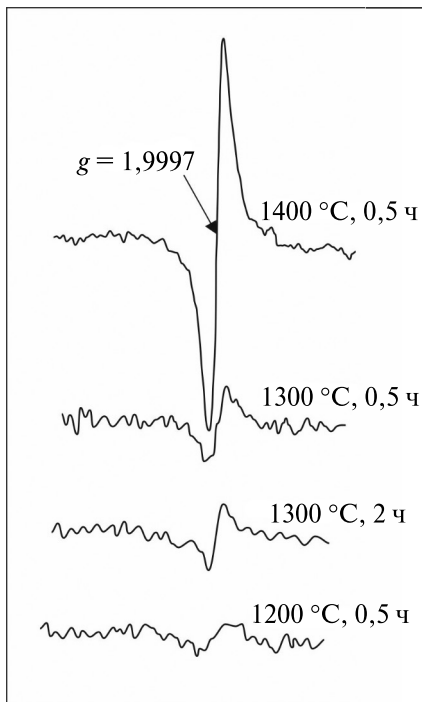


Рис. 7. ЭПР-спектры синтезированных в разных условиях образцов МАХ-фазы Ti_3AlC_2

Таблица 5

Параметры спектров ЭПР различных образцов МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .
Запись спектров при 77 К

Условия синтеза	Основной центр [e]	Концентрация	Другие центры
1200 °С, 0,5 ч	$G = 1,9997; \Delta B = 0,5$ мТ	$2,7 \cdot 10^{14}$ спин/г	—
1300 °С, 0,5 ч	$G = 1,9997; \Delta B = 0,5$ мТ	$6,6 \cdot 10^{14}$ спин/г	—

Окончание табл. 5

Условия синтеза	Основной центр [e]	Концентрация	Другие центры
1300 °С, 2 ч	$G = 1,9997; \Delta B = 0,5$ мТ	$4,0 \cdot 10^{14}$ спин/г	—
1400 °С, 0,5 ч	$G = 1,9997; \Delta B = 0,5$ мТ	$2,6 \cdot 10^{15}$ спин/г	$G = 2,054;$ $\Delta B = 3,5$ мТл, O^- $G \sim 1,94;$ $\Delta B = 6,0$ мТл, Ti^{3+}

Формирование коллоидного раствора $Ti_3C_2T_x$. Из образца Ti_3AlC_2 получили $Ti_3C_2T_x$ в виде коллоидного раствора. Для этого порошок Ti_3AlC_2 обрабатывали в растворе $HCl + LiF$, что приводило к удалению атомов Al из структуры. Исследование показало, что из полученной нами МАХ-фазы после проведения обработок, несмотря на наличие на поверхности окисленных состояний титана и алюминия, формируются 2D-частицы $Ti_3C_2T_x$ (рис. 8). Латеральный размер полученных частиц достигает 3 мкм. Полученные частицы образуют устойчивые коллоидные растворы.

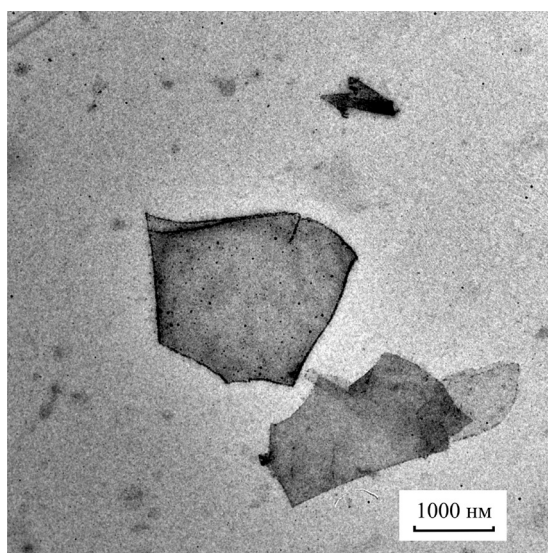


Рис. 8. СЭМ-снимки 2D-частиц $Ti_3C_2T_x$, полученных из синтезированной МАХ-фазы

Примесь фазы Ti_2AlC , на которую указывают данные РФА и КР-спектроскопии, не является помехой для получения 2D-слоев ($Ti_3C_2T_x$). В Ti_2AlC (тип 211) имеет место чередование атомных слоев подобное Ti_3AlC_2 (тип 312). Из Ti_2AlC после удаления алюминия получают более тонкие пластинки Ti_2C или $[T-Ti-C-Ti-T]$, чем из МАХ-фазы Ti_3AlC_2 [6].

Из коллоидного раствора $Ti_3C_2T_x$ получены тонкие пленки на подложках из стекла. Коллоидный раствор наносили на поверхность подложки с последующей сушкой в вакууме. На ЭМ-снимках показаны сформированные пленки (рис. 9).

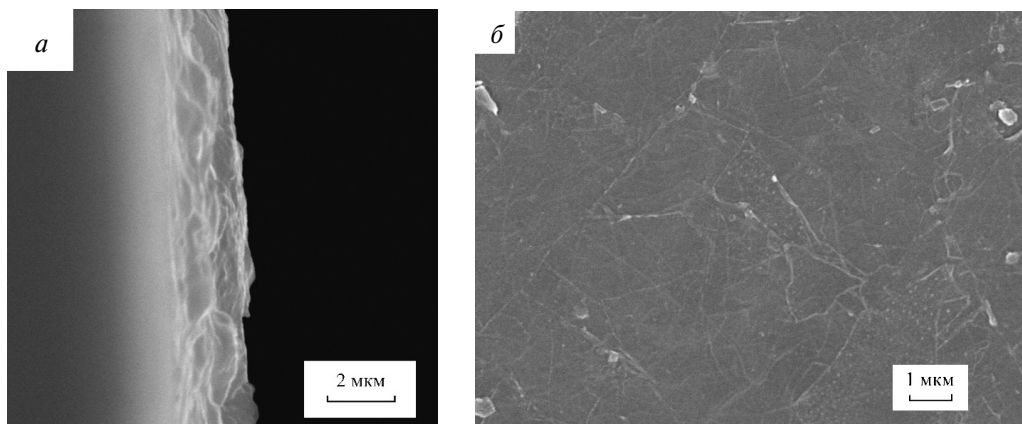


Рис. 9. СЭМ-снимки пленки MXene ($Ti_3C_2T_x$):
поперечный срез (а), поверхность (б)

СЭМ-фотографии поперечного среза и поверхности пленки толщиной ≈ 2 мкм, полученной на стекле, представлены на рис. 9. Удельная электропроводность пленок измерена двухточечным методом и составляет 0,3 МСм/м. Как видно на рис. 9, б, отдельные пластинки $Ti_3C_2T_x$ укладываются друг на друга, образуя пленку, и обеспечивают высокую, приближающуюся к металлической, электропроводность материала [4]. Это свойство полученных пленок MXene обуславливает возможность их применения в качестве материалов, характеризующихся эффективным экранированием электромагнитного излучения в радиодиапазоне [10]. При использовании метода распыления коллоидного раствора возможно получение тонких пленок MXene на подложках различной природы с разной морфологией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В вакууме при температуре 1300 °С получена МАХ-фаза Ti_3AlC_2 с гексагональной плотноупакованной структурой, содержащая примеси Ti_2AlC и TiC . Методом ЭПР показано наличие в этой фазе углеродных вакансий. Методами РФЭС и ИК-спектроскопии установлено, что на поверхности кристаллитов присутствуют входящие в состав МАХ-фазы Ti_3AlC_2 атомы Ti , C , Al в окисленном состоянии. Химический состав поверхности, по данным РФЭС, не соответствует объемному составу. Однако наличие на поверхности атомов титана и алюминия в окисленном состоянии, а также примесей не является помехой

для получения 2D-частиц $Ti_3C_2T_x$ (MXene) хорошего качества, которые формируют стабильные коллоидные растворы. Из коллоидного раствора $Ti_3C_2T_x$ сформированы тонкие пленки, достаточно однородные по толщине с хорошей адгезией к подложке и характеризующиеся высокой электропроводностью (0,3 МСм/м). Возможность получения устойчивых высококонцентрированных коллоидных растворов $Ti_3C_2T_x$ (MXene), имеющих пленкообразующие свойства, является главным критерием качества МАХ-фазы Ti_3AlC_2 как прекурсора получения MXene.

Работа выполнена в рамках совместного белорусско-словацкого проекта, финансируемого Фондом фундаментальных исследований РБ (грант № X20СЛКГ-004) (Беларусь); grant № APVVS-K-BY-RD-19-0011 (Slovakia)). This work has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement № 777810.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Toth L.* Transition metal carbides and nitrides. New York and London : Academic press. 1971.
2. *Barsoum M. W.* MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. Wiley-VCH. Germany. 2013.
3. *Naguib M., Kurtoglu M., Presser V.* [et al.]. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 4248–4253.
4. *Naguib M., Mashtalir O., Carle J.* [et al.]. Two-dimensional transition metal carbides // *ACS Nano.* 2012. Vol. 6. P. 1322–1331.
5. *Anasori B., Lukatskaya M. R., Gogotsi Y.* 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage // *Nat. Rev. Mater.* 2017. Vol. 2, № 2. P. 1–17.
6. *Zhou A., Wang C. A., Huang Y.* A possible mechanism on synthesis of Ti_3AlC_2 // *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. Vol. 352, № 1–2. P. 333–339.
7. *Zou Y., Sun Z. M., Hashimoto H., Tada S.* Synthesis of High-Purity Polycrystalline Ti_3AlC_2 through Pulse Discharge Sintering Ti/Al/TiC // *Powders. Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 473. P. 90–95.
8. *Yoon Y., Le T. A., Tiwari A. P.* [et al.]. Low temperature solution synthesis of reduced two dimensional Ti_3C_2 MXenes with paramagnetic behavior // *Nanoscale.* 2018. Vol. 10. P. 22429–22438.
9. *Pang W. K., Low I. M., Sun Z. M.* In situ high-temperature diffraction study of the thermal dissociation of Ti_3AlC_2 in vacuum // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 93, № 9. P. 2871–2876.
10. *Shahzad F., Alhabeb M., Hatter C. B.* [et al.]. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes) // *Science.* 2016. Vol. 353, № 6304. P. 1137–1140.
11. *Li G., Tan L., Zhang Y.* [et al.]. Highly efficiently delaminated single-layered MXene nanosheets with large lateral size. *Langmuir.* 2017. Vol. 33, № 36. P. 9000–9006.
12. *Scheibe B., Tadyszak K., Jarek M.* [et al.]. Study on the magnetic properties of differently functionalized multilayered $Ti_3C_2T_x$ MXenes and Ti–Al–C carbides // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 479. P. 216–224.

13. *Hu T., Wang J., Zhang H.* [et al.]. Vibrational properties of Ti_3C_2 and $Ti_3C_2T_x$ ($T = O, F, OH$) monosheets by first-principles calculations: a comparative study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 9997–10003.
14. *Ferrari A. C., Robertson J.* Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* 2000. Vol. 61, № 20. P. 14095–14107.
15. *Zhang C. J., Pinilla S., McEvoy N.* [et al.]. Oxidation stability of colloidal two-dimensional titanium carbides (MXenes) // *Chem. Mater.* 2017. Vol. 29, № 11. P. 4848–4856.
16. *Klein M. V., Holy J. A., Williams W. S.* Raman scattering induced by carbon vacancies in TiC_x // *Phys. Rev. B.* 1978. Vol. 17, № 4. P. 1546.
17. *Amer M., Barsoum M. W., El-Raghy T.* [et al.]. The Raman spectrum of Ti_3SiC_2 // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84, № 10. P. 5817–5819.
18. *Zhang H., Wang X. H., Xiang H. M.* [et al.]. Micro-Raman spectroscopic study of nanolaminated $Ti_5Al_2C_3$ // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Vol. 104, № 13. P. 131903.
19. *Presser V., Naguib M., Chaput L.* [et al.]. First-order Raman scattering of the MAX phases: Ti_2AlN , $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$, Ti_2AlC , $(Ti_{0.5}V_{0.5})_2AlC$, V_2AlC , Ti_3AlC_2 , and Ti_3GeC_2 // *J. Raman Spectrosc.* 2012. Vol. 43, № 1. P. 168–172.
20. *Leaffer O. D., Gupta S., Barsoum M. W., Spanier J. E.* On Raman scattering from selected M_2AC compounds // *J. Mater. Res.* 2007. Vol. 22, № 10. P. 2651–2654.
21. *Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y.* Raman spectrum of anatase, TiO_2 // *J. Raman spectroscopy.* 1978. Vol. 8, № 6. P. 321–324.
22. *Wang J. Y. and Zhou Y. C.* Polymorphism of Ti_3SiC_2 ceramic: first-principles investigations // *Physical Review B.* 2004. Vol. 69, № 14. P. 144108.
23. *Busca G., Ramis G., Amores J. M. G.* [et al.]. Raman and FTIR Studies of Titanias and Metatitanate Powders // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994. Vol. 90, № 20. P. 3181–3190.
24. *Chernyakova K. V., Vrublevsky I. A., Ivanovskaya M. I., Kotsikau D. A.* Impurity-defect structure of anodic aluminum oxide produced by two-sided anodizing in tartaric acid // *J. Appl. Spectroscopy.* 2012. Vol. 79, № 1. P. 76–82.
25. *Ivanovskaya M., Ovodok E., Kotsikau D.* [et al.]. Structural transformation and nature of defects in titanium carbide treated in different redox atmospheres // *RSC Advances.* 2020. Vol. 10, № 43. P. 25602–25608.
26. *Bolton J. R., Wertz J. E.* Electron spin resonance: elementary theory and practical applications. Second edition. Wiley-Interscience. 2008.
27. *Houlihan J. F., Mulay L. N.* Electron paramagnetic resonance spectra of oxides of titanium // *Inorganic Chem.* 1974. Vol. 13. P. 745–747.

Поступила в редакцию 18.05.2021