

А. И. Позняк, канд. техн. наук, науч. сотр.
(Институт Пприме, университет Пуатье, г. Пуатье)

М. В. Дяденко, канд. техн. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

Е. А. Колесников, инженер 1 кат.
В. Л. Куриченко, аспирант
(НИТУ «МИСиС»)

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ V–Al–C

Двумерные карбиды титана с общей формулой $Ti_3C_2T_x$ (где T_x – поверхностные функциональные группы) являются наиболее изученными представителями двумерных материалов – максенов, химия которых весьма разнообразна и включает целый ряд ранних переходных металлов. Максены находят широкое применение во многих областях, таких как анодные литий-ионные батареи [1] и катализаторы реакции выделения водорода [2].

Многочисленные работы показали, что наряду с двумерным карбидом титана, двумерный карбид ванадия V_2CT_x , полученный химическим травлением алюминия из слоистой МАХ-фазы V_2AlC , также привлекает внимание благодаря более широкому спектру областей применения (в качестве литий-ионных батарей, сенсоров для детектирования и обнаружения CO_2 , прозрачных высокопроводящих тонких пленок). Несмотря на то, что V_2C теоретически имеет более высокую эффективность, чем другие максены, получить его в чистом виде достаточно сложно. Это связано с тем, что энергия связи между V и Al в кристаллической структуре V_2AlC выше по сравнению с таковой между переходными металлами и Al в структуре других МАХ-фаз (например, Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Nb_2AlC и др.).

В результате травления поверхность материалов является очень активной из-за присутствия функциональных групп, что обуславливает их быстрое взаимодействие с молекулами воды и другими адсорбатами, присутствующими в окружающей среде и приводит к деградации. V_2CT_x достаточно исследован, однако его поведение в различных средах, приводящих к частичному или полному окислению, по-прежнему является значительной проблемой, которая требует проведения ряда исследований.

Получение двумерных карбидов V_2CT_x осуществлялось на основе МАХ-фазы, синтезированной в условиях НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

методом высокотемпературного синтеза в инертной атмосфере (аргон). Установлено, что синтезированная МАХ-фаза – чистый монофазный материал, не содержащий примесей. После ее химического травления в 48 %-ой HF в течении 72 ч и 96 ч получены двумерные материалы, которые изучались на предмет их химического и фазового состава. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о смещении (002) пика V_2AlC в малоугловую область после химического травления. Это отвечает увеличению c -параметра кристаллической решетки в связи с удалением слоя алюминия, его замещением на функциональные группы (OH^- , O^- и F^-) и, как следствие, расширением расстояния между слоями. В процессе травления c -параметр изменяется от 13,2 Å до 30,5 Å. Следует отметить, что травление не является полным в случае V_2AlC . Даже при увеличении времени травления до 96 ч на рентгенограмме наблюдается присутствие пика V_2AlC ($2\theta \approx 13,5^\circ$), что подтверждает неполное преобразование МАХ-фазы в максены.

Электронно-микроскопические изображения поверхности прекурсора МАХ-фазы и двумерных материалов, полученных после их селективного химического травления приведены на рис. 1.

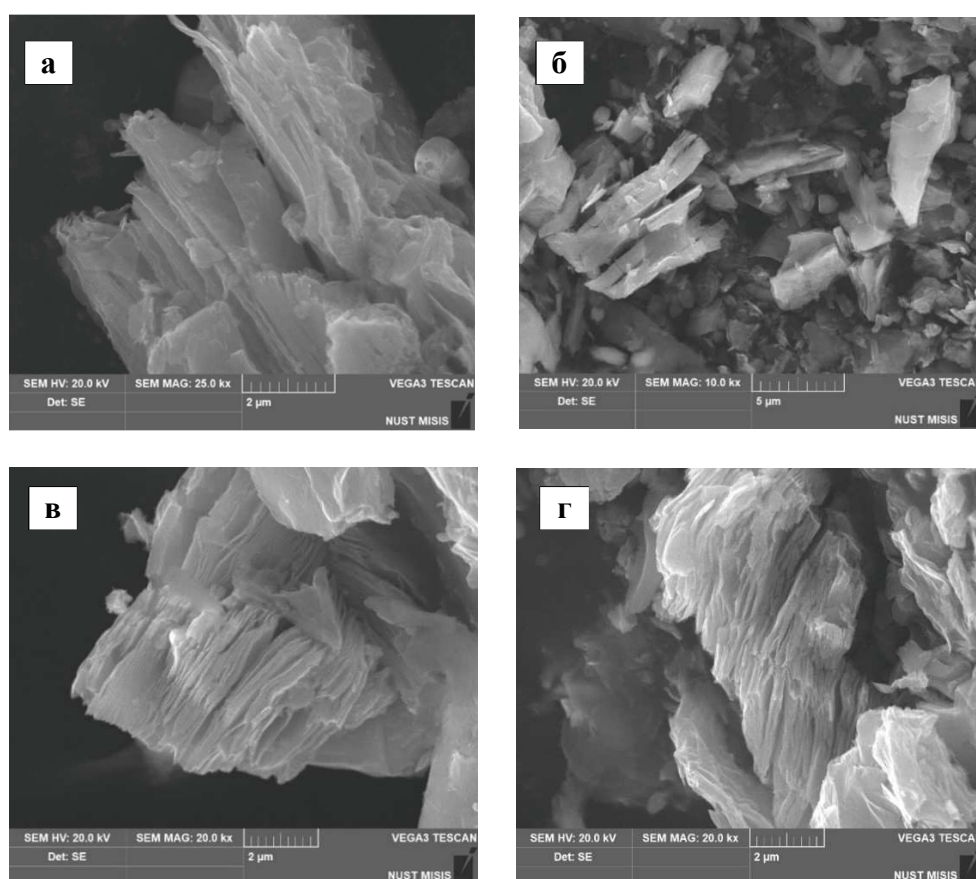


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические изображение структуры МАХ-фазы (а) и двумерных максенов при различном увеличении (б–г)

Как видно из рис. 1, структура МАХ-фазы слоистая с плотно расположенными друг к другу слоями. После химического травления она становится более рыхлой с отчетливо различимыми промежутками между слоями (рис. 1, б–г), образовавшимися в результате удаления алюминия.

Коллоидные растворы максенов быстро деградируют в условиях окружающей среды, что приводит к постепенному превращению карбидов переходных металлов в соответствующие оксиды. Для изучения окислительной стабильности карбида ванадия, свежеприготовленная суспензия выдерживалась в условиях воздуха в течение 24 ч. Отмечено, что в результате выдержки суспензии наблюдается изменение цвета суспензии с черного на светло-желтый. Проведено изучение фазового состава желтой суспензии после ее вакуумной сушки с целью определения характера изменений, происходящих в процессе окисления (рис. 2).

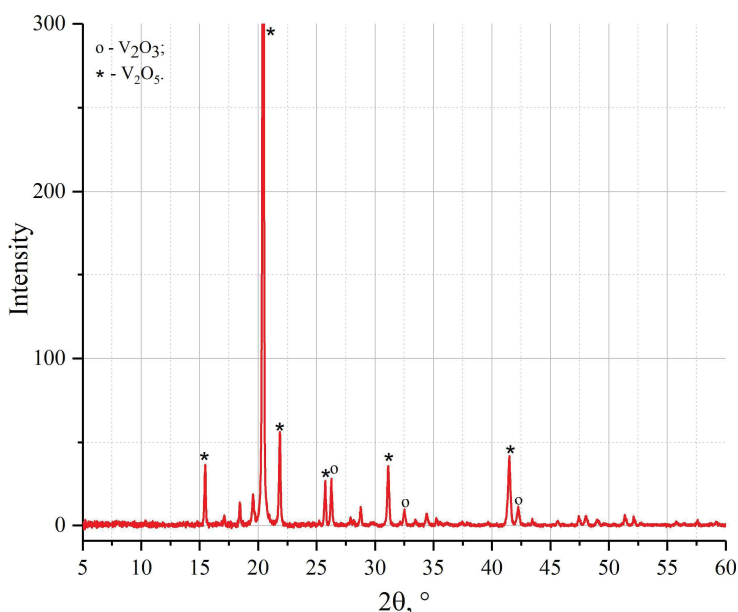


Рисунок 2 – Дифрактограмма двумерного карбида ванадия после выдержки на воздухе в течение 24 ч

Как видно из рисунка 2, V₂СТ_х легко окисляется с образованием оксидов V₂O₃ и V₂O₅. Вероятно, V₂O₃ образуется на первой стадии, а после более длительного времени воздействия происходит его преобразование в оксид с высшей степенью окисления.

Для исследования изменения фазового состава и морфологии V₂СТ_х при высоких температурах образцы максенов подвергали термообработке в атмосфере воздуха в диапазоне температур 20–1300 °С. Кривые ТГ и ДТА для образца V₂СТ_х представлены на рис. 3.

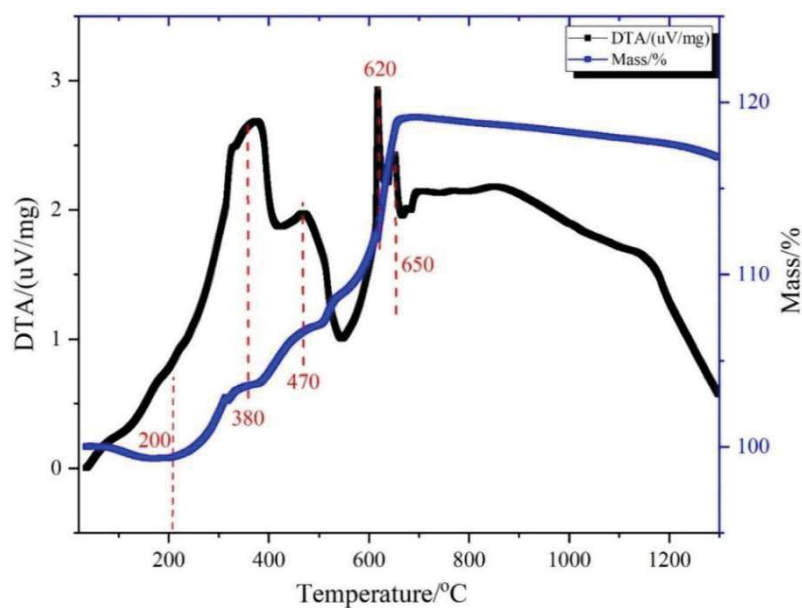


Рисунок 3 – Кривые ТГ и ДТА образца V_2C при термической обработке в атмосфере воздуха

Как следует из рис. 3, в атмосфере воздуха окисление происходит в несколько стадий. Так, первая стадия на кривой ТГ (от комнатной температуры до 200 °С) показывает небольшую потерю массы из-за удаления физически связанной воды и десорбции функциональных групп, преимущественно гидроксидных групп. С повышением температуры поверхность V_2C продолжает окисляться, чему отвечает значительный экзотермический пик с максимумом при 380 °С на кривой ДТА и резкое увеличение веса на кривой ТГ. Следовательно, окисление двумерного карбида ванадия осуществляется ступенчато с последовательным образованием оксидов, что подтверждается аналогичным характером кривых ДТА и ТГ. При более долгой экспозиции в атмосфере воздуха продукт окисления представлен оксидом V_2O_5 . После ~ 700 °С, кривые ДТА и ТГ носят ниспадающий характер. Потери массы после 700 °С, вероятно, связаны с плавлением оксида V_2O_5 [3].

Для изучения окислительной стабильности синтезированных двумерных карбидов V_2CT_x в инертной атмосфере аргона (Ar) проведено его исследование методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и масс-спектропии (МС) в интервале 35–700 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин (рис. 4).

В атмосфере аргона кривая потери массы V_2CT_x имеет две четкие стадии: первая отвечает потере массы V_2C порядка 1,90 % и наблюдается в интервале температур от 35 до 230 °С; вторая соответствует потере массы порядка 1,3 % в интервале температур 320–500 °С, вероятно, вызванной десорбцией функциональных групп F⁻.

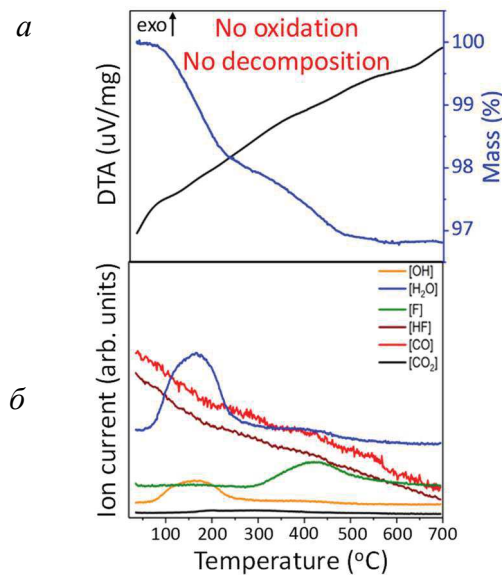


Рисунок 4 – Кривые потери массы и ДТА (а), ионные токи различных компонентов (б) при термической обработке образца V_2Crx в атмосфере аргона

Одновременное проведение МС, позволяющей непосредственно определять молекулярную массу и элементный состав молекул, выделившихся при термической обработке, позволило установить, что большая часть потери массы в диапазоне температур 35–230 °С связана с десорбцией физически адсорбированной влаги и гидроксильных поверхностных функциональных групп. Это подтверждается наличием широких пиков ионных токов H_2O и $-OH$ (рис. 4, б). При температурах более 500 °С практически все функциональные группы десорбированы с поверхности материала, кроме кислорода, что требует более высоких температур в инертной атмосфере. В связи с этим, после 500 °С и до 700 °С явных изменений на кривых практически не наблюдается. Согласно проведенному анализу процесс термической обработки V_2Crx в инертной атмосфере Ar в основном представляет собой ступенчатый процесс потери массы и функциональных групп – OH и $-F$ при достаточно низких температурах. Интенсивного выделения углекислого газа, который можно считать индикатором процесса окисления, не отмечено, также отсутствует выделение ванадийсодержащих компонентов. Это позволяет сделать вывод, что термическая обработка в инертной атмосфере оказывает влияние на химию поверхности, в частности перераспределение функциональных групп, при этом собственная структура двумерного карбида ванадия сохраняет стабильность в исследованном диапазоне температур. Это отлично от термического поведения V_2Crx в атмосфере воздуха, которое характеризуется активным окислением при 380 °С.

Предварительные выводы, сделанные на основе ДТА и МС, подтверждаются соответствующими рентгенограммами (рис. 5).

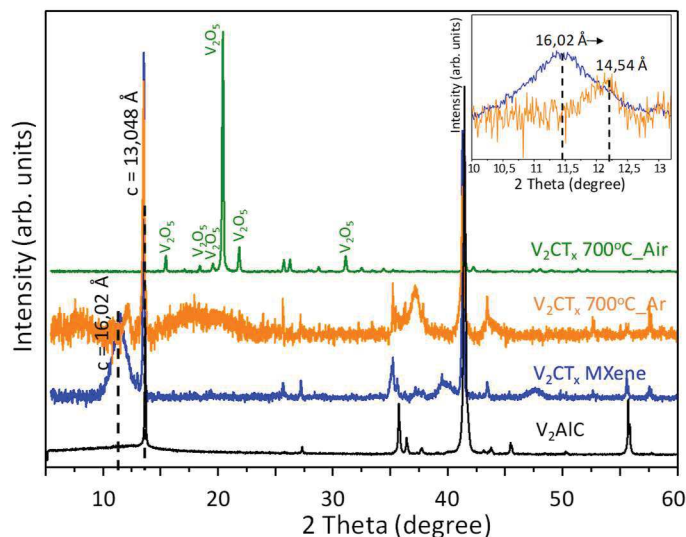


Рисунок 5 – Рентгенограммы V_2AlC и двумерного материала, полученного на его основе после синтеза и после термической обработки в инертной атмосфере и атмосфере воздуха

В соответствии с рисунком 5, термическая обработка в атмосфере аргона приводит к небольшому сдвигу малоуглового пика в область более высоких углов, что подтверждает десорбцию функциональных групп и, соответственно уменьшение межплоскостного расстояния. Продуктом термической обработки V_2CT_x в атмосфере воздуха является преимущественно V_2O_5 . Окисление двумерного V_2CT_x в атмосфере воздуха в аналогичном диапазоне температур (35–700 °С) приводит к полной деградации структуры.

Таким образом проведенные исследования позволили определить интервал существования стабильной структуры V_2CT_x в окислительной и инертной атмосферах. Нами показано, что с помощью окисления максенов можно контролировать химию поверхности, например, оставив только кислородную функционализацию.

Исследования выполнены в рамках совместного проекта БРФФИ и РФФИ (грант БРФФИ № Т19РМ-042, грант РФФИ № 19-53-04015).

Литература

1. MoS_2 -Nanosheet-Decorated 2D titanium carbide (MXene) as high-performance anodes for sodium-ion batteries / Y. Wu [et. al] // Chem. Electro. Chem. – 2017. – Vol. 4. – P. 1560–1565.
2. MXene: A promising photocatalyst for water splitting / Z. Guo [et. al] // J. Mater. Chem. A. – 2016. – Vol.4. – P. 11446–11452.