

УДК 544.225; 621.38

Е.А. Колесников, ассист. (НИТУ «МИСиС», г. Москва);
М. В. Дяденко, доц., канд. техн. наук;
А. И. Позняк, науч. сотр., канд. техн. наук
(Институт Пприме, университет Пуатье, г. Пуатье);
М. В. Лянге, науч. сотр. (НИТУ «МИСиС», г. Москва)
Н. М. Петух, студ.; А. В. Поспелов, мл.науч.сотр. центра ФХМИ
(БГТУ, г. Минск)

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ДВУМЕРНЫХ КАРБИДОВ ТИТАНА

Максены представляют собой новый класс двумерных карбидов переходных металлов с общей формулой $M_nX_{n-1}T_x$ (где M – ранний переходный металл, X – атом углерода или азота, T_x – функциональные группы, $n = 1...3$). Такие материалы характеризуются гексагональной кристаллической решеткой, и получают их методом селективного химического травления А-слоя из прекурсоров – МАХ фаз. МАХ фазы представляют собой семейство термодинамически стабильных слоистых тройных карбидов и нитридов с общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где M – ранний переходный металл, A – р-элемент преимущественно IIIA или IVA группы периодической системы, X – атом углерода или азота, $n = 1, 2$ или 3 , и сочетают в себе свойства металлов и керамики.

Наличие функциональных групп на поверхности двумерных материалов приводит к их быстрому окислению вследствие некомпенсированности заряда и, как результат, к снижению уровня их «полезных» свойств. В данной работе представлены результаты изучения вопроса кинетики окисления максенов в различных средах, что позволит установить факторы, которые препятствуют их деградации.

Синтез двумерных карбидов титана – $Ti_3C_2T_x$ – последовательно включал следующие стадии: синтез прекурсора МАХ фазы (Ti_3AlC_2) методом СВС-измельчения, помол синтезированного порошка до размеров частиц менее 30 мкм, химическое травление порошка МАХ фазы в смеси HCl и LiF, последующую промывку полученной суспензии в избытке дистиллированной воды до нейтральных значений рН центрифугированием, вакуумную фильтрацию и сушку фильтрата в вакууме при температуре 80 ± 5 °С.

Хлопья синтезированных $Ti_3C_2T_x$ характеризуются средним размером частиц 2,5–3,0 мкм по длине, порядка 1,0–1,5 мкм по ширине, а их высота составляет порядка 2,0–2,5 нм, что позволяет их идентифицировать как монослои. Стоит отметить, что их повышенная в сравне-

нии с теоретическими значениями (1,5 нм) высота, вероятно, обусловлена наличием функциональных групп и, возможно, молекул воды, которые являются захваченными под единичной чешуйкой $Ti_3C_2T_x$.

Проведение исследования окислительной стабильности двумерного карбида титана в инертной атмосфере осуществлялось с одновременным фиксированием эффектов, наблюдаемых при нагревании, методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) в интервале температур 30–1300 °С.

Анализ результатов ДСК показывает относительно высокую термическую стабильность $Ti_3C_2T_x$ в изученном температурном интервале. Термическая обработка двумерного карбида титана в инертной атмосфере представляет собой в основном процесс десорбции воды и разрыва связей между функциональными группами и поверхностью материала с их последующим удалением. После термической обработки двумерного карбида титана в инертной атмосфере при 1300 °С, химический состав материала представлен преимущественно титаном, углеродом и кислородом. Следует отметить, что значительно увеличилось содержание титана и кислорода при одновременном снижении количества углерода. Это может быть связано с окислением материала при температурах выше 950 °С, что подтверждается спектрами комбинационного рассеяния.

При изучении окислительной стабильности двумерного карбида титана в среде воздуха установлено, что процесс окисления является ступенчатым и проходит в три стадии с последовательным формированием оксида титана, что подтверждается результатами ДТА. Результаты просвечивающей микроскопии свидетельствуют, что окисление материала начинается с поверхности и краев, а затем происходит в объеме с полной трансформацией структуры.

Установлено влияние водной среды на окисление поверхности максенов (для образцов $Ti_3C_2T_x$). Для этого скорость поверхностного окисления свежих образцов сравнивали с таковой у образцов, хранившихся в атмосфере окружающего воздуха в течение 48 ч, и у образцов, помещенных в водный раствор на 48 ч.

Выявлено, что скорость окисления порошковых проб низкая, что подтверждается отсутствием признаков деградации материала. При помещении порошкообразной пробы двумерного карбида титана в водный раствор (дистиллированная вода, концентрация 20 мг/мл) и его хранения в течение 48 ч наблюдается явная деградация материала, которая носит ступенчатый характер. В частности, наблюдается постепенное изменение окраски коллоидной суспензии от черного до серого и затем до бело-серого.

Для изучения структурных изменений, происходящих при хранении материалов в водной среде, проведено их исследование методом просвечивающей микроскопии. Так, после хранения в течение 12 ч наблюдаются единичные частицы продолговатой формы, которые декорируют поверхность материала преимущественно по краям. После хранения в течение 24 ч наблюдается наличие крупных конгломератов на поверхности материала, а при хранении в течение 48 ч вся его поверхность равномерна покрыта диоксидом титана, что свидетельствует о полном поверхностном окислении материала.

Измерение поверхностного сопротивления тонкой пленки, полученной из двумерного карбида титана, до и после отжига на воздухе при 350 °С проводили четырехконтактным методом. Выявлено, что окисленные при 350 °С пленки обладают меньшей проводимостью, чем пленки $Ti_3C_2T_x$ измеренные при комнатной температуре. Об этом свидетельствует увеличение поверхностного сопротивления пленки с 190 до 558 Ом/□. В то же время линейные вольт-амперные характеристики до и после термообработки свидетельствуют об омическом поведении материала. Следует отметить, что по мере окисления максенов на их поверхности последовательно образуется диоксид титана. Соответственно, характер проводимости пленки меняется с металлического до полупроводникового.

Проведенные исследования по окислению максенов в водной и воздушной средах позволили оценить его стабильность и установить, что для увеличения срока хранения материала благоприятным условием является его содержание в порошкообразной форме. При помещении материала в водную среду (или более влажную атмосферу) наблюдается активное взаимодействие поверхности двумерного карбида титана с кислородом, растворенным в воде, что приводит к полной деградации материала.

Исследования выполнены в рамках совместного проекта БРФФИ и РФФИ (грант БРФФИ № T19PM-042, грант РФФИ № 19-53-04015).