

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ИК- И КР-СПЕКТРОСКОПИИ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ДВУМЕРНЫХ СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ $Ti_3C_2T_x$ ($T = OH, O, F$)

М. И. Ивановская¹, Е. А. Оводок^{1*}, С. К. Позняк¹, Д. А. Котиков², И. А. Свито²

УДК 541.128+546.261

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-4-477-484>

¹ Научно-исследовательский институт физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь; e-mail: ovodok@bsu.by

² Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

(Поступила 26 апреля 2022)

Методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) охарактеризованы особенности поверхностного состояния слоистых материалов $Ti_3C_2T_x$ ($T = OH, O^{2-}, F$), полученных в виде порошка и двумерных (2D) частиц, формирующих стабильный коллоидный раствор. Порошкообразный образец $Ti_3C_2T_x$ получен путем удаления алюминия из Ti_3AlC_2 обработкой в растворе HF, 2D-частицы $Ti_3C_2T_x$ — обработкой Ti_3AlC_2 в растворе HCl+LiF с последующей обработкой ультразвуком. Фазовый состав и морфология образцов исследованы методами рентгенографии и электронной микроскопии. Методы ИК- и КР-спектроскопии позволили дифференцировать наличие терминальных групп (O^{2-} , OH, F^-) различной природы с количественным преобладанием OH-формы в порошкообразном образце $Ti_3C_2T_x$ и OH- и фторид-ионов в 2D-частицах $Ti_3C_2T_x$, а также выявить наличие примеси TiO_x .

Ключевые слова: карбид титана-алюминия, 2D-карбид титана (MXene), морфология, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

The methods of infrared (IR) spectroscopy and Raman spectroscopy (RS) are herein used to characterize the features of the surface state of $Ti_3C_2T_x$ ($T = OH, O^{2-}, F^-$) layered materials obtained in the form of powder and two-dimensional (2D) particles forming a stable colloidal solution. A powdered sample of $Ti_3C_2T_x$ is obtained by removing aluminum from Ti_3AlC_2 by treatment in an HF solution, 2D $Ti_3C_2T_x$ particles are obtained by treating Ti_3AlC_2 in an HCl+LiF solution followed by sonication. The phase composition and morphology of the samples are studied by X-ray diffraction and electron microscopy. The IR and Raman spectroscopy methods permitted to differentiate the presence of terminal groups (O^{2-} , OH, F^-) of various nature with a quantitative predominance of the OH form in the $Ti_3C_2T_x$ powder sample and OH and fluoride ions in 2D $Ti_3C_2T_x$ particles, and also detect the presence of TiO_x impurities.

Keywords: titanium-aluminum carbide, 2D titanium carbide (MXene), morphology, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy.

Введение. Карбиды переходных металлов (TiC, ZrC) и двойные карбиды типа Ti_3XC_2 ($X = Al, Si, Fe$ и др.) ранее широко исследовались в связи с их применением в качестве конструктивных материалов [1—4]. Интерес к изучению структуры, электронного строения и свойств карбидов обусловлен тем, что они являются исходными реагентами для получения новых двумерных (2D) слоистых углеродных наноматериалов, в частности, наибольшее внимание уделено синтезу и изучению свойств слоистых углеродных материалов Ti_3C_2 [5—10]. Такие тонкопленочные слои обладают новыми свойствами, не характерными для объемных карбидов [9].

INVESTIGATION OF THE FEATURES OF THE SURFACE STRUCTURE OF TWO-DIMENSIONAL LAYERED MATERIALS $Ti_3C_2T_x$ ($T = OH, O, F$) BY INFRARED SPECTROSCOPY AND RAMAN SPECTROSCOPY METHODS

M. I. Ivanovskaya¹, E. A. Ovodok^{1*}, S. K. Poznyak¹, D. A. Kotsikau², I. A. Svito² (¹ Research Institute of Physico-Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: ovodok@bsu.by;

² Belarusian State University, Minsk, Belarus)

Как известно [1], карбид титана TiC имеет кубическую гранецентрированную решетку типа NaCl (рис. 1, а). Важнейшая особенность карбида титана с такой кристаллической структурой — слоистое строение кристаллов. Имеет место чередование плотноупакованных атомов металла и углерода в плоскостях, параллельных (111). Строение TiC рассматривается как фаза внедрения углерода в междоузлия кристаллической решетки титана. Растворимость углерода в металлах группы IV высокая, что позволяет получать монокарбид титана, близкий к стехиометрическому составу TiC [1—3].

Слоистое расположение атомов имеет место и в двойном карбиде Ti_3AlC_2 с гексагональной плотноупакованной решеткой ($P6_3/mmc$) [1—4]. В кристаллах карбида Ti_3AlC_2 (рис. 1, б) в направлении оси c чередуются слои атомов Al, Ti, C в последовательности Al/Ti/C/Ti/C/Ti/Al/Ti/C/Ti/C/Ti/ и т. д. После удаления алюминия путем растворения в различных реагентах появляются пустоты, которые разделяют слои Ti/C/Ti/C/Ti/пустота/Ti/C/Ti/C/Ti/ [5—10]. В результате получается 2D-наноразмерный мультислойный продукт Ti_3C_2 . В зависимости от растворителя на поверхности этих слоев (атомов Ti) вместо алюминия возникают различные химически активные группы или атомы (OH, O⁻, F⁻, Li⁺ и др.), обозначаемые как терминальные группы (Т) — $Ti_3C_2T_x$ [5—10]. Тонкая слоистая структура из пяти атомных слоев Ti_3C_2 с химически модифицированной поверхностью определяет необычные свойства указанных материалов и делает их перспективными для различных применений [9].

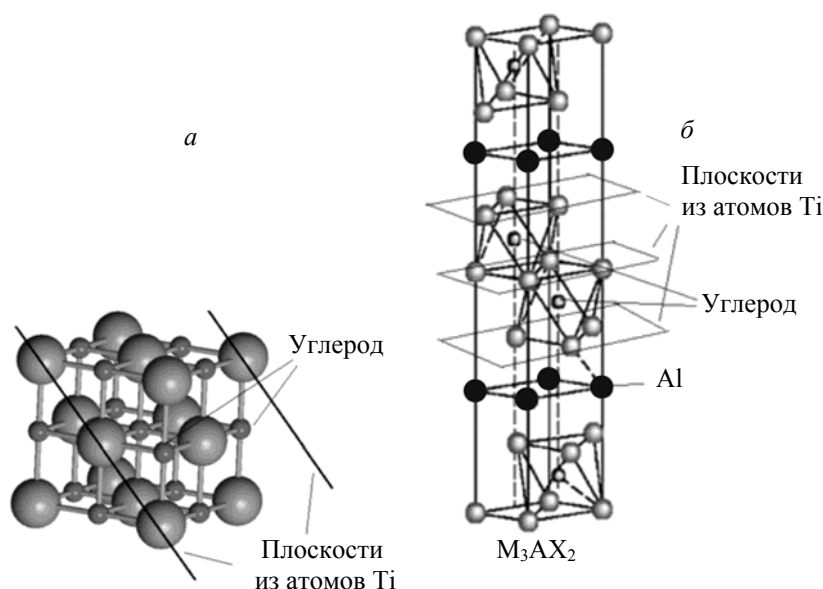


Рис. 1. Схема решетки карбида титана (TiC) (а) и двойного карбида Ti_3AlC_2 (б)

Химическое состояние поверхности нового продукта $Ti_3C_2T_x$ определяет многие его свойства, в том числе возможность перевода в коллоидное состояние путем подбора соответствующих жидких сред. Перевод твердой слоистой фазы $Ti_3C_2T_x$ в коллоидное состояние с качественным разделением продукта на отдельные тонкие слои — важная технологическая задача. Критерием успешности ее решения является получение стабильного коллоидного раствора, включающего в себя только двумерные частицы $Ti_3C_2T_x$ (без примесей, которые имеются в исходном продукте или возникают в результате возможного окисления тонких слоев в процессе диспергирования и формирования коллоидного раствора). Химический состав и морфология конечного продукта имеют важное значение, поскольку только тонкие слои $Ti_3C_2T_x$ дают устойчивые коллоидные растворы, из которых получают электропроводящие пленки.

В работах [5—10] рассматриваются разные модели, описывающие превращение фазы Ti_3AlC_2 (MAX phase) со слоистой, но объемной структурой в двумерную структуру $Ti_3C_2T_x$ (MXene). Однако преобладают схемы и модели идеализированных представлений о структуре $Ti_3C_2T_x$, экспериментальные данные о реальном состоянии поверхности и природе функциональных групп ограничены. Малые размеры и чрезвычайно активные поверхности получаемых материалов $Ti_3C_2T_x$ создают определенные трудности для изучения особенностей их структуры и свойств.

Информативным методом исследования углеродсодержащих наноразмерных материалов является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР). Имеются экспериментальные и теоретические данные КР-спектроскопического описания $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Приведены теоретические данные о колебаниях в блоке Ti_3C_2 и при наличии на его поверхности заместителей $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, где T — OH^- , O^{2-} , F^- [11–14]. Однако применение КР-спектроскопии имеет некоторые ограничения: наблюдаются очень широкие пики [11, 15, 16], что связано с наложением линий колебаний, относящихся к различным составам $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ и заместителям с разной координацией на атомах титана [11, 12, 15]. Кроме того, из-за перекрывания пиков невозможно выявить наличие или отсутствие слоя TiO_x , фрагменты которого могут возникнуть при частичном окислении поверхности $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ в процессе химических превращений [17] или под действием лазерного излучения [15].

В случае ИК-спектроскопии такое совпадение основных колебаний в $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (T — OH^- , O^{2-} , F^- и TiO_x) отсутствует [11, 18]. Однако имеются некоторые сложности в регистрации ИК-спектров колебаний $\text{Ti}-\text{C}$ по причине очень малой ионной составляющей этой связи [1]. Экспериментальные данные по ИК-спектроскопии МХеппе в области колебаний $\text{Ti}-\text{C}$ отсутствуют, но имеются расчетные данные [11, 12]. В основе структуры $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ лежит октаэдр $[\text{CTi}_6]$. Распределение электронной плотности в связи $\text{Ti}-\text{C}$ обуславливает близкое к нейтральному состояние атомов титана и углерода [1]. Поэтому регистрировать полосы поглощения колебаний связи $\text{Ti}-\text{C}$ в ИК-спектрах затруднительно. При этом успешно регистрируются колебания легких атомов углерода и поверхностных связей. Наличие структурных дефектов в виде вакансий кислорода и поверхностных слоев TiO_x может вызывать изменение ковалентной составляющей связи $\text{Ti}-\text{C}$, что способствует регистрации ее колебаний в ИК-спектре. В ИК-спектре также регистрируются колебания, обусловленные наличием примесных групп на поверхности Ti_3C_2 . С учетом этого ИК-спектроскопия может быть информативной для характеристики состояния поверхности 2D-систем $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ и позволит получить сведения, не доступные КР-спектроскопии.

Цель настоящей работы — сравнительное исследование методами ИК- и КР-спектроскопии порошкообразного образца $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ и 2D-частиц $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, формирующих стабильный коллоидный раствор.

Эксперимент. Двойной карбид Ti_3AlC_2 получен высокотемпературным твердофазным синтезом в вакууме из смеси порошков TiC , Al и Ti при 1300°C в течение 0.5 ч [19]. Спеченный образец измельчали и просеивали через сито 200 Mesh. Для удаления Al из двойного карбида Ti_3AlC_2 использованы две методики [10].

1. Двойной карбид Ti_3AlC_2 обрабатывали в растворе HF (45 %) в течение 20 ч при температуре 30°C . Затем центрифугировали суспензию при 3500 об/мин, отделяли осадок, промывали дистиллированной водой и снова центрифугировали. Данную операцию повторяли до достижения pH 4.5 маточного раствора. Осадок сушили и получали порошкообразный образец $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (образец 1).

2. Двойной карбид Ti_3AlC_2 обрабатывали в растворе $\text{LiF}+\text{HCl}$ (3 М LiF , 9 М HCl) в течение 20 ч при температуре 30°C . Центрифугировали суспензию при 3500 об/мин, отделяли осадок, промывали дистиллированной водой и снова центрифугировали. Данную операцию повторяли до достижения pH 4.5 маточного раствора. Осадок обрабатывали ультразвуком, получали 2D-частицы $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ в виде стабильного коллоидного раствора в воде. Для дальнейших исследований коллоидный раствор высушивали (образец 2).

Рентгенограммы записывали на дифрактометре PAN alytical X'Pert PRO MRD с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.154184$ нм). Морфологические особенности образцов исследованы на сканирующем LEO-1420 (СЭМ) и просвечивающем LEO-906E (ПЭМ) электронных микроскопах. ИК-спектры образцов зарегистрированы на спектрометре AVATAR 330 (Thermo Nicolet) в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ методом диффузного отражения, спектры КР — с помощью установки на основе конфокального микроскопа Nanofinder High End (Lotis TII, Беларусь—Япония) при комнатной температуре и возбуждении излучением с $\lambda = 532$ нм.

Результаты и их обсуждение. *Фазовый состав и морфология.* По данным рентгенографии, продукт высокотемпературного твердофазного синтеза включает в себя фазу Ti_3AlC_2 с небольшой примесью фазы TiC . Плотная объемная структура кристаллитов Ti_3AlC_2 представлена на рис. 2, а. После обработки Ti_3AlC_2 в растворе HF происходит удаление алюминия и формируется структура $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Как видно, частицы $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ имеют характерную морфологию в виде “гармошки” (рис. 2, б). Однако при такой обработке не наблюдается разделения “гармошек” на отдельные 2D-частицы. Полное разделение на 2D-частицы $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ достигается после обработки Ti_3AlC_2 в растворе $\text{LiF}+\text{HCl}$ и воздействии ультразвука. Образующие стабильный коллоидный раствор 2D-частицы $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ имеют форму тонких пластинок (рис. 2, в).

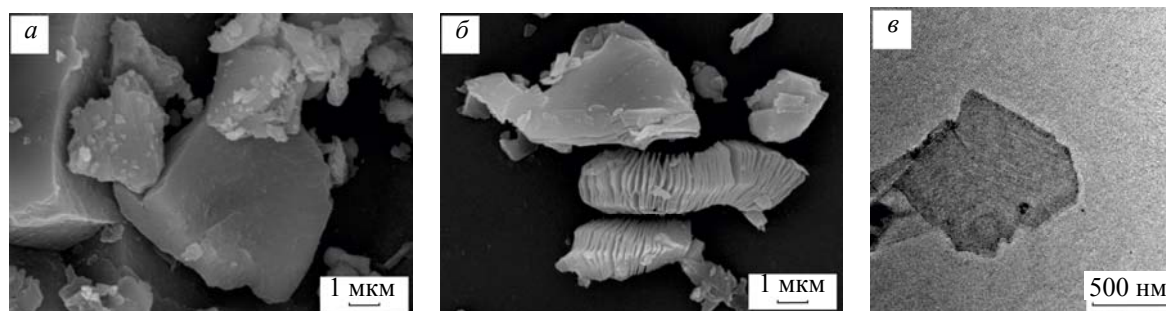


Рис. 2. СЭМ-изображения двойного карбида Ti_3AlC_2 (а) и $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (образец 1) (б); ПЭМ-снимок 2D-частицы $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (образец 2) (в)

ИК-спектроскопия. Фрагмент ИК-спектра порошка $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (образец 1), записанный методом диффузного отражения, представлен на рис. 3, а, результаты анализа приведены в табл. 1. С учетом расчетных данных проведено отнесение линий и сопоставлены экспериментально полученные данные с теоретически рассчитанными колебаниями для $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ и $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ [11, 12].

Т а б л и ц а 1. Результаты анализа ИК-спектра порошка $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (образец 1)

Эксперимент, см^{-1}	Колебание	Расчет, см^{-1}	Симметрия	Фаза, тип колебания ω^{**}
409	Ti–O	410	A_{2u}	Ti_2O_3
439	O–H	435	E_u	$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ (ω_7)
465	C–(Ti _{II}) [*] –F	471	A_{2u}	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ (ω_6)
476	C–H	473	E_u	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ (ω_4)
495	C–(Ti _{II})–O–H,	498	A_{2u}	$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ (ω_6)
573	Ti _{II} –C	577	A_{2u}	$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ (ω_3)
583	Ti _{II} –O	578	A_{2u}	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ (ω_6)
1129	$\nu \text{CO}, \text{CO}_3^{2-}$			CO_3^{2-} адс.
1380	$\nu_s \text{COO}^-$			CO_2^{2-} адс.
1570	$\nu_{as} \text{COO}^-$			CO_2^{2-} адс.
1680	$\nu \text{COO}, \delta \text{OH}$			CO_2 адс, H_2O .
3475	$\nu \text{OH} \dots \text{H}_2\text{O}$			ОН (ОН...НО
3770	$\nu \text{OH}, \text{H}_2\text{O}$	3732	A_{2u}	ОН-группы (ω_8)

* $T\text{--Ti}_{II}\text{--C--Ti}_I\text{--C--Ti}_{II}\text{--T}$, где Ti_{II} — атом титана внешнего слоя, T — терминальные группы OH^- , O^{2-} , F^- .

** Обозначение колебаний, как в [11, 12].

В структурном фрагменте (блоке) Ti_3C_2 в ИК-спектре активны четыре колебания [11, 12]. Согласно [11—14], полосы поглощения двух колебаний находятся в области $<400 \text{ см}^{-1}$: $\nu_1(E_u) = 277 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(A_{2u}) = 370 \text{ см}^{-1}$, двух других при $\nu_3(A_{2u}) = 519 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_1(E_u) = 625 \text{ см}^{-1}$. При включении заместителей $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ проявляются еще два колебания с участием химически связанных с атомами титана атомов (O, F, OH). При этом изменяются частоты указанных колебаний с участием атомов Ti и C, а также частота колебаний с участием атомов титана внутренних слоев (Ti_I), имеющих связь только с углеродом (C–Ti_I–C), и внешних (Ti_{II}), имеющих связь и с терминальными группами T (C–Ti_{II}–T).

В ИК-спектрах $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (образец 1) колебания атомов углерода, характеризующие состояние связей Ti–C, находятся в интервале $179\text{--}675 \text{ см}^{-1}$. Спектры зарегистрированы в интервале $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$, а наиболее характерное для этого интервала колебание $\omega_3(A_{2u})$ отражает колебание атомов углерода в направлении, перпендикулярном плоскости 2D-слоя $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Рассчитано, что при наличии у Ti_3C_2 терминальных групп ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) частота этого колебания увеличивается — в ряду $\text{Ti}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ волновые числа $519 \rightarrow 577 \rightarrow 601 \rightarrow 675 \text{ см}^{-1}$.

Колебания атомов углерода в планарной плоскости характеризует колебание $\omega_4(E_u)$. Расчеты показывают, что частота этого колебания в меньшей степени зависит от наличия фторид-ионов и ОН-групп, но существенно изменяется при наличии кислорода — в ряду $\text{Ti}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ волновые числа $625 \rightarrow 637 \rightarrow 633 \rightarrow 473 \text{ см}^{-1}$.

Частоты колебаний атомов во внешних слоях $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ $v_6(A_{2u})$ находятся также в анализируемой области спектра: $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ 498 см^{-1} (C–O–H); $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 471 см^{-1} (C–F); $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ 578 см^{-1} (Ti–O).

Из представленных данных следует, что образец 1 в наибольшей степени соответствует структуре $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ с примесью $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ и $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$. В спектре проявляются колебания ω_3 , ω_6 , ω_7 , характерные для $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$, ω_4 и ω_6 — для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$, и одно слабое колебание ω_6 в $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$. Максимальную интенсивность в ИК-спектре имеет полоса при 573 см^{-1} , которая относится к колебанию $\omega_3(A_{2u})$ Ti–C в $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$. Имеется хорошее соответствие экспериментальных данных рассчитанным волновым числам. По данным [11, 12], реальные системы включают в себя одновременно группы OH^- , O^{2-} , что объясняет некоторые различия экспериментальных и расчетных величин [11, 12]. Расчеты выполнены для однослойной решетки $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Экспериментальные образцы многослойные [20].

В спектре исследуемого образца 1 волновые числа колебаний $\omega_3(A_{2u})$, относящихся к $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$, немного ниже, а $\omega_4(E_u)$ к $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ — выше, чем рассчитанные величины. Это может быть связано с одновременным присутствием в виде терминальных групп ионов OH^- и O^{2-} , поскольку терминальные группы оказывают противоположное влияние на сдвиг волнового числа (частоту) колебаний $\omega_3(A_{2u})$ и $\omega_4(E_u)$ [11, 12]. В синтезированных образцах более вероятно наличие одновременно заместителей разной химической природы, чем однотипных заместителей. Так, в [11, 15] экспериментальный КР-спектр также в наибольшей степени соответствует структуре $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}(\text{OH})$.

В спектре отсутствуют колебания Al–O, характерные для окисленных состояний алюминия, которые регистрируются в спектре MAXphase при 612 , 628 , 639 см^{-1} [19]. Это свидетельствует о полном удалении алюминия в результате разделения MAXphase Ti_3AlC_2 на слои Ti_3C_2 .

Таким образом, данные ИК-спектроскопии показывают, что в образце 1 внутренняя структура тонких пластинок соответствует структуре блока Ti_3C_2 . Терминальные группы $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ представлены преимущественно OH-группами с примесью кислорода и следами фторид-ионов. На поверхности в результате адсорбции из воздуха или при частичном окислении углерода $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ в небольшом количестве появляются карбонатно-карбоксилатные группы и молекулы адсорбированной воды. Слабое поглощение при 409 см^{-1} относят к квазиаморфной структуре TiO_{2-x} (Ti_2O_3) [18, 21]. Такая наноструктура TiO_{2-x} может формироваться на поверхности $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ в результате контакта с воздухом. Колебания Ti–O, характеризующие кристаллические фазы TiO_2 (рутил, анатаз), в ИК-спектре отсутствуют.

В спектре образца 2 (рис. 3, б) частоты колебаний, относящихся к $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ и $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$, повторяют колебания в порошке. Некоторое отличие в частоте может быть связано с уменьшением объема и возрастанием площади поверхности тонких пленок-частиц, также может присутствовать влияние на спектры иной координации T-групп по периметру пленок [15]. Проявляется дополнительное колебание при 601 см^{-1} , относящееся к $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$. Увеличение содержания фторид-ионов в 2D-частицах может быть вызвано воздействием фторида лития при разделении слоев для получения тонких пленок.

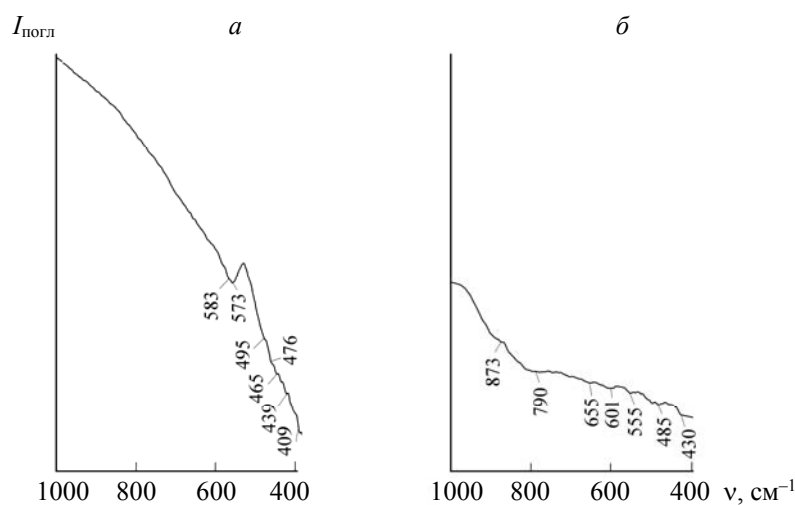


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$: а — порошка, образец 1, б — 2D-частиц, образец 2

Слабые линии в спектре могут быть обусловлены также колебаниями связей Ti–O в TiO_2 (790 см^{-1} , рутил) и TiO_2 (873 см^{-1} , анатаз) [18]. ИК-спектроскопия подтверждает частичное окисление поверхности МХене при контакте с воздухом, которое выражено в большей степени в случае перевода МХене в коллоидное состояние, когда значительно возрастает площадь поверхности. Окисление эффективно может происходить в коллоидном растворе при его хранении на воздухе.

КР-спектроскопия. На рис. 4 представлены КР-спектры порошкообразного $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (образец 1) и 2D-частиц $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (образец 2), результаты анализа приведены в табл. 2.

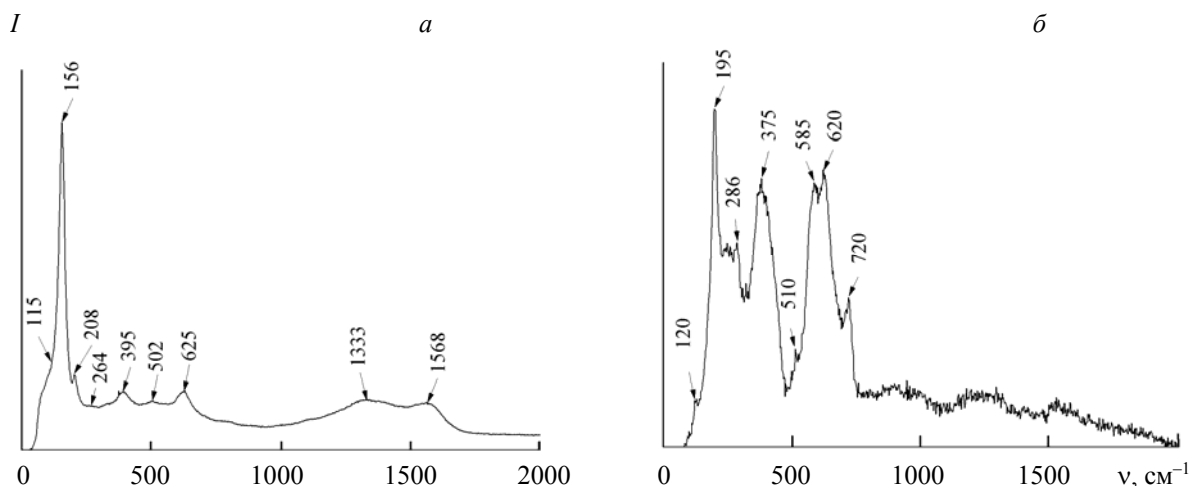


Рис. 4. КР-спектры $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$: а — порошка, образец 1, б — 2D-частиц, образец 2

Т а б л и ц а 2. Результаты анализа КР-спектра порошка $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	Продукт	Колебание, симметрия	Отнесение	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$
115 пл.	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	$\omega_1 (E_g)$	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2 + \text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$	107, 128
156 макс.		$\omega_1 (E_g)$	Ti_3C_2	158
208		$\omega_2 (A_{1g})$	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2, \text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}(\text{OH})$	208
264 оч.сл.		$\omega_5 (E_g)$	$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$	278
395		$\omega_5 (E_g)$	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}(\text{OH})$	396
502 оч.сл.		$\omega_{26} (A_{1g})$	$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$	514
625		$\omega_4 (E_g)$	$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2, \text{Ti}_3\text{C}_2$	622, 621
1333	углерод	пик D	$sp^2\text{-C}$	1330—1370
			$sp^3\text{-C}$	1332
1568		пик G	$sp^2\text{-C}$	1510—1600

Из представленных данных следует, что положение большинства пиков в спектре образца 1 соответствует теоретическому спектру $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [11, 12], а также согласуется с экспериментальными спектрами [15]. Проявляются в основном линии, относящиеся к колебаниям атомов в плоскости слоев, что вполне ожидаемо с учетом строения образца. Наибольшую интенсивность имеет пик, характеризующий колебания атомов углерода и титана в плоскости слоев основного блока Ti_3C_2 : $\omega_1(E_g) = 156\text{ см}^{-1}$. Можно предположить наличие колебаний, характерных для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ с терминальными группами O^{2-} и F^- , которые появляются после обработки Ti_3AlC_2 в HF [11—15], однако явно не выражены.

Небольшое отличие экспериментальных величин от теоретических может быть вызвано несовершенством реальной структуры $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, ее отличием от модельных представлений. Согласно [11—14], в области 400 см^{-1} отсутствуют активные в КР-спектрах колебания в структурах $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$, $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$. Однако в экспериментальных спектрах МХене практически всегда в этой области присутствует широкий пик [11, 16, 22]. Его появление объясняют одновременным наличием в одном блоке Ti_3C_2 различных по природе терминальных групп, закрепленных на одном атоме титана или на сосед-

них атомах. Модели структур $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$, различающихся координацией атомов кислорода на атомах титана, а также структуры $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ с гетерогенными заместителями (О и ОН) приведены в [11, 12].

Из данных КР-спектроскопии следует, что в образце из поверхностных групп преобладают конфигурации $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}(\text{OH})$. Не исключено наличие в качестве примеси и однотипных терминальных групп $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$, $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$. Колебания примесных фаз TiO_x в КР-спектре не выявлены. Они могут быть не разрешены на фоне более интенсивных пиков основной фазы.

В спектре присутствуют два широких пика D и G , характерных для sp^2 -углерода. Сопоставимая высота пиков указывает на неупорядоченность в структуре углерода. Это может быть аморфный углерод, присутствующий в качестве примеси и не включенный в кристаллическую решетку Ti_3C_2T_x [23]. Пик при 1333 см^{-1} может отражать и состояние sp^3 -C (1332 см^{-1} в алмазе) [23].

Результаты анализа КР-спектра 2D-частиц Ti_3C_2T_x (образец 2) в области колебаний, характерных для Ti_3C_2T_x , приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Результаты анализа КР-спектра 2D-частиц Ti_3C_2T_x

$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	Колебание, симметрия	Отнесение	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$
120* оч.сл.	$\omega_1 (E_g)$	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$	128
190	$\omega_2 (E_g)$	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$	190
286	$\omega_6 (A_{1g})$	$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}(\text{OH})$	278
365	$\omega_5 (E_g)$	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}(\text{OH})$	347, 373
510	$\omega_6 (A_{1g})$	$\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})$	514
582	$\omega_6 (A_{1g})$	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$	586
616	$\omega_4 (E_g)$	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$	612
720	$\omega_3 (A_{1g})$	$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$	730

* Поглощение при 120 см^{-1} может быть отнесено к плазмонному резонансу [15].

Отличие КР-спектра 2D-частиц Ti_3C_2T_x (образец 2) от спектра порошка Ti_3C_2T_x (образец 1) состоит в появлении интенсивного пика при 190 см^{-1} , наиболее характерного для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ и отражающего колебания атомов Ti, C, F в плоскости слоев, а также полосы при 616 см^{-1} колебания атомов углерода в $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$ [11]. Эти результаты согласуются с данными ИК-спектроскопии, которые также показывают увеличение концентрации фторид-ионов в образце 2. Фторид-ионы, так же как ионы кислорода и гидроксильные группы, могут быть заменены на другие функциональные группы для придания особых свойств поверхности MXene [22, 24]. Слабое проявление (плечо) пика при 158 см^{-1} является атрибутом колебания атомов углерода и титана в основном блоке Ti_3C_2 , что можно объяснить малой толщиной 2D-частиц Ti_3C_2T_x . Наличие окисленных состояний титана (TiO_2) в ИК-спектрах не находит отражения в КР-спектре пленки, что может быть обусловлено их низкой концентрацией. Очень слабо проявляются и пики в области $1000\text{—}1600\text{ см}^{-1}$, относящиеся к несвязанному углероду.

Заключение. ИК-спектроскопия может быть успешно применена для характеристики особенностей структуры Ti_3C_2T_x (MXene). ИК-спектры позволяют более полно дифференцировать наличие разных терминальных групп в сравнении с КР-спектроскопией и выявить наличие TiO_x на поверхности. Сочетание методов ИК- и КР-спектроскопии дает полную картину структурных особенностей и поверхностного состояния слоистых материалов Ti_3C_2T_x (T — OH^- , O^{2-} , F^-). Изучение свойств и структуры материалов данного типа, имеющих кристаллическую структуру и находящихся в коллоидном состоянии в виде тонких пластинок, имеет фундаментальное значение для химии поверхности твердого тела. ИК-спектроскопия наряду с КР-спектроскопией может быть инструментом для мониторинга качества MXene в зависимости от параметров синтеза.

Работа выполнена в рамках совместного белорусско-словацкого проекта при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты № X20СЛКГ-004 и № APVVS-K-BY-RD-19-0011, НИР 2.1.04.02 ГПНИ “Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия”, 2021—2025 гг., а также программы исследований и инноваций Европейского союза “Горизонт 2020” (грант Марии Склодовской-Кюри № 777810)).

- [1] **L. Toth.** Transition Metal Carbides and Nitrides, New York–London, Academic Press (1971)
- [2] **Э. К. Стормс.** Тугоплавкие карбиды, Москва, Атомиздат (1970) 12—26
- [3] **H. J. Goldschmidt.** Interstitial Alloys, London, Butterworths (1967)
- [4] **M. W. Barsoum.** MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides, Wiley-VCH Germany (2013)
- [5] **M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum.** Adv. Mater., **23** (2011) 4248—4253, doi: 10.1002/adma.201102306
- [6] **M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum.** ACS Nano, **6** (2012) 1322—1331, doi: 10.1021/nn204153h
- [7] **X. Sang, Y. Xie, M.-W. Lin, M. Alhabeb, K. L. Van Aken, Y. Gogotsi, P. R. Kent, K. Xiao, R. R. Unocic.** ACS Nano, **10** (2016) 9193—9200, doi: 10.1021/acsnano.6b05240
- [8] **Y. Yoon, T. A. Le, A. P. Tiwari, I. Kim, M. W. Barsoum, H. Lee.** Nanoscale, **10** (2018) 22429—22438, doi: 10.1039/C8NR06854B
- [9] **B. Anasori, M. R. Lukatskaya, Y. Gogotsi.** Nat. Rev. Mater., **2**, N 2 (2017) 1—17, doi: 10.1038/natrevmats.2016.98
- [10] **F. Shahzad, M. Alhabeb, C. B. Hatter, B. Anasori, S. Man Hong, C. M. Koo, Y. Gogotsi.** Science, **353**, N 6304 (2016) 1137—1140, doi: 10.1126/science.aag2421
- [11] **T. Hu, J. Wang, H. Zhang, Z. Li, M. Hu, X. Wang.** Phys. Chem. Chem. Phys., **17** (2015) 9997—10003, doi: 10.1039/C4CP05666C
- [12] **M. Hu, T. Hu, Z. Li, Y. Yang, R. Cheng, J. Yang, C. Cui, X. Wang.** ACS Nano, **12** (2018) 3578—3586, doi: 10.1021/acsnano.8b00676
- [13] **T. Hu, M. Hu, B. Gao, W. Li, X. Wang.** J. Phys. Chem. C, **122** (2018) 18501—18509, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b04427
- [14] **M. Hu, Z. Li, T. Hu, S. Zhu, C. Zhang, X. Wang.** ACS Nano, **10** (2016) 11344—11350, doi: 10.1021/acsnano.6b06597
- [15] **A. Sarycheva, Y. Gogotsi.** Chem. Mater., **32** (2020) 3480—3488, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c00359
- [16] **V. Presser, M. Naguib, L. Chaput, A. Togo, G. Hug, M. W. Barsoum.** J. Raman Spectrosc., **43**, N 1 (2012) 168—172, doi: 10.1002/jrs.3036
- [17] **C. J. Zhang, S. Pinilla, N. McEvoy, C. P. Cullen, B. Anasori, E. Long, S. H. Park, A. Seral-Ascaso, A. Shmeliov, D. Krishnan, C. Morant.** Chem. Mater., **29**, N 11 (2017) 4848—4856, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00745
- [18] **G. Busca, G. Ramis, J. M. G. Amores, V. S. Escribano, P. Piaggio.** J. Chem. Soc. Faraday Trans., **90**, N 20 (1994) 3181—3190, doi: 10.1039/FT9949003181
- [19] **Е. А. Оводок, М. И. Ивановская, С. К. Позняк, И. И. Азарко, М. Мичусик, А. Н. Анискевич.** Свиридовские чтения: сб. ст., **17** (2021) 47—64
- [20] **D. B. Lioi, G. Neher, J. E. Heckler, T. Back, F. Mehmood, D. Nepal, R. Pachter, R. Vaia, W. J. Kennedy.** ACS Appl. Nano Mater., **2** (2019) 6087—6091, doi: 10.1021/acsanm.9b01194
- [21] **В. Ф. Сурганов, А. М. Мозалев, Н. И. Татаренко, В. А. Ласточкина.** Журн. прикл. спектр., **65** (1998) 200—204 [V. F. Surganov, A. M. Mozalev, N. I. Tatarenko, V. A. Lastochkina. J. Appl. Spectr., **65** (1998) 206—210], doi: 10.1007/BF02680470
- [22] **B. Scheibe, K. Tadyszak, M. Jarek, N. Michalak, M. Kempinski, M. Lewandowski, B. Peplińska, K. Chybczyńska.** Appl. Surf. Sci., **479** (2019) 216—224, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.055
- [23] **A. C. Ferrari, J. Robertson.** Phys. Rev. B, **61**, N 20 (2000) 14095—14107, doi: 10.1103/PhysRevB.61.14095
- [24] **M. Hu, T. Hu, Z. Li, Y. Yang, R. Cheng, J. Yang, C. Cui, X. Wang.** ACS Nano, **12** (2018) 3578—3586, doi: 10.1021/acsnano.8b00676