

УДК 544.171.44

<https://doi.org/10.17721/1812-5409.2020/4.12>

Крищук Т. В.¹, м.н.с.,
Кордубан О.М.¹, к.ф.-м.н., с.н.с.,
Огенко В.М.¹, д.х.н., проф.,
Медведський М.М.², к.ф.-м.н., с.н.с.,

T. Kryshchuk¹, Jr. Res. Sci.,
O. Korduban¹, PhD.,
V. Ogenko¹, Dr. Sci.
M. Medvedskij², PhD.,

Дослідження методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії процесу синтезу TiC при відпалі TiH₂/TiO₂/C у вакуумі

Investigation by X-ray photoelectron spectroscopy of the process of TiC synthesis during annealing of TiH₂/TiO₂/C in vacuum

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, 03142, м. Київ, просп. Академіка Палладіна, 32/34,

¹V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 03142, Kyiv, Academic Palladin Avenue, 32/34,

²Головна астрономічна обсерваторія НАН України, 03143, м. Київ, просп. Академіка Заболотного, 27.

²Main astronomical observatory of National Academy of Sciences of Ukraine, 03143, Kyiv, 27 Akademika Zabolotnoho Str.

e-mail: tarkry@ukr.net, akord.ignc@gmail.com

e-mail: tarkry@ukr.net, akord.ignc@gmail.com

Vladimir.Ogenko@gmail.com

Vladimir.Ogenko@gmail.com

mmmedvedsky@gmail.com

mmmedvedsky@gmail.com

Карбіди перехідних металів малої розмірності (MXenes) є перспективними матеріалами для розробки фотокаталізаторів і є високоєфективними сокаталізаторами для промислового TiO₂ (P25). Так, в наноконкомпозиті Ti₃C₂@TiO₂, отриманому нашаруванням нанопластинок Ti₃C₂, зростає здатність до розділення носіїв заряду внаслідок високої електропровідності TiC_{1-x}. Перспективною є задача формування наноконкомпозиту TiC_{1-x}@TiO_{2-x} прямим синтезом із n-TiO₂, що дозволяє збільшити якість контакту між оболонкою та ядром наноконкомпозиту і скоротити число проміжних етапів синтезу. Крім того вискодисперсний TiC має високі значення твердості, температури плавлення, модуль пружності та зсуву і має перспективу використання у матеріалознавстві при плазмовому формуванні покриттів. У роботі синтезовано TiC на поверхні TiO₂ (оболонки модифікованого мікропорошку TiH₂/TiO₂/C) при відновлювальному відпалі у вакуумі з використанням TiH₂ як джерела атомарного водню. Після серії відпалів при 535°C - 600°C отримано Ti2p- Cls- та O1s- спектри поверхневих атомів. Методом РФС встановлено основні етапи синтезу TiC у реакції перетворення TiO₂/C. Запропоновано використання TiH₂ як джерела атомарного водню у наносистемах типу «ядро/оболонка» для проведення локального синтезу на поверхні нанооб'єктів в умовах вакууму або інертної атмосфери.

Ключові слова: рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, карбід титану, TiC, TiO₂, нанопорошки.

Small dimensional transition metal carbides (MXenes) are promising materials for the development of photocatalysts and are highly efficient cocatalysts for industrial TiO₂ (P25). Thus, in the Ti₃C₂@TiO₂ nanocomposite obtained by layering Ti₃C₂ nanoplates, the ability to separate charge carriers increases due to the high electrical conductivity of TiC_{1-x}. The task of forming the TiC_{1-x}@TiO_{2-x} nanocomposite by direct synthesis with n-TiO₂ is promising, which allows to increase the quality of contact between the shell and the nanocomposite core and to reduce the number of intermediate stages of synthesis. In addition, highly dispersed TiC has high values of hardness, melting point, modulus of elasticity and shear and has the prospect of use in materials science in plasma spraying coatings. In work TiC was synthesized on the surface of TiO₂ - the shell of the modified micropowder TiH₂/TiO₂/C during reductive annealing in vacuum using TiH₂ as a source of atomic hydrogen. After a series of annealing at 535°C - 600°C, the Ti2p- Cls- and O1s- spectra of surface atoms were obtained. The main stages of TiC synthesis in the TiO₂/C conversion reaction were established by the XPS method. The use of TiH₂ as a source of atomic hydrogen in nanosystems of the «core/shell» type is proposed for local synthesis on the surface of nanoobjects in a vacuum or inert atmosphere.

KeyWords: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, titanium carbide, TiC, TiO₂, nanopowders.

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

Вступ

Карбіди перехідних металів малої розмірності (MXenes-технологія) є перспективними матеріалами для розробки фотокаталізаторів [1 – 3]. Матеріалом, що найбільше досліджується, є Ti_3C_2-OH , який проявляє надвисоку каталітичну активність у реакції виділення водню під дією сонячного світла [3 – 6]. Карбід титана (Ti_3C_2) MXene має такі ж показники в реакції фотокаталітичного відновлення CO_2 , як платина, і є високоєфективним сокаталізатором для промислового TiO_2 (P25). Так, у наноккомпозиті $Ti_3C_2-OH@TiO_2$ зростає здатність до розділення носіїв заряду внаслідок високої електропровідності Ti_3C_2 , а нанопластинки Ti_3C_2-OH утворюють лужне нанометрове покриття на поверхні $n-TiO_2$ і формують центри адсорбції та активації CO_2 [7 – 8].

Перспективною є задача формування наноккомпозиту $TiC_{1-x}@TiO_{2-x}$ прямим синтезом з $n-TiO_2$, що дозволяє збільшення контакту між оболонкою та ядром наноккомпозиту і зменшення кількості проміжних етапів синтезу. Крім того, високодисперсний TiC має високі значення твердості, температури плавлення, модуль пружності та зсуву і має перспективу використання у матеріалознавстві при плазмовому формуванні покриттів [9 – 11].

Експериментальна частина

Досліджено процес відпалу у вакуумі модифікованого вуглецем гідриду титану TiH_2/C і можливість синтезу у процесі відпалу поверхневого шару TiC_{1-x} на TiO_2 .

Використовувався промисловий гідрид титану з розміром фракції 100 мкм. Поверхня TiH_2 була модифікована вуглецем контактом мікропорошку з розчином масла VM-6 у гексані з вмістом 10^{-2} мг/мл. Зразки TiH_2/C у вигляді суспензії з гексаном було нанесено на дві мідні підкладки з розмірами (10 x 10) мм. Після випаровування розчинника утворювався тонкий шар TiH_2/C . Наявність окремого зразка для відпалів $600^\circ C$ дозволила зберегти динаміку змін поверхні у цьому діапазоні. Перед дослідженням зразки витримувались за температури $250^\circ C$ протягом 30 хв у вакуумі для активації міграційних процесів вуглецю та видалення частини адсорбованої води. Зразки TiH_2/C послідовно відпалено у вакуумній камері спектрометра: зразок 1 - у діапазоні ($535 - 570^\circ C$), зразок 2 - за $600^\circ C$. Час наступного відпалу визначався результатами рентгенівської фотоелектронної

спектроскопії (РФС) для попереднього відпалу. Так, зразок 1 відпалювався за температури $535^\circ C$ двічі з часом відпалу по 50 хв та за $570^\circ C$ з часом відпалу 100 хв. Другий зразок відпалювався тричі по 20 хв при $600^\circ C$. Після кожного відпалу отримувались $Ti2p - Cls$ - та $O1s$ - спектри поверхні зразків. Глибина аналізу РФС становила $\sim 3 - 5$ нм. Вакуум в аналітичній камері спектрометра складав $1 \cdot 10^{-7}$ Па, початковий вакуум у камері для обробки зразків був $1 \cdot 10^{-6}$ Па та при відпалах внаслідок виділення водню змінювався до $4 \cdot 10^{-3}$ Па.

Мікро- і наночастки TiH_2 мають оболонку з TiO_2 та ядро з TiH_2 [12] і після модифікації вуглецем – це система $TiH_2/TiO_2/C$. Мета експерименту полягала в ініціації під дією атомарного водню відновлювальних процесів (2) для заміни на поверхні $TiH_2/TiO_2/C$ зв'язків $Ti-O$ на $Ti-C$ при відпалі у вакуумі



Зміни зарядових станів $Ti2p - Cls$ - та $O1s$ - рівнів атомів на поверхні зразків після відпалів досліджувались методом РФС на спектрометрі з енергоаналізатором RHOIBOS-100/SPECS згідно методики [13]. Спектри отримано з використанням рентгенівського джерела з магнієвим анодом ($EMgK_a = 1253,6$ еВ, $P = 200$ Вт). Спектри $Ti2p$ - рівнів було розкладено на зв'язані між собою для врахування спин - орбітального розщеплення пари компонент $2p_{3/2}/2p_{1/2}$ з параметрами $\Delta E = 5,76$ еВ; $I_1/I_2 = 0,5$ з повною шириною на половині висоти (ПШПВ) 1,42 еВ. Спектри $O1s$ - рівня були розкладені на окремі компоненти з ПШПВ 1,1 еВ. Варіювалась інтенсивність компонент та їхня енергія зв'язку. Ширина компонент і співвідношення внесків гаусс - лоренцевого розподілів у процесі розкладання спектрів фіксувались. Розкладання проводилось методом Гаусса - Ньютона в режимі зв'язаних параметрів. Інтегральна інтенсивність компонент визначалась після вирахування фону методом Ширлі [14]. Отримані таким чином інтегральні інтенсивності компонент пропорційні вмісту в зразках нееквівалентних зарядових станів титану, вуглецю та кисню. Глибина аналізу РФС становить $\sim 3 - 5$ нм.

На рис. 1 – 5 представлено розкладені на компоненти $Ti2p - Cls$ - та $O1s$ - спектри поверхні модифікованого $TiH_2/TiO_2/C$ за різних температур

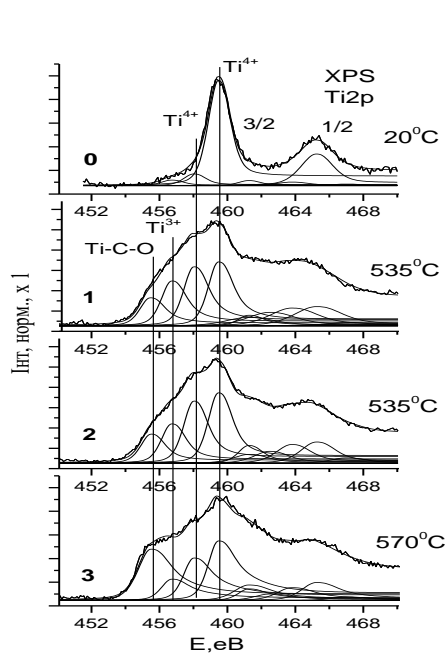


Рис. 1. Розкладені на компоненти Ti2p- спектри TiH₂/TiO₂/C. (0 - вихідний зразок 20°C, 1- 535°C, 50 хв, 2- 535°C 50 хв, 3- 570°C 100 хв).

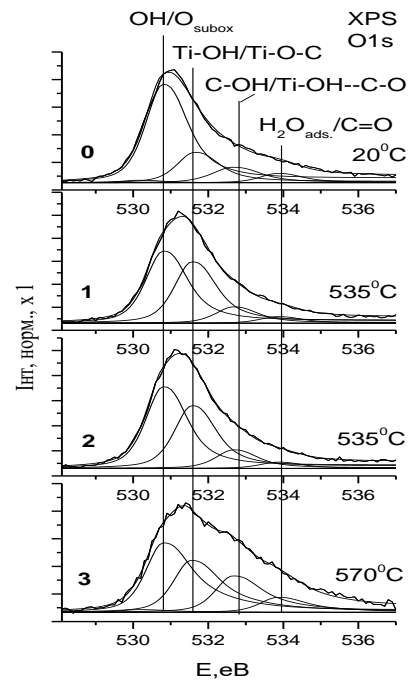


Рис. 2. Розкладені на компоненти O1s – спектри TiH₂/TiO₂/C.

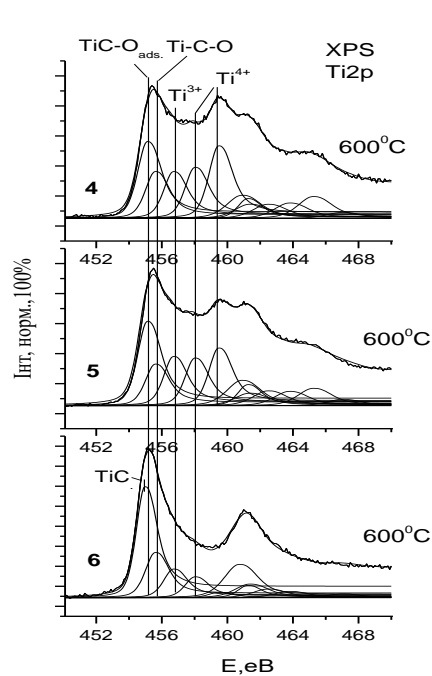


Рис. 3. Розкладені на компоненти Ti2p- спектри TiH₂/TiO₂/C. (4- 600°C 20 хв, 5- 600°C 20 хв, 6- 600°C 20 хв).

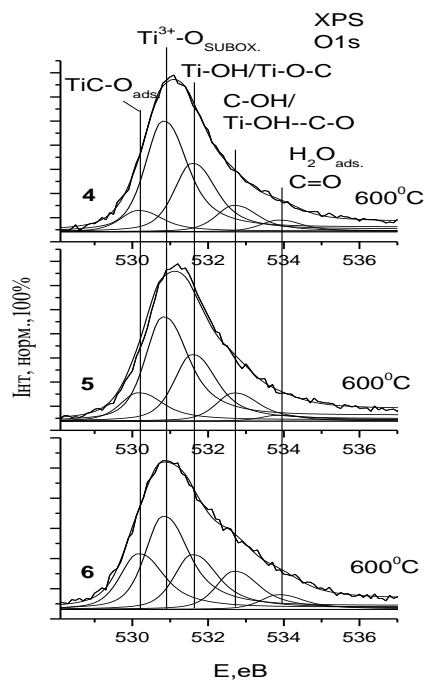


Рис. 4. Розкладені на компоненти O1s- спектри TiH₂/TiO₂/C.

відпалу. У таблицях 1 - 3 представлено відносні вклади компонент спектрів.

На поверхні мікрогранул $TiH_2/TiO_2/C$ у всьому діапазоні відпалів (рис. 1, 3) титан присутній як Ti^{4+} -стани TiO_2 ($E_{зв}Ti2p_{3/2} = 458,0$ еВ), Ti^{4+} -стани гідроксидів титану ($E_{зв}Ti2p_{3/2} = 459,5$ еВ та $461,2$ еВ), Ti^{3+} -стани субоксиду TiO_{2-x} ($E_{зв}Ti2p_{3/2} = 456,7$ еВ) [14 – 16, 20]. Карбід титану представлений Ti^{2+} -станами зв'язків $C-Ti-C$ у TiC ($E_{зв}Ti2p_{3/2} = 455,0$ еВ) [2, 17, 18], у $TiC-O_{ads}$ з термінальним киснем на поверхні ($E_{зв}Ti2p_{3/2} = 455,1$ еВ [8, 19]), в окисленому $TiC-OH$ ($C-Ti-O$) ($E_{зв}Ti2p_{3/2} = 455,5$ еВ) [20, 21] (рис. 1 – 3, табл. 1).

Кисень на поверхні мікрогранул $TiH_2/TiO_2/C$ (рис. 2, 4) присутній як адсорбований на $TiC-O_{ads}$ ($E_{зв}O1s = 530,1$ еВ) [2, 19, 22], як кисень $Ti^{3+}-O$ субоксидної ґратки ($E_{зв}O1s = 530,8$ еВ) [23], в зв'язках $Ti-OH$, $Ti-O-C$ ($E_{зв}O1s = 531,6$ еВ) [2, 19, 20, 22, 26, 27], $C-OH$, $Ti-OH-C-O$, ($E_{зв}O1s = 532,7$ еВ) [20, 24, 26, 28], H_2O_{ads} //поліефіри ($E_{зв}O1s = 533,9$ еВ) [2, 20, 22, 29] (рис. 2 – 4, табл. 2).

Вуглець на поверхні $TiH_2/TiO_2/C$ (рис. 5) має кілька нееквівалентних станів: у TiC ($E_{зв}C1s = 282,0$ еВ), в окисленому $Ti-C-O$ та $TiC-O_{ads}$ ($E_{зв}C1s = 282,4$ еВ), у зв'язках $C-C/CH_x$ ($E_{зв}C1s = 284,5$ еВ) [19, 24], $Ti-C-O$ ($E_{зв}C1s = 285,5$ еВ) [27], $C-O/C-OH$ ($E_{зв}C1s = 286,3$ еВ) [7, 19, 22, 24 – 27] та $C=O$ /поліефіри ($E_{зв}C1s = 287,5$ еВ) [25, 29] (рис. 5, табл. 3).

Після відпалів при $600^\circ C$ на поверхні $TiH_2/TiO_2/C$ з'являються Ti^{2+} -стани карбіду титану TiC з $E_{зв}Ti2p_{3/2} = 455,1$ еВ [8] (рис. 3, (4-6)). Одночасно на $C1s$ -спектрах (рис. 5, (4-6)) з'являються сигнали в області $E_{зв}C1s = 282,0$ еВ та $282,4$ еВ, що вказує на появу фаз карбіду титану.

На спектрах та таблицях відносних вкладів компонент (рис. 1 - 5, табл. 1 - 4) видно динаміку змін зарядових станів титану, кисню та вуглецю в усьому діапазоні відпалу. Згідно $Ti2p_{3/2}$ - спектрам уже при $535^\circ C/1-2$ (рис. 1) в області $455,5$ еВ присутній вклад від окисленого $TiC-OH$ ($C-Ti^{2+}-O$). При $570^\circ C/3$ внесок від $TiC-OH$ у спектри швидко зростає за рахунок зменшення Ti^{3+} -станів TiO_{2-x} , а при $600^\circ C/4-6$ (рис. 3) уже з $TiC-OH$ формуються фази $TiC-O_{ads}$ ($455,1$ еВ) та TiC ($455,0$ еВ) (1,3; табл. 1). Поява внесків з $E_{зв}Ti2p_{3/2} = 455,0$ еВ та $455,1$ еВ вказує на формування фаз TiC [8, 17, 18].

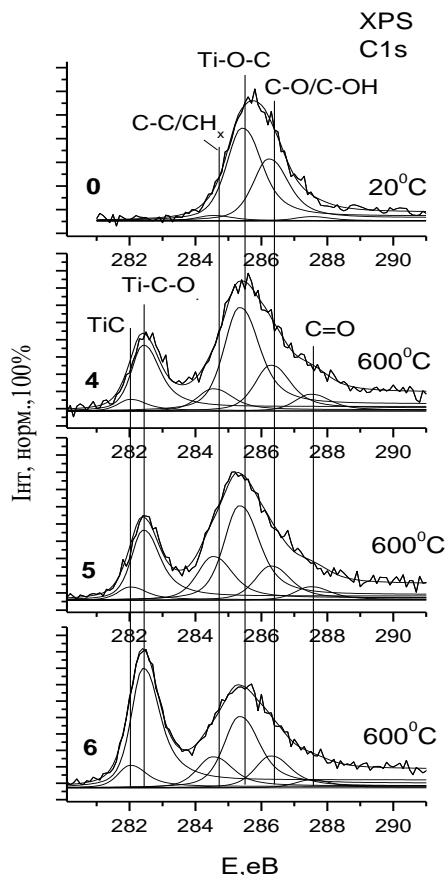


Рис. 5. Розкладені на компоненти $C1s$ - спектри $TiH_2/TiO_2/C$ (0 - вихідний зразок, $20^\circ C$, 4 - $600^\circ C$ 20 хв, 5 - $600^\circ C$ 20 хв, 6 - $600^\circ C$ 20 хв)

Згідно $O1s$ -спектрам при $535^\circ C - 600^\circ C$ (рис. 2, 4; табл. 2) у них домінує внесок від ґраткового кисню субоксидів TiO_{2-x} ($530,8$ еВ), який поступово зменшується і корелює при цьому зі зменшенням Ti^{3+} -станів субоксиду TiO_{2-x} (рис. 6, криві 9, 7). Після відпалу при $600^\circ C/4$ з'являється і при подальших відпалах зростає вклад у спектри в області $530,1$ еВ (рис. 4; табл. 2), який в [2, 19, 22] ідентифікується як адсорбований кисень на поверхні TiC . Зміни цього внеску з $E_{зв} = 530,1$ еВ у спектрах кисню корелюють зі змінами фази TiC (рис. 6, криві 4, 3). Компонента $O1s$ -спектрів з $E_{зв} = 532,7$ еВ присутня в усьому діапазоні відпалів та ідентифікується як зв'язок $C-OH/Ti-OH-C-O$. Цей внесок у $O1s$ -спектрах також корелює з вкладом у спектрах титану від зв'язку $C-Ti^{2+}-O$ (рис. 6, криві 1 - 2).

На C1s - спектрах (див. рис. 5, (4 - 6)) компонента з $E_{зв} = 282,4$ еВ від Ti-C-O/TiC-O_{ads} з незначним внеском є вже в діапазоні 535°C-570°C. При 600°C з'являється внесок з $E_{зв} = 282,0$ еВ, який відноситься до TiC [24]. Внески компонент з 282,4 еВ та 282,0 еВ (рис. 6, криві 5, 6) корелюють із внесками від TiC у спектрах титану (рис. 6, крива 3).

У табл. 4 приведено інтегральні інтенсивності Ti2p- та C1s - спектрів фаз зі зв'язком C-Ti-C (TiC та TiC-O_{ads}). З урахуванням [29-31], співвідношення атомів вуглецю до атомів титану в фазах TiC_x після всіх відпалів 600°C становить $x=1$, тобто в області $E_{зв}Ti2p_{3/2} = 455,0$ еВ та 455,1 еВ присутній сигнал, який вказує на формування TiC.

Таблиця 1

Результати розкладання на компоненти Ti2p – спектрів TiH₂/TiO₂/C при відпалах 1 - 6 та відношення інтегральних інтенсивностей фаз C-Ti-C/C-Ti-O

	Ti2p _{3/2}						I(%)C-Ti-C / I(%)C- Ti -O
	I(%)Ti-C, E _{зв} Ti 2p _{3/2} , eV		I(%)Ti-O, E _{зв} Ti 2p _{3/2} , eV				
	Ti ²⁺ -C TiC / 455.0 TiC--O/ 455.1	TiC-OH C-Ti ²⁺ -O 455.5/455.6	Ti ³⁺ -O 456.7	Ti ⁴⁺ -O 458.0	Ti ⁴⁺ -O 459.5	Ti ⁴⁺ -O 461.2	
Вихідний, 20°C	-	-	4.7	9.2	81.9	4.2	
2_535°C 50 хв	-	13.5	21.9	28.7	30.7	5.2	
3_535°C 50 хв	-	13.2	18.1	28.5	31.9	8.3	
4_570°C 50 хв	-	29.0	11.2	22.4	31.4	6.0	
5_600°C 20 хв	24.5	15.0	14.9	16.2	23.2	6.2	1.6
6_600°C 20 хв	27.9	13.8	16.4	15.9	19.2	6.8	2.0
7_600°C 20 хв	47.9	20.8	13.3	9.7	2.6	5.7	2.3

Таблиця 2

Результати розкладання на компоненти O1s – спектрів TiH₂/TiO₂/C при відпалах 1-6

	E _{зв} O1s, eV				
	TiC-O _{ads} 530.1	O-Ti ³⁺ 530.8	Ti-OH, Ti-C-O 531.6	C-OH Ti-OH-C-O 532.7	H ₂ O _{ads} // polyetheres 533.9
Вихідний, 20°C	-	63.6	19.1	11.4	5.9
2_535°C 50 хв	-	46.0	39.4	10.5	4.1
3_535°C 50 хв	-	48.2	37.2	11.0	3.6
4_570°C 50 хв	-	44.5	29.0	19.7	6.8
5_600°C 20 хв	8.92	46.5	28.7	11.03	4.86
6_600°C 20 хв	12.14	44.8	28.5	12.06	2.53
7_600°C 20 хв	21.53	36.2	21.6	14.96	5.73
Точність	±0.1				

Таблиця 3

Результати розкладання на компоненти C1s – спектрів TiH₂/TiO₂/C при відпалах 1-6

	E _{зв} C1s, eV					
	TiC 282. 0	Ti-C-O TiC- O _{ads} 282.4	C-C, CH _x 284.5	Ti-O-C 285.5	C-O C-OH 286.3	C=O полієфіри 287.5
Вихідний, 20°C	-	2.5	26.0	25.1	34.1	12.3
2_535°C 50 хв	-	2.3	28.4	24.1	31.6	13.6
3_535°C 50 хв	-	2.6	32.1	22.3	31.2	11.8
4_570°C 50 хв	-	5.7	23.9	35.0	22.7	12.7
5_600°C 20 хв	3.8	21.3	8.7	41.2	18.2	6.8
6_600°C 20 хв	4.2	22.4	17.3	37.3	13.5	5.3
7_600°C 20 хв	7.1	37.8	12.0	27.6	12.3	3.2
Точність	±0.1					

Таблиця 4

Інтегральна інтенсивність I Ti2p- та I C1s компонент спектрів для зв'язку С-Тi-С в TiC.

N відпалу		$E_{зв} Ti2p, eV$ 455.1-460.9 455.0-460.8 I Ti2p	$E_{зв} C1s$ 282.0/282.4 eV I C1s	I C1s/I Ti2p	Посилання
4	TiC, 600°C	81147	80053	0.99	Scofield [31] Penn [32]
5	TiC, 600°C	84132	86146	1.02	
6	TiC, 600°C	152657	154124	1.01	

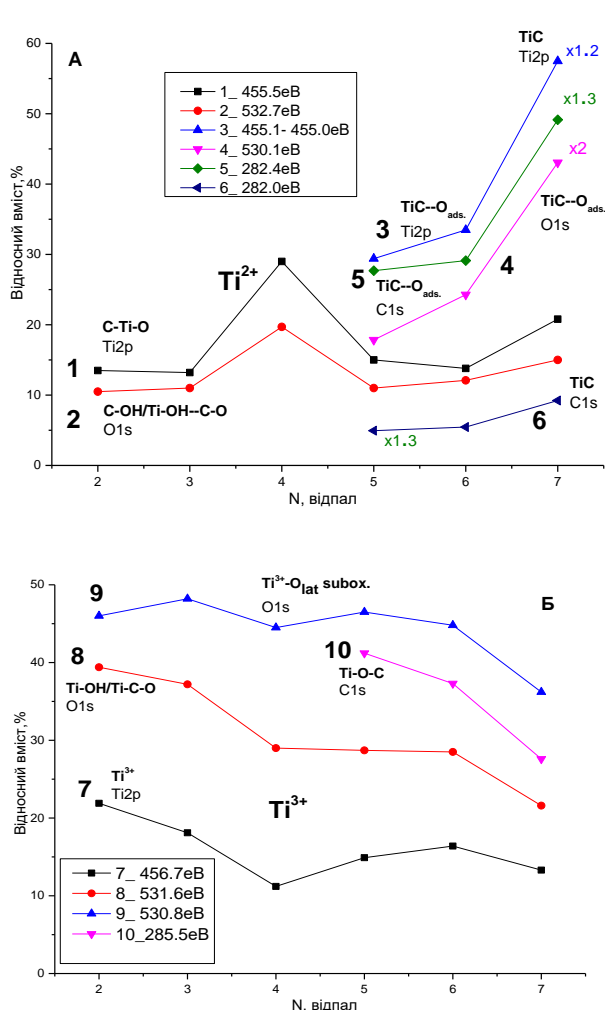


Рис. 6. Залежності відносних вкладів компонент Ti2p_{3/2}-, C1s- та O1s – спектрів, пов'язаних С-Тi-О та С-Тi-С зв'язками при відпалах TiH₂/TiO₂/C у вакуумі.

З рис. 6 можна зробити кілька висновків. Видно, що криві 1 (С-Тi²⁺-О) та 2 (С-ОН/Тi-ОН—СО) пов'язані між собою та відображають існування фази з Тi²⁺ станами. Криві 7 (Тi³⁺) та 8 (Тi-ОН/С-ОН)/10(Тi-О-С) теж пов'язані між собою та відображають існування фази з Тi³⁺ станами. Видно, що обидві фазові стани змінюються у протилежних напрямках, причому зв'язки з Тi³⁺-станами поступово замінюються

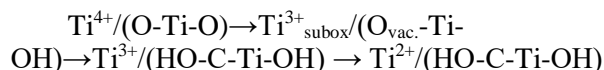
зв'язками з Тi²⁺-станами (відпал 2: Тi³⁺(22%)/Тi²⁺(14%); відпал 7: Тi³⁺(13%)/Тi²⁺(21%), (рис. 6, табл.1)).

Тобто формування окисленого TiC (С-Тi-О)/(крива 1), який містить у собі -СОН, -СОН_{ads} та -ОН групи (крива 2) відбувається за рахунок Тi³⁺ станів (крива 7), які утворились з нестехіометричного оксиду TiO_{2-x} (O_{vac} -Тi³⁺-ОН) заповненням кисневих вакансій -СОН групами (крива 8) і формуванням зв'язку Тi-СОН і зв'язку Тi-О-СН_x (крива 10). Функціональні групи С-ОН згідно [25] присутні на поверхні при 600°C і зменшуються тільки при подальшому нагріванні.

Враховуючи, що потік атомарного водню, згідно реакції 2, безперервно генерує нові кисневі вакансії O_{vac}-Тi-О в оксидній матриці, які заповнюються -СОН, -СОН_{ads} групами, а також СН_x-групами (Тi-О-СН_x), поступово змінюється координаційне оточення титану з кисневого на вуглецеве, і після досягнення критичного рівня Тi-С/Тi-О відбувається зміна Тi³⁺ → Тi²⁺ зарядового стану титану.

Слід зазначити, що внесок кисню від Тi²⁺-субоксиду (E_{зв}528,3 eV, [23]) в O1s- спектрах відсутній, що вказує на відсутність відновлення оксидної ґратки до Тi²⁺-станів TiO_{2-x} при синтезі TiC. Натомість присутні внески у спектри кисню компоненти з E_{зв} = 530,8 eV, пов'язаної з ґратковим киснем Тi³⁺- субоксиду [23] (крива 9), які корелюють з Тi³⁺-станами (крива 7).

У цілому неперервний перехід Тi³⁺ → Тi²⁺ можна описати схемою:



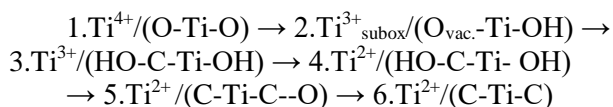
Зв'язок С-Тi²⁺-О може відображати неперервний розчин TiO-TiC, який під дією відновлювальних процесів зміщується у напрямку С-Тi-С.

Зі спектрів титану (рис. 3 (4 - 6), табл. 1) видно початок формування при відпалах 600°C нової фази з E_{зв}Ti2p_{3/2}=455.1 eV, яка пов'язується з TiC, на поверхні якого присутній

адсорбований атом кисню O_{ads} -Ti-C. На рис. 6 цій фазі відповідають перші дві точки кривої 3 (TiC— O_{ads}). З кривою 3 корелюють крива 4 (кисень у TiC- O_{ads}) і крива 5 (вуглець у TiC- O_{ads}). При відпалах $600^{\circ}C$ у спектрах зникають внески від OH-груп, що викликано реакцією $OH+H=H_2O$ із випаровуванням води.

Одночасно з фазою O_{ads} -Ti-C при відпалі $600^{\circ}C/6$ починає формуватись фаза TiC. На спектрах титану спостерігається тільки зсув енергії зв'язку компоненти у напрямку $455,1 \rightarrow 455,0$ eV (рис. 6, крива 3; $E_{зв} = 455,0$ eV зафіксовано тільки після останнього відпалу). А на спектрах вуглецю при відпалах $600^{\circ}C/4-6$ фаза TiC можна виділити. Це компонента з $E_{зв} = 282,0$ eV, яка пов'язується з TiC [24] (рис. 6, крива 6).

Таким чином, при відпалі $TiH_2/TiO_2/C$ у вакуумі процес формування карбіду титану TiC з оксиду титану в цілому відбувається за схемою:



З ґратки нестехіометричного TiO_{2-x} з Ti^{3+} -станами через заповнення кисневих вакансій C-OH/ CH_x групами формується останній прекурсор синтезу карбіду титану. При цьому етап відновлення оксидного шару до $Ti^{2+}/(O-Ti-O)$ є відсутнім.

Проведення процесу відпалу системи $TiH_2/TiO_2/C$ в вакуумі через активізацію відновлювальних процесів дозволяє отримувати інформацію про зарядові стани поверхні, що динамічно змінюються, з локальної зони синтезу товщиною 3 – 5 нм.

Отримані дані можуть бути використані при відновлювальних синтезах TiC з оксиду титану. Наприклад, методом електричного вибуху провідників (ЕВП) авторам не вдалося синтезувати помітну кількість TiC_{1-x} . Використання методу ЕВП для безпосереднього синтезу карбіду титану вибухом Ti/C - проволочки в атмосфері CH_4 є неефективним внаслідок різної кінетики реакції синтезу TiC та

реакції продуктів вибуху з газовим середовищем у вибуховій камері. Це також підтверджується результатами роботи [11] - згідно представленим даним РФС видно (за величиною відношення сигнал/шум вихідного незгладженого $Ti2p$ -спектру), що синтезовано не більше кількох відсотків фази TiC.

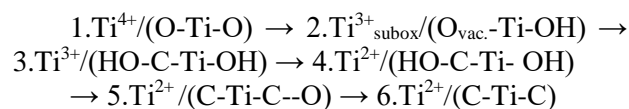
Перевагою методу ЕВП є можливість формування високодефектних наночастинок (наприклад, TiO_{2-x}/C) із високим вмістом на поверхні Ti^{2+} -, Ti^{3+} - станів (>50% у перші десятки секунд після вибуху) які за отриманими даними можуть виступати як прекурсор $O-Ti^{3+}-C-OH$ та $C-Ti^{2+}-OH$ при подальшому синтезі $n-TiC$ та $n-TiC_{1-x}@TiO_{2-x}$ у H_2/CH_4 плазмі за технологією, запропонованою в [32].

Висновки

Використання TiH_2 як джерела атомарного водню в системі «ядро / оболонка» може бути використано для проведення локального синтезу на поверхні нанооб'єктів в умовах вакууму або інертної атмосфери.

Синтез TiC в умовах відновлювального відпалу системи $TiH_2/TiO_2/C$ у вакуумі починається при $600^{\circ}C$, що значно нижче, ніж при класичних синтезах TiC.

Основні етапи формування TiC в умовах відновлювального відпалу:



З ґратки субоксиду з Ti^{3+} -станами через заповнення кисневих вакансій C-OH/ CH_x групами формується останній прекурсор синтезу карбіду титану.

Відновлення оксидного шару до $Ti^{2+}/(O-Ti-O)$ при формуванні TiC відсутнє.

Запропоновано схему синтезу $n-TiC$, $n-TiC$ -покривів та композитів $n-TiC_{1-x}@TiO_{2-x}$ із використанням ЕВП та відновлювальної H_2/CH_4 плазми.

Список використаних джерел

1. Novel Architecture Titanium Carbide (Ti_3C_2Tx) MXene Cocatalysts toward Photocatalytic Hydrogen Production: A Mini-Review / [V. H. Nguyen, B. S. Nguyen, C. Hu та ін.]. // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10. - № 4 – С. 602.

References

1. NGUYEN, V. H. & NGUYEN, B. S. & HU, C. et al. (2020) *Novel Architecture Titanium Carbide (Ti_3C_2Tx) MXene Cocatalysts toward Photocatalytic Hydrogen Production: A Mini-Review Nanomaterials*. Vol. 10, No 4, p. 602.

2. One MAX phase, different MXenes: a guideline to understand the crucial role of etching conditions on Ti_3C_2Tx surface chemistry / [M. Benchakar, L. Loupias, C. Garnerotain.]. // *Applied Surface Science*. – 2020. – №530. – С. 147209.
3. One-step solution processing of Ag, Au and Pd@MXene hybrids for SERS/ [E. Satheeshkumar, T. Makaryan, A. Melikyanrain.]. // *Sci. Rep.* – 2016. – №6. – С.32049.
4. (111) TiO_{2-x}/Ti_3C_2 : synergy of active facets, interfacial charge transfer and Ti_{3+} doping for enhance photocatalytic activity / C.Peng, H. Wang, H. Yu, F. Peng. // *Mater. Res. Bull.*,. – 2017. – №89. – С. 16–25.
5. 2D-Layered Carbon/ TiO_2 Hybrids Derived from $Ti_3C_2Mxenes$ for Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light Irradiation / [W. Yuan, L. Cheng, Y. Zhang та ін.]. // *Adv. Mater. Interfaces.*. – 2017. – №4. – С. 1700577.
6. 2D visible-light-driven $TiO_2@Ti_3C_2/g-C_3N_4$ ternary heterostructure for high photocatalytic activity / [X. H. Ding, Y. C. Li, C. H. Li та ін.]. // *J. Mater. Sci.*. – 2019. – №54. – С. 9385–9396.
7. Boosting the Photocatalytic Activity of P25 for Carbon Dioxide Reduction using a Surface-Alkalinized Titanium Carbide MXene as Co-catalyst / [M. Ye, X. Wang, E. Liu та ін.]. // *ChemSusChem*. – 2018. – №11. – С. 1606–1611.
8. Titanium carbide and its core-shelled derivative $TiC@TiO_2$ as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells / [A. Ignaszak, C. Song, W. Zhu та ін.]. // *Electrochim. Acta.*. – 2012. – №69. – С. 397–405.
9. Bihari Nayak B. Spectroscopic evaluation of tungsten carbide-titanium carbide composite prepared by arc plasma melting / B. Bihari Nayak, T. Dash, S. Pradhan. // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2020. – №254. – С. 146993.
10. Применение нановолокнистого углерода для получения высокодисперсного карбида титана / [Ю. Л. Крутский, Е. А. Ложкина, Е. А. Максимовский та ін.]. // *Химическая технология*. – 2017. – №254. – С. 146993.
11. Synthesis of titanium carbide nanoparticles by wire explosion process and its application in carbon dioxide adsorption / [S. Ghosh, P. Ranjan, A. Kumaartain.]. // *J. Alloy. Copd.*. – 2019. – №794. – С. 645–653.
12. Surface Characterizations of TiH_2 Powders before and after Dehydrogenation / [Y. Zhang, C. Wang, Y. Liu та ін.]. // *Appl. Surf. Sci.*. – 2017. – №410. – С. 177–185.
2. BENCHAKAR, M. & LOUPIAS, L. & GARNEROTAIN, C. (2020) *One MAX phase, different MXenes: a guideline to understand the crucial role of etching conditions on Ti_3C_2Tx surface chemistry*. *Applied Surface Science*. No 530, p. 147209.
3. SATHEESHKUMAR, E. & MAKARYAN, T. & MELIKYAN, A. et al. (2016). *One-step solution processing of Ag, Au and Pd@MXene hybrids for SERS* *Sci. Rep.* No 6, p. 32049.
4. PENG, C. & WANG, H. & YU, H. & PENG F. (2017) *(111) TiO_{2-x}/Ti_3C_2 : synergy of active facets, interfacial charge transfer and Ti_{3+} doping for enhance photocatalytic activity* *Mater. Res. Bull.* No 89, p. 16–25.
5. YUAN, W. & CHENG, L. & ZHANG, Y. et al. (2017) *2D-Layered Carbon/ TiO_2 Hybrids Derived from $Ti_3C_2Mxenes$ for Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light Irradiation* *Adv. Mater. Interfaces*. No , p. 1700577.
6. DING, X. H. & LI, Y. C. & LI, C. H. (2019) *2D visible-light-driven $TiO_2@Ti_3C_2/g-C_3N_4$ ternary heterostructure for high photocatalytic activity* *J. Mater. Sci.* No 54, p. 9385–9396.
7. YE, M. & WANG, X. & LIU, E. (2018) *Boosting the Photocatalytic Activity of P25 for Carbon Dioxide Reduction using a Surface-Alkalinized Titanium Carbide MXene as Co-catalyst* *ChemSusChem*. No 11, p. 1606–1611.
8. IGNASZAK, A. & SONG, C. & ZHU, W. (2012) *Titanium carbide and its core-shelled derivative $TiC@TiO_2$ as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells* *Electrochim. Acta.* No 69, p. 397–405.
9. BIHARI NAYAK, B. & DASH, T. & PRADHAN, S. (2020) *Spectroscopic evaluation of tungsten carbide-titanium carbide composite prepared by arc plasma melting* *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. No 254, p. 146993.
10. KRUTSKYI, YU. L. & LOZHKINA, E. A. & MAKSYMIVSKYI E. A. et al. (2017) *Primenenie nanovoloknistogo ugleroda dlya polucheniya visokodispersnogo karbida titana* *Khimicheskaya tekhnologiya*. No 254. p. 146993.
11. GHOSH, S. & RANJAN, P. & KUMAAR, A. (2019) *Synthesis of titanium carbide nanoparticles by wire explosion process and its application in carbon dioxide adsorption* *J. Alloy. Copd.* No 794, p. 645–653.
12. Y. ZHANG, C. WANG, Y. LIU (2017) *Surface Characterizations of TiH_2 Powders before and after Dehydrogenation* *Appl. Surf. Sci.* No 410, p. 177–185.

13. XPS studies of the surface of nanocrystalline tungsten disulfide / [A. P. Shpak, A. M. Korduban, L. M. Kulikov та ін.]. // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2010. – №181. – С. 234–238.
14. *Briggs D. Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy* / D. Briggs, M. P. Seach. – New York: John Wiley & Sons, Chichester, 1983.
15. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* / C. D. Wagner, J. F. Moulder, L. E. Davis, W. M. Riggs. – New York: Perking-Elmer Corp, 1979. – 234 с.
16. *Нефедов В. II. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений* / В. И. Нефедов. – М.: Химия, 1984. – 256 с.
17. *Gong Y. High-speed deposition of titanium carbide coatings by laser-assisted metal–organic CVD* / Y. Gong, R. Tu, T. Goto. // *Mater. Res. Bull.* – 2013. – №48. – С. 2766–2770.
18. *Zhang L. A study on the oxidation and carbon diffusion of TiC in alumina-titanium carbide ceramics using XPS and Raman spectroscopy* / L. Zhang, R. V. Koka. // *Mater. Chem. Phys.* – 1998. – №57. – С. 23–32.
19. *Näslund L. X-ray Photoelectron Spectroscopy of Ti₃AlC₂, Ti₃C₂T_z, and TiC Provides Evidence for the Electrostatic Interaction between Laminated Layers in MAX-Phase Materials* / L. Näslund, P. Persson, J. Rosen. // *J. Phys. Chem.* – 2020. – №124. – С. 27732–27742.
20. *On tuning the cytotoxicity of Ti₃C₂ (MXene) flakes to cancerous and benign cells by post-delamination surface modifications* / [A. M. Jastrzębska, A. Szuplewska, A. Rozmysłowska-Wojciechowska та ін.]. // *2D Mater.* – 2020. – №7. – С. 025018.
21. *Sodium hydroxide and vacuum annealing modifications of the surface terminations of a Ti₃C₂ (MXene) epitaxial thin film* / [J. Halim, L. Persson, P. Eklund та ін.]. // *RSC Adv.* – 2018. – №8. – С. 36785–36790.
22. *Surface Termination Dependent Work Function and Electronic Properties of Ti₃C₂T_x Mxene* / [T. Schultz, N. C. Frey, K. Hantanasirisakul та ін.]. // *Chem. Mater.* – 2019. – №31. – С. 6590–6597.
23. *Kumar P. M. Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states* / P. M. Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry. // *Thin Solid Films.* – 2000. – №358. – С. 122–130.
24. *Biofunctionalized two-dimensional Ti₃C₂ MXenes for ultrasensitive detection of cancer biomarker* / [S. Kumar, Y. Lei, N. H. Alshareef та ін.].
13. SHPAK, A. P. & KORDUBAN, A. M. & KULIKOV, L. M. et al. (2010) *XPS studies of the surface of nanocrystalline tungsten disulfide* *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* No 181, p. 234–238.
14. BRIGGS, D. & SEACH M. P. (1983) *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy* New York: John Wiley & Sons, Chichester.
15. WAGNER, C. D. & MOULDER, J. F. & DAVIS, L. E. & RIGGS, W. M. (1979) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* New York: Perking-Elmer Corp.
16. NEFEDOV V. I. (1984) *Rentgenoelektronnaya spektroskopiya khimicheskikh soedinenii* Moskva: Khimiya.
17. GONG Y. & TU, R. & GOTO, T. (2013) *High-speed deposition of titanium carbide coatings by laser-assisted metal–organic CVD* *Mater. Res. Bull.* №48, p. 2766–2770.
18. ZHANG, L. & KOKA, R. V. (1998) *A study on the oxidation and carbon diffusion of TiC in alumina-titanium carbide ceramics using XPS and Raman spectroscopy* *Mater. Chem. Phys.* No 57, p. 23–32.
19. NÄSLUND L. & PERSSON, P. & ROSEN, J. (2020) *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Ti₃AlC₂, Ti₃C₂T_z, and TiC Provides Evidence for the Electrostatic Interaction between Laminated Layers in MAX-Phase Materials* *J. Phys. Chem.* No 124, p. 27732–27742.
20. JASTRZĘBSKA, A. M. & SZUPLEWSKA, A. & ROZMYŚŁOWSKA-WOJCIECHOWSKA, A. et al. (2020) *On tuning the cytotoxicity of Ti₃C₂ (MXene) flakes to cancerous and benign cells by post-delamination surface modifications* *2D Mater.* No 7, p. 025018.
21. HALIM, J. & PERSSON, L. & EKLUND, P. (2018) *Sodium hydroxide and vacuum annealing modifications of the surface terminations of a Ti₃C₂ (MXene) epitaxial thin film* *RSC Adv.* No 8, p. 36785–36790.
22. SCHULTZ, T. & FREY, N. C. & HANTANASIRISAKUL, K. et al. (2019) *Surface Termination Dependent Work Function and Electronic Properties of Ti₃C₂T_x Mxene* *Chem. Mater.* No 31, p. 6590–6597.
23. KUMAR, P. M. & BADRINARAYANAN, S. & SASTRY, M. (2000) *Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states* *Thin Solid Films.* No 358, p. 122–130.
24. KUMAR, S. & LEI, Y. & ALSHAREEF, N. H. et al (2018) *Biofunctionalized two-dimensional Ti₃C₂ MXenes for ultrasensitive detection of cancer biomarker*

// Biosens. Bioelectron. – 2018. – №121. – С. 243–249.

25. Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution in Situ X-ray-Based Spectroscopies / A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton. // J. Phys. Chem. C. – 2011. – №115. – С. 17009–17019.

26. The nature of hydrogen in x-ray photoelectron spectroscopy: General patterns from hydroxides to hydrogen bonding / [S. J. Kerber, J. J. Bruckner, K. Wozniak та ін.]. // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1996. – №14.

27. Zhang J. Highly-dispersed Boron-doped Graphene Nanosheets Loaded with TiO₂ Nanoparticles for Enhancing CO₂ Photoreduction / M. Xing, F. Shen, B. Qiu, J. Zhan. // Scientific Reports. – 2014. – №4. – С. 6341.

28. Holey Reduced Graphene Oxide Nanosheets for High Performance Room Temperature Gas Sensing D / [H. Wang, Y. Hu, J. J. Zhao та ін.]. // J. Mater. Chem. A. – 2014. – №2. – С. 17415–17420.

29. A high pressure X-ray photoelectron spectroscopy experimental method for characterization of solid-liquid interfaces demonstrated with a Li-ion battery system / [J. Maibach, C. Xu, S. K. Eriksson та ін.]. // Rev. Sci. Instrum. – 2015. – №86. – С. 044101.

30. Scofield J. H. Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV / Scofield. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1976. – №8. – С. 129–137.

31. Penn D. R. Quantitative chemical analysis by ESCA / Penn. // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. – 1976. – №9. – С. 29–40.

32. Формування плазмових нанодисперсних покриттів на основі електровибухових нанопорошків оксиду вольфраму / О. М. Кордубан, Т. В. Кришук, В. В. Трачевський, М. М. Медведський. // Металлофиз. новейшие технол. – 2020. – №1.

Biosens. Bioelectron. No 121, p. 243–249.

25. GANGULY, A. & SHARMA, S. & PAPA-KON- STANTINO, P. & HAMILTON J. (2011) *Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution in Situ X-ray-Based Spectroscopies* J. Phys. Chem. C. No 115, p. 17009–17019.

26. KERBER, S. J. & BRUCKNER, J. J. & WOZNIAK, K. et al (1996) *The nature of hydrogen in x-ray photoelectron spectroscopy: General patterns from hydroxides to hydrogen bonding* J. Vac. Sci. Technol. A. No 14.

27. XING, M. & SHEN, F. & QIU, B. & ZHAN, J. (2014) *Highly-dispersed Boron-doped Graphene Nanosheets Loaded with TiO₂ Nanoparticles for Enhancing CO₂ Photoreduction* Scientific Reports. No 4, p. 6341.

28. WANG, H. & HU, Y. & ZHAO, J. J. et al (2014) *Holey Reduced Graphene Oxide Nanosheets for High Performance Room Temperature Gas Sensing D* J. Mater. Chem. A. No 2, p. 17415–17420.

29. MAIBACH, J. & XU, C. & ERIKSSON, S. K. (2015) *A high pressure X-ray photoelectron spectroscopy experimental method for characterization of solid-liquid interfaces demonstrated with a Li-ion battery system* Rev. Sci. Instrum. No 86, p. 044101.

30. SCOFIELD J. H. (1976) *Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV / Scofield*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. No 8, p. 129–137.

31. PENN D. R. (1976) *Quantitative chemical analysis by ESCA* J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. No 9, p. 29–40.

32. KORDUBAN, O. & KRYSHCHUK, T. & TRACHEVSKIJ, V. & MEDVEDSKIJ, M. (2020) *Formuvannya plazmovikh nanodispersnikh pokrittiv na osnovi elektrovibukhovikh nanoporoshkiv oksidu volframu* Metallofiz. Novejshe tekhnol. No 1.

Надійшла до редколегії 22.10.20