

АННОТАЦИЯ

**диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по образовательной программе «8D07102 — Химическая инженерия»
Жұмаділ Қайырғали Мұратұлы
«Разработка технологии синтеза алюминированных карбидов титана
как основного прекурсора для получения 2D материала MXene»**

Общее описание работы

Диссертационная работа посвящена разработке и оптимизации технологии синтеза алюминированных карбидов титана МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , используемых в качестве прекурсоров для получения двумерных материалов семейства MXene — $Ti_3C_2T_x$ и Ti_2CT_x . В работе исследованы закономерности формирования целевых МАХ-фаз в зависимости от состава исходных прекурсоров, температуры, времени синтеза, избытка алюминия, формы загрузки реакционной смеси и условий защиты от окисления. Определены условия селективного выщелачивания алюминия для получения MXene, изучены физико-химические и электрохимические характеристики синтезированных материалов, а также проведена оценка себестоимости синтеза МАХ-фаз с использованием локальных прекурсоров. Полученные результаты направлены на создание более доступного и технологически обоснованного подхода к синтезу МАХ-фаз и MXene-материалов.

Актуальность работы

МАХ-фазы представляют собой слоистые карбиды и нитриды переходных металлов с общей формулой $M_{n+1}AX_n$ и служат основными прекурсорами для получения двумерных материалов семейства MXene. MXene, в свою очередь, относятся к перспективному классу функциональных материалов, представляющих интерес для электрохимических накопителей энергии, сенсорных систем, катализа, электромагнитного экранирования и других областей применения. Наибольший интерес среди них представляют титановые MXene, такие как $Ti_3C_2T_x$ и Ti_2CT_x , благодаря сочетанию высокой электропроводности, гидрофильности, развитой поверхности и способности к обратимой интеркаляции ионов. Однако одним из факторов, ограничивающих более широкое практическое использование MXene, остаётся высокая стоимость их получения. По данным литературы, стоимость 1 г MXene составляет около 12,2 долл. США, причём до 34 % себестоимости приходится на стоимость прекурсоров, используемых на стадии синтеза МАХ-фазы. Поэтому разработка доступных и технологически обоснованных подходов к синтезу МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , в том числе с использованием локального казахстанского сырья, является актуальной задачей.

Целью данной работы является оптимизация метода синтеза МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC для получения продуктов с высокой фазовой чистотой.

Задачи исследования:

1. Подбор смесей прекурсоров для синтеза МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC ;

2. Оптимизация параметров синтеза МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , включая температуру, время выдержки, форму загрузки реакционной смеси, содержание алюминия и частичное замещение Al на Sn;
3. Определение условий селективного выщелачивания алюминия из синтезированных МАХ-фаз для получения МХене $Ti_3C_2T_x$ и Ti_2CT_x ;
4. Физико-химическая характеристика полученных МХене-материалов и исследование их электрохимических свойств;
5. Масштабирование процесса синтеза МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC и оценка себестоимости их получения;
6. Разработка технологической схемы синтеза МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC .

Методы исследования

Для решения поставленных задач использован комплекс современных физико-химических методов анализа, включающий порошковую рентгеновскую дифракцию с уточнением структуры методом Ритвельда, сканирующую электронную микроскопию с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом, лазерный анализ распределения частиц по размерам, циклическую вольтамперометрию.

Объекты исследования

МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , а также полученные на их основе МХене-материалы $Ti_3C_2T_x$ и Ti_2CT_x .

Предмет исследования

Влияние состава исходных прекурсоров и параметров синтеза на фазовый состав, чистоту и выход МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , а также условия селективного выщелачивания алюминия для получения МХене $Ti_3C_2T_x$ и Ti_2CT_x .

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Оптимальными параметрами синтеза фазы Ti_3AlC_2 являются: смесь прекурсоров $TiC-Ti-Al$, прессование реакционной смеси в таблетки, температура синтеза $1350\text{ }^{\circ}C$, время выдержки образца в печи 2 ч, наличие защитного покрытия Al_2O_3 и 60 %-ный избыток алюминия, при которых фазовая чистота продукта достигает 91,2 %.
2. Оптимальными параметрами синтеза фазы Ti_2AlC являются: смесь прекурсоров $Ti-C-Al_4C_3$, загрузка реакционной смеси в виде порошка, температура $1350\text{ }^{\circ}C$ и время выдержки 2 ч, при которых фазовая чистота продукта достигает 71,3 %.
3. МХене $Ti_3C_2T_x$, полученный из синтезированной фазы Ti_3AlC_2 , в 6 М растворе NaOH при скорости развертки 5 мВ/с демонстрирует кулоновскую эффективность 99,8 % в течение 1000 циклов.

Основные результаты исследования

- Путём поэтапной оптимизации параметров синтеза показано, что максимальное содержание фазы Ti_3AlC_2 достигается при температуре $1350\text{ }^{\circ}C$ и выдержке 2 ч. Установлено, что прессование реакционной

смеси в таблетки, нанесение защитного покрытия Al_2O_3 и введение 60 %-ного избытка алюминия позволяют повысить содержание Ti_3AlC_2 до 91,2 %. Повышение температуры выше 1350 °С приводит к снижению содержания Ti_3AlC_2 и увеличению доли TiC .

- Для фазы Ti_2AlC установлено, что оптимальные условия синтеза реализуются в системе $\text{Ti}-\text{C}-\text{Al}_4\text{C}_3$ при температуре 1350 °С и выдержке 2 ч. При загрузке реакционной смеси в виде порошка содержание целевой фазы достигает 71,3 %. Показано, что дополнительное введение избытка алюминия в данной системе нецелесообразно, поскольку используемый Al_4C_3 обладает большей устойчивостью к окислению и возгонке по сравнению с металлическим алюминием.
- Исследовано влияние частичного замещения алюминия оловом на формирование МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC . Установлено, что введение Sn не приводит к повышению выхода целевых фаз и сопровождается образованием побочных соединений.
- Определены условия селективного выщелачивания алюминия из синтезированных МАХ-фаз для получения МХене $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ и Ti_2CT_x . Показано, что наиболее эффективным травильным агентом является система $\text{LiF} + \text{HCl}$, обеспечивающая получение устойчивых суспензий и свободностоящих плёнок МХене. При этих условиях концентрация суспензии $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x(\text{syn})$ достигает 14 мг/мл, а $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{syn})$ — 8 мг/мл.
- Электрохимические испытания показали, что синтезированные МХене обладают характеристиками, сопоставимыми с коммерческими аналогами. Для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x(\text{syn})$ удельная ёмкость составляет 25,8–34 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (для $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x(\text{com})$ — 22,6–33 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$), а для $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{syn})$ — 41–46 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (для $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{com})$ — 37–44,2 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$), что подтверждает перспективность полученных материалов для применения в электрохимических накопителях энергии.
- Проведено масштабирование процесса синтеза МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC в диапазоне 1–100 г. Показано, что при увеличении массы загрузки выход целевых фаз несколько снижается: для Ti_3AlC_2 — с 91,2 до 84,8 %, для Ti_2AlC — с 71,3 до 67,8 %, что связано с ограничениями теплообмена и диффузии в более крупных загрузках.
- Проведённая оценка себестоимости лабораторного синтеза показала, что стоимость получения 1 г Ti_3AlC_2 из казахстанского сырья составляет 0,22 долл. США, а Ti_2AlC — 0,38 долл. США, что ниже стоимости коммерческих аналогов, использованных для сопоставления. Это свидетельствует о возможности снижения затрат на синтез МАХ-фаз при использовании локальных прекурсоров.

Обоснование новизны и важности полученных результатов

Научная новизна заключается в установлении взаимосвязи между технологическими параметрами (составом прекурсоров, температурой, содержанием алюминия, атмосферой синтеза и способами защиты

реакционной смеси) и формированием МАХ-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC . Впервые показано, какие из этих факторов являются ключевыми для обеспечения высокой фазовой чистоты и выхода продукта при адаптации методики синтеза к лабораторным условиям. Разработаны и экспериментально обоснованы рациональные режимы синтеза из казахстанского сырья, позволяющие получить Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC с выходом до 91,2 % и 71,3 % соответственно. Определены оптимальные условия селективного травления ($LiF + HCl$, 35 °C, 24 ч), обеспечивающие получение МХене $Ti_3C_2T_x$ и Ti_2CT_x с высокой концентрацией суспензий, однородной структурой и стабильными электрохимическими характеристиками.

Практическая значимость

Результаты работы имеют прикладное значение для создания лабораторной и промышленной технологии синтеза МАХ-фаз с использованием доступных прекурсоров. Разработанная методика позволяет получить материалы с высоким выходом и чистотой при низкой себестоимости, что открывает возможность организации малотоннажного производства МХене-предшественников в Казахстане. Полученные МХене могут быть использованы как активные материалы для электродов суперконденсаторов, литий-ионных аккумуляторов и сенсорных систем.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам (проекты)

Диссертационная работа выполнена в рамках проекта государственного грантового финансирования AP14871554 «Оптимизация инновационного метода синтеза алюминированных карбидов титана как основного материала для получения 2D Мхене материалов (Ti_3C_2 , Ti_2C) и BR27198753 «Введение культуры утилизации батарей в Казахстане и разработка технологий извлечения ценных компонентов из отработанных Li-ионных аккумуляторов, включая «зеленые» технологии».

Результаты работы внедрены в научно-исследовательскую деятельность ТОО «Институт аккумуляторов», где подтверждена применимость синтезированного материала Ti_3AlC_2 для получения МХене с электрохимическими свойствами, не уступающими коммерческим аналогам.

Личный вклад автора заключается в непосредственном выполнении синтеза исследуемых МАХ-фаз и МХене-материалов, подготовке и проведении экспериментов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, а также в анализе полученных результатов и формулировке основных научных положений, выносимых на защиту. Все ключевые результаты диссертационной работы получены лично автором при его непосредственном участии.

Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации.

- 1) Zhumadil K.M., Kan T. V., Malik S.D., Skakov M.K., Miniyazov A.Z., Mukhamedova N.M., Zhanbolatova G.K., Malchik F.I. Multilevel optimization of Ti_2AlC synthesis process using precursors of Kazakhstan origin // NNC RK Bulletin. - 2025. - Is. 2. - P. 88–95— Концептуализация,

исследование, написание (первоначальная рукопись).

- 2) Zhigalenok Y., Abdimomyn S., Zhumadil K., Lepikhin M., Starodubtseva A., Kiyatova M., Shpigel N., Malchik F. A practical guide for separator selection, characterization, and electrochemical evaluation for supercapacitor application // Applied Physics Reviews. - 2024. - Vol. 11, Is. 3. – Концептуализация, исследование, формальный анализ.
- 3) Malchik F., Maldybayev K., Kan T., Kokhmetova S., Chae M.S., Kurbatov A., Galeyeva A., Kaupbay O., Nimkar A., Bergman G., Levi N., Zhang H., Jin Q., Lin Z., Shpigel N., Mandler D. Boosting the capacity of MXene electrodes in neutral aqueous electrolytes // Cell Reports Physical Science. - 2023. - Vol. 4, Is. 7. - P. 101507. – Концептуализация, исследование, формальный анализ.
- 4) Malik S., Zhumadil K., Avchukir K., Skakov M., Miniyazov A., Mukhamedova N., Zhanbolatova G., Malchik F. Enhancing electrochemical performance of LaNi₅ anodes using MXene as a multifunctional additive for Ni-MH batteries // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2025. – Vol. 996. – P. 119409 – Концептуализация, исследование, формальный анализ.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 105 страницах и включает введение, 3 основных раздела, заключение, список литературы (126 наименований), 3 приложения 19 таблиц и 42 рисунка.