

АНДАТПА

"8D07102 — Химиялық инженерия " білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алуға арналған диссертация

Жұмаділ Қайырғали Мұратұлы

"2D MXene материалының негізгі прекурсоры, алюминийлендірілген титан карбидтерін синтездеу технологиясын әзірлеу"

Жұмыстың жалпы сипаттамасы.

Диссертациялық жұмыс Ti_3AlC_2 және Ti_2AlC МАХ-фазаларының алюминийленген титан карбидтерін синтездеу технологиясын әзірлеуге және оңтайландыруға арналған. Бұл қосылыстар екіөлшемді МХене материалдары — $Ti_3C_2T_x$ және Ti_2CT_x алу үшін прекурсор ретінде қолданылады. Жұмыста бастапқы прекурсорлардың құрамы, температура, синтез уақыты, алюминийдің артық мөлшері, реакциялық қоспаны жүктеу формасы және тотығудан қорғау жағдайларына байланысты мақсатты МАХ-фазалардың түзілу заңдылықтары зерттелді. МХене алу үшін алюминийді селективті шаймалау шарттары анықталды, синтезделген материалдардың физика-химиялық және электрохимиялық сипаттамалары зерттелді, сондай-ақ жергілікті прекурсорларды пайдалану арқылы МАХ-фазалардың өзіндік құны бағаланды. Алынған нәтижелер МАХ-фазалар мен МХене материалдарын синтездеудің неғұрлым қолжетімді әрі технологиялық негізделген тәсілін жасауға бағытталған.

Зерттеудің өзектілігі.

МАХ-фазалар — $M_{n+1}AX_n$ жалпы формуласына ие қабатты карбидтер мен нитридтер және МХене тұқымдас екіөлшемді материалдарды алудың негізгі прекурсорлары болып табылады. МХене өз кезегінде электрохимиялық энергия жинақтағыштарда, сенсорлық жүйелерде, катализмде, электромагниттік экрандауда және басқа да салаларда қолдануға перспективалы функционалдық материалдар класына жатады. Олардың ішінде жоғары электрөткізгіштігі, гидрофильділігі, дамыған беткі ауданы және иондардың қайтымды интеркаляциясына қабілеттілігіне байланысты $Ti_3C_2T_x$ және Ti_2CT_x сияқты титандық МХене ерекше қызығушылық тудырады. Алайда МХене материалдарын кеңінен қолдануды шектейтін негізгі факторлардың бірі — олардың жоғары құны. Әдеби деректер бойынша, МХене-нің 1 г құны шамамен 12,2 АҚШ долларын құрайды, оның ішінде 34 %-ға дейінгі бөлігі МАХ-фазаларды синтездеу кезеңінде қолданылатын прекурсорлардың құнына тиесілі. Сондықтан Ti_3AlC_2 және Ti_2AlC МАХ-фазаларын, соның ішінде Қазақстанның жергілікті шикізатын пайдалану арқылы синтездеудің қолжетімді әрі технологиялық негізделген тәсілдерін әзірлеу өзекті міндет болып табылады.

Зерттеудің мақсаты.

Ti_3AlC_2 және Ti_2AlC МАХ-фазаларын жоғары фазалық тазалықпен алу үшін синтез әдісін оңтайландыру.

Зерттеу міндеттері.

1. Ti_3AlC_2 және Ti_2AlC МАХ-фазаларын синтездеуге арналған прекурсорлар қоспаларын таңдау;
2. Температура, ұстап тұру уақыты, реакциялық қоспаны жүктеу формасы, алюминий мөлшері және Al-дың Sn-ға ішінара алмастырылуын қоса алғанда синтез параметрлерін оңтайландыру;
3. $Ti_3C_2T_x$ және Ti_2CT_x МХене алу үшін синтезделген МАХ-фазалардан алюминийді селективті шаймалау шарттарын анықтау;
4. Алынған МХене материалдарының физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу және олардың электрохимиялық қасиеттерін талдау;
5. Ti_3AlC_2 және Ti_2AlC МАХ-фазаларын синтездеу процесін масштабтау және олардың өзіндік құнын бағалау;
6. Ti_3AlC_2 және Ti_2AlC МАХ-фазаларын синтездеудің технологиялық сұлбасын әзірлеу.

Зерттеу әдістері.

Қойылған міндеттерді шешу үшін қазіргі заманғы физика-химиялық талдау әдістерінің кешені қолданылды: Ритвельд әдісімен құрылымды нақтылай отырып ұнтақтық рентгендік дифракция, энергиядисперсиялық рентгендік микроанализбен сканерлеуші электрондық микроскопия, бөлшектер өлшемдерінің таралуын лазерлік талдау, циклдік вольтамперометрия.

Зерттеу нысаны.

Ti_3AlC_2 және Ti_2AlC МАХ-фазалары, сондай-ақ олардың негізінде алынған $Ti_3C_2T_x$ және Ti_2CT_x МХене материалдары.

Зерттеу пәні.

Бастапқы прекурсорлар құрамы мен синтез параметрлерінің Ti_3AlC_2 және Ti_2AlC МАХ-фазаларының фазалық құрамына, тазалығына және шығымына әсері, сондай-ақ $Ti_3C_2T_x$ және Ti_2CT_x МХене алу үшін алюминийді селективті шаймалау шарттары.

Қорғауға шығарылатын қағидалар.

1. Ti_3AlC_2 фазасын синтездеудің оңтайлы параметрлері: $TiC-Ti-Al$ прекурсорлар қоспасы, реакциялық қоспаны таблетка түрінде престеу, синтез температурасы $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, ұстап тұру уақыты 2 сағ, Al_2O_3 қорғаныш жабынының болуы және алюминийдің 60 % артық мөлшері — бұл жағдайда фазалық тазалық 91,2 %-ға жетеді.
2. Ti_2AlC фазасын синтездеудің оңтайлы параметрлері: $Ti-C-Al_4C_3$ прекурсорлар жүйесі, қоспаны ұнтақ түрінде жүктеу, температура 1350°C және 2 сағ ұстап тұру — фазалық тазалық 71,3 %-ға жетеді.
3. Синтезделген Ti_3AlC_2 фазасынан алынған $Ti_3C_2T_x$ МХене 6 М NaOH ерітіндісінде 5 мВ/с сканерлеу жылдамдығында 1000 цикл бойы 99,8 % кулондық тиімділік көрсетеді.

Негізгі нәтижелер.

— Синтез параметрлерін кезең-кезеңімен оңтайландыру нәтижесінде Ti_3AlC_2 фазасының максималды мөлшері $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада және 2 сағ

ұстап тұру кезінде алынатыны анықталды. Қоспаны таблеткаға престеу, Al_2O_3 қорғаныш қабатын қолдану және алюминийдің 60 % артық мөлшерін енгізу Ti_3AlC_2 құрамын 91,2 %-ға дейін арттырады. Температураның 1350°C -тан жоғарылауы Ti_3AlC_2 мөлшерінің азаюына және TiC үлесінің артуына әкеледі.

– Ti_2AlC фазасы үшін оңтайлы жағдайлар $\text{Ti}-\text{C}-\text{Al}_4\text{C}_3$ жүйесінде 1350°C температурада және 2 сағ ұстап тұру кезінде жүзеге асатыны анықталды. Қоспаны ұнтақ күйінде жүктегенде мақсатты фазаның мөлшері 71,3 %-ға жетеді. Бұл жүйеде алюминийдің қосымша артық мөлшерін енгізу тиімсіз екені көрсетілді.

– Алюминийді қалайымен ішінара алмастырудың әсері зерттеліп, Sn енгізу мақсатты фазалардың шығымын арттырмайтыны және жанама қосылыстардың түзілуіне әкелетіні анықталды.

– MXene алу үшін алюминийді селективті шаймалау шарттары анықталды. Ең тиімді травильдеуші жүйе ретінде $\text{LiF} + \text{HCl}$ көрсетілді, ол тұрақты суспензиялар мен еркін пленкаларды алуға мүмкіндік береді.

– Электрохимиялық зерттеулер синтезделген MXene материалдарының қасиеттері коммерциялық аналогтармен салыстырмалы екенін көрсетті.

– MAX -фазаларды синтездеу процесі 1–100 г аралығында масштабталды. Жүктеме массасы артқан сайын фазалық шығымның аздап төмендейтіні байқалды.

– Зертханалық синтездің өзіндік құны есептеліп, 1 г Ti_3AlC_2 үшін 0,22 АҚШ доллары, ал Ti_2AlC үшін 0,38 АҚШ доллары екені анықталды.

Ғылыми жаңалығы мен маңыздылығы

Ғылыми жаңалығы технологиялық параметрлер (прекурсорлар құрамы, температура, алюминий мөлшері, синтез атмосферасы және реакциялық қоспаны қорғау тәсілдері) мен Ti_3AlC_2 және Ti_2AlC MAX -фазаларының түзілуі арасындағы өзара байланысын анықтауда жатыр. Алғаш рет осы факторлардың қайсысы синтез әдісін зертханалық жағдайларға бейімдеу кезінде өнімнің жоғары фазалық тазалығы мен шығымын қамтамасыз етуде шешуші рөл атқаратыны көрсетілді. Қазақстандық шикізатты пайдалану арқылы Ti_3AlC_2 және Ti_2AlC фазаларын тиісінше 91,2 % және 71,3 % дейінгі шығыммен алуға мүмкіндік беретін тиімді синтез режимдері әзірленіп, эксперименттік түрде негізделді. Сондай-ақ жоғары концентрациялы суспензиялармен, біртекті құрылыммен және тұрақты электрохимиялық сипаттамалармен $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ және Ti_2CT_x MXene алуды қамтамасыз ететін селективті травлеудің оңтайлы шарттары ($\text{LiF} + \text{HCl}$, 35°C , 24 сағ) анықталды.

Практикалық маңыздылығы

Жұмыс нәтижелері қолжетімді прекурсорларды пайдалана отырып MAX -фазаларды синтездеудің зертханалық және өнеркәсіптік технологиясын әзірлеу үшін қолданбалы мәнге ие. Ұсынылған әдістеме төмен өзіндік құн жағдайында жоғары шығым мен тазалықтағы материалдарды алуға мүмкіндік береді, бұл Қазақстанда MXene -прекурсорларын шағын тоннажды өндірісті ұйымдастыруға жол ашады. Алынған MXene материалдары суперконденсаторлар, литий-ионды аккумуляторлар және сенсорлық

жүйелердің электродтары үшін белсенді материал ретінде қолданылуы мүмкін.

Ғылымды дамыту бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі (жобалар)

Диссертациялық жұмыс AP14871554 «2D MXene материалдарын (Ti_3C_2 , Ti_2C) алу үшін негізгі материал ретінде алюминийленген титан карбидтерін синтездеудің инновациялық әдісін оңтайландыру» және BR27198753 «Пайдаланылған Li-ионды аккумуляторлардан "жасыл" технологияларды қолдана отырып құнды компоненттерді алу әдістерін әзірлеу және Қазақстандағы қолданылған батареяларды кәдеге жарату мәдениетін енгізу» атты мемлекеттік гранттық қаржыландыру жобалары аясында орындалды.

Жұмыс нәтижелері «Аккумуляторлар институты» ЖШС-нің ғылыми-зерттеу қызметіне енгізіліп, синтезделген Ti_3AlC_2 материалының коммерциялық аналогтардан кем түспейтін электрохимиялық қасиеттері бар MXene алу үшін жарамдылығы расталды.

Автордың жеке үлесі

Автор зерттелетін МАХ-фазалар мен MXene материалдарының синтезін тікелей орындады, эксперименттерді дайындап, жүргізді, алынған деректерді өңдеп, интерпретациялады, сондай-ақ нәтижелерді талдап, қорғауға ұсынылатын негізгі ғылыми қағидаларды тұжырымдады. Диссертациялық жұмыстың барлық негізгі нәтижелері автордың тікелей қатысуымен және жеке өзі тарапынан алынған.

Жарияланымдар. Диссертацияның негізгі нәтижелері бойынша 4 мақала жарияланды, оның ішінде 3-і импакт-факторы бар халықаралық журналдарда, 1-і ҚКЖК ұсынған журналда.

- 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– Тұжырымдамалау, зерттеу, жазу (бастапқы қолжазба).
- 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. – Тұжырымдамалау, зерттеу, формалдық талдау.
- 3) Malchik F., Maldybayev K., Kan T., Kokhmetova S., Chae M.S., Kurbatov A., Galeeva 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. – Тұжырымдамалау, зерттеу, формалдық талдау.
- 4) Malik S., Zhumadil K., Avchukir K., Skakov M., Miniyazov A., Mukhamedova N., Zhanbolatova G., Malchik F. Enhancing electrochemical performance of LaNi_5 anodes using MXene as a multifunctional additive for

Ni-MH batteries // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2025. – Vol. 996.
– P. 119409 – Тұжырымдамалау, зерттеу, формалдық талдау.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертация 105 беттен тұрады, кіріспеден, үш тараудан, қорытындыдан, 126 дереккөзден және 3 қосымшадан тұратын әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыста 42 сурет, 19 кесте бар.