

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-47-57>

УДК 54.18; 546.82; 546.05

## СИНТЕЗ, ПАРАМЕТРЫ И ПРИМЕНЕНИЕ $Ti_3C_2T_x$ /3D СТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ – МИНИ ОБЗОР

**Альжан Байменов<sup>1\*</sup>, Чингис Даулбаев<sup>1,2</sup>, Алия Сатаева<sup>1</sup>, Арманбек Нуршарип<sup>1</sup>, Жакпар Жандосов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Национальная лаборатория Астана, Назарбаев Университет, Астана, Казахстан*

<sup>2</sup> *Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан*

<sup>3</sup> *Институт проблем горения, Алматы, Казахстан*

\* E-mail для контактов: [alzhan.baimenov@nu.edu.kz](mailto:alzhan.baimenov@nu.edu.kz)

Двумерные (2D) карбиды/нитриды переходных металлов, называемые MXene, в частности  $Ti_3C_2T_x$ , и трехмерные (3D) структуры, такие как полимерные гидрогели или аэрогели, являются многообещающими системами, каждая сама по себе, с выгодными свойствами для применения в биомедицине, очистке воды, электронных устройствах и аккумуляторах. Сочетание MXene с гидро- или аэрогелями может дополнительно улучшить их индивидуальные свойства и придать новые характеристики. Это также может значительно улучшить химическую стабильность MXene, которая в настоящее время является одним из основных ограничивающих факторов для их широкого использования. В этой статье мы рассматриваем некоторые репрезентативные методы изготовления и свойства композитов  $Ti_3C_2T_x$  MXene/3D гидрогеля и аэрогеля, а также отдельные применения этих композитов для очистки воды.

**Ключевые слова:**  $Ti_3C_2T_x$ ; макропористый полимер; композитные материалы; очистка воды.

### ВВЕДЕНИЕ

Открытие графена в 2004 году [1] положило начало бурному росту исследований двумерных (2D) материалов в различных областях благодаря их необычным физическим, электронным, химическим, оптическим и другим свойствам. К настоящему времени помимо графена внедрены различные типы 2D-наноматериалов: дихалькогениды переходных металлов [2], графитовый нитрид углерода ( $g-C_3N_4$ ) [3], черный фосфор [4], гексагональный нитрид бора [5] и многие другие [6]. В 2011 году учеными из Дрексельского университета [7] было открыто новое семейство 2D-нитридов, карбидов и карбонитридов переходных металлов, получившее название MXene, что резко раздвинуло горизонты «плоского мира» и дало новый мощный толчок развитию исследовательской области. Структура MXene содержит несколько слоев (два и более) атомов переходного металла (M), плотно упакованных в двумерную гексагональную решетку, со слоем (или более) атомов X (углерода и/или азота), зажатых между ними [7, 8].

MXene получают путем химического травления слоев атомов «А» (элементы группы 12–16) из MAX фаз-прекурсоров с общей формулой  $M_{n+1}AX_n$  для получения сложенных друг на друга слоев  $M_{n+1}X_n$ , которые затем интеркалируются и разделяются на двумерные листы толщиной от одного до нескольких монослоев [9, 10]. В процессе травления слои  $M_{n+1}X_n$  взаимодействуют с окружающей средой и оканчиваются группами, содержащими –O и/или –F, поэтому общая формула MXene записывается как  $M_{n+1}X_nT_x$ , где T – концевые группы, а x – их дробь в формуле. На сегодняшний день наиболее изученным MXene является карбид титана  $Ti_3C_2T_x$  [11], который также является первым синтезированным MXene, получен-

ным травлением MAX фазы  $Ti_3AlC_2$  плавиковой кислотой [10, 12]. Исследования его физических и химических свойств привели к разработке MXene для хранения и сбора энергии, батарей, очистки воды, а также в других областях [13, 14]. На сегодняшний день экспериментально получено более тридцати видов MXene и более 100 предсказано теоретически. Кроме того, наличие поверхностных функциональных групп (–O/–OH/–F) позволяет комбинировать MXene с другими материалами для создания композитов на основе MXene, открывая путь для множества новых материалов и будущих применений в различных областях [15–17].

Благодаря двумерной слоистой структуре [18], высокой электропроводности, наличию поверхностных функциональных групп, высокой удельной поверхности в сочетании с гидрофильностью, за последнее десятилетие с момента открытия MXene наблюдался быстрый рост числа публикаций по их применению во многих существующих и новых областях исследований. Растущий интерес к MXene также привел к расширению исследований их физических и химических свойств [14, 19–21]. В некоторых работах (например, [22, 23]) указывается, что метод и параметры синтеза существенно влияют на химию поверхности и другие свойства MXene, которые, в свою очередь, влияют на свойства композитов на основе MXene. Поиск по ключевым словам « $Ti_3C_2T_x$ +аэрогель» и « $Ti_3C_2T_x$ +гидрогель» (на английском языке) дает ссылку на 316 исследовательских статей, опубликованных в журналах четырех основных издательств: Elsevier, Wiley, ACS и Nature с 2016 по 2022 год, с устойчивым ростом в последние годы, особенно в областях биомедицинских приложений, электромагнитного экранирования, суперконденсаторов и очистки воды (рисунок 1).

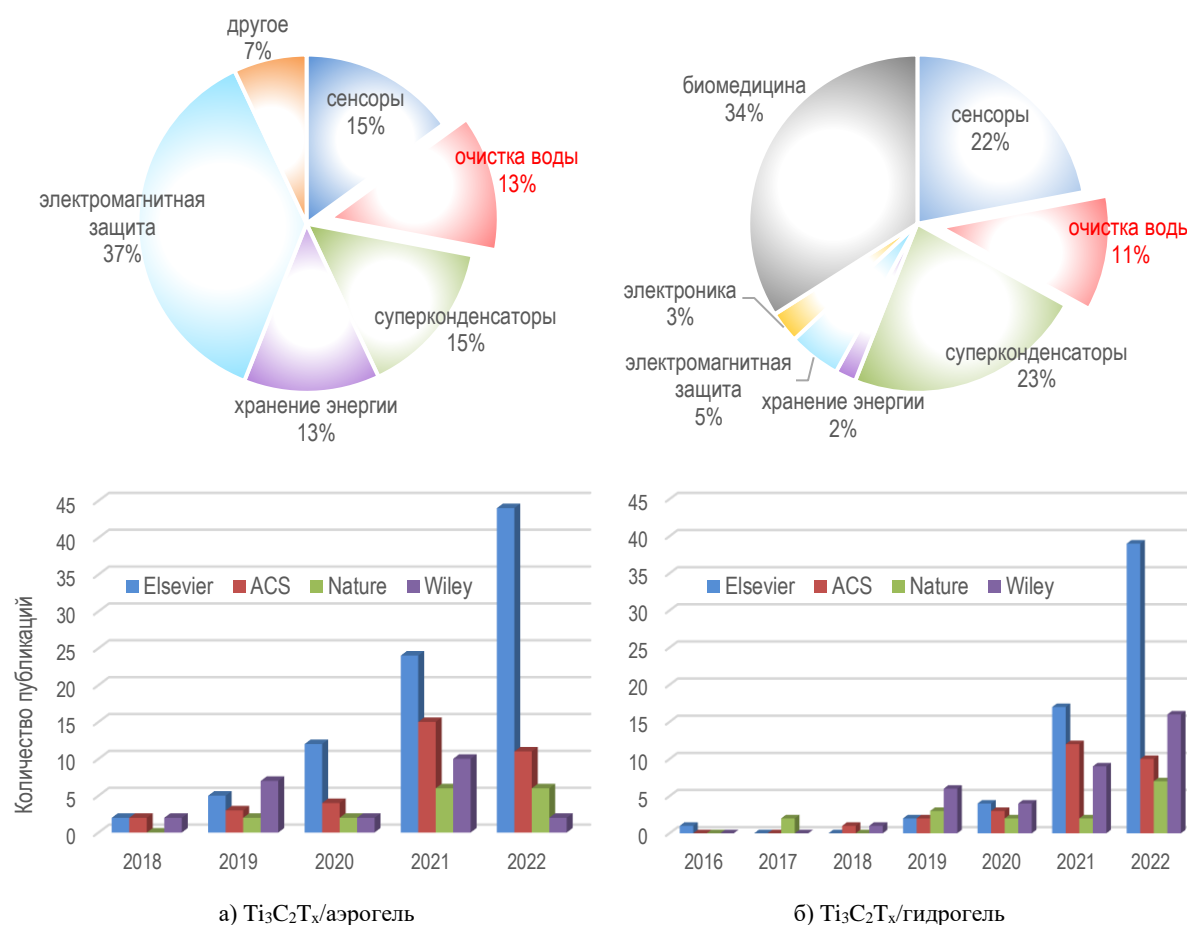


Рисунок 1. Процентное соотношение опубликованных работ по направлениям и годам

Из рисунка 1 следует, что основным направлением изучения свойств  $Ti_3C_2Tx$ /аэрогель композитов является электромагнитное экранирование (37%), сенсоры и суперконденсаторы (по 15%) и очистка воды (13%), в то время как  $Ti_3C_2Tx$ /гидрогели больше используются в биомедицине (34%), сенсорах и суперконденсаторах (22 и 23%).

Растущая тенденция публикационной активности свидетельствует о том, что MXene становятся все более популярными в различных областях науки. В данной статье рассматриваются избранные методы синтеза и изготовления  $Ti_3C_2Tx$  MXene и его трехмерных гидро- или аэрогелевых композитов, а также последние достижения в их применении в очистке воды. Краткий обзор данного исследования заключается во всестороннем изучении и оценке существующих способов получения  $Ti_3C_2Tx$  MXene и его трехмерных гидро- или аэрогелевых композитов. Предыдущие обзоры, упомянутые в литературе [24–26], фокусировались на применении MXene и его композитов в различных областях, включая создание батарей, суперконденсаторов, а также различных типов датчиков и сенсоров. Однако данное исследование сосредоточено на методах получения и свойствах композитов  $Ti_3C_2Tx$  MXene/3D гидрогеля и аэрогеля, а также рассматривает потенциал их использования в процессах очистки воды.

## 1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА $Ti_3C_2Tx$ MXENE И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

### 1.1. Методы синтеза $Ti_3C_2Tx$ MXene

Селективное химическое травление элемента А из MAX-фаз является основным методом получения MXene, поскольку металлические связи между атомами М и А слабее, чем ковалентные/ионные связи между М и Х [7]. Обычно плавиковая кислота используется *ex situ* или *in situ* для травления в водной среде, что приводит к образованию 2D слоев MXene, оканчивающихся кислородом и фторсодержащими функциональными группами и собирающихся в многослойные структуры, подобные гармошке (рисунок 2). Ху и др. исследовали влияние концентрации водного HF на процесс *ex situ* травления с получением  $Ti_3C_2$  MXene [27]. При использовании 49 мас.% HF расстояние между слоями в чешуйке MXene типа гармошки достигало  $130 \pm 20$  нм, а при 40 мас.% HF оно составляло около  $90 \pm 10$  нм. После травления 20 мас.% HF образовалась структура  $Ti_3C_2$  со стопкой слоев, по внешнему виду более близкая к исходному  $Ti_3AlC_2$ . Очевидно, что влияние концентрации зависит от выбора MAX фазы, поскольку энергия связи между элементами А и М определяется химическими свойствами этих элементов.

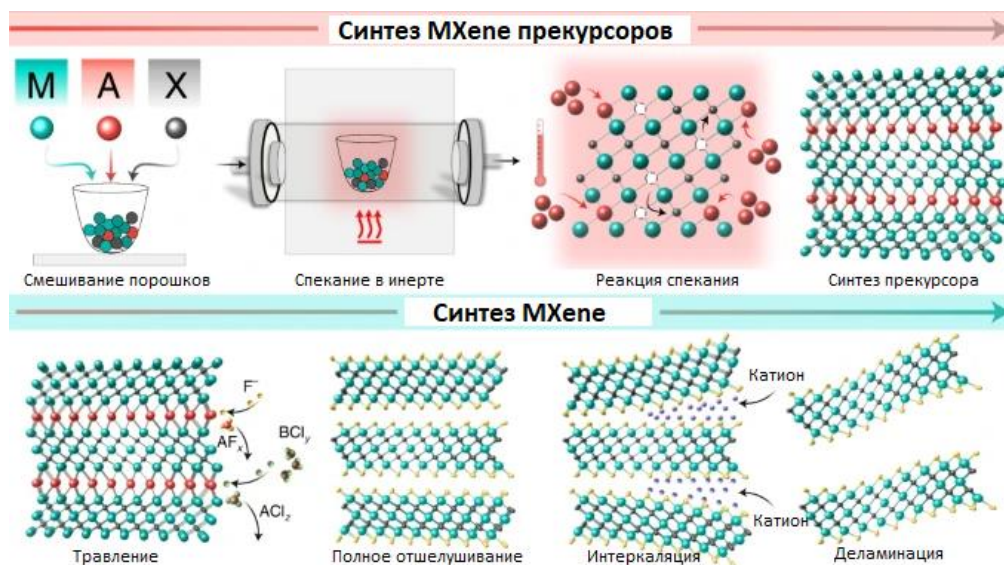


Рисунок 2. Схематическая иллюстрация методов получения MAX фазы и однослойных MXene. Воспроизведено с разрешения [28]

Несколько более безопасной альтернативой *ex situ* HF является травление MAX-фазы *in situ* HF, которая может быть образована, например, в смеси фторидных солей (LiF, NaF, KF и др.) и соляной кислоты (HCl). В этом методе минимально интенсивного расслаивания слоев (MILD) травление сопровождается интеркаляцией ионов металлов ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и т. д.) и дает меньше дефектных MXene по сравнению с HF-травлением *ex situ* [29, 30]. В то же время этот метод позволяет получать однослойные MXene с выходом 14 масс.% (60 масс.% при продувке азотом) [29]. Однако даже метод MILD приводит к образованию дефектов в структуре MXene с образованием  $-F$ -терминации [31, 32]. Синтез MXene из фазы  $Ti_3AlC_2$  в безводных условиях с использованием раствора гидрофторида аммония ( $NH_4HF_2$ ) в пропиленкарбонате [32] дает  $Ti_3C_2T_x$  MXene с большим межслоевым расстоянием (до 50 Å) за счет интеркаляции катионов  $NH_4^+$ . Это также позволяет получить материал с меньшим количеством дефектов и повышенной химической стабильностью [32–34]. Замена воды неводным растворителем позволяет избежать прямой реакции MXene с водой, т.е. гидролиза [35, 36]. Например, раствор  $Br_2$  в безводном циклогексане использовали для травления Al из  $Ti_3AlC_2$  и получения коллоидного раствора  $Ti_3C_2Br_2$ , стабилизированного тетрагидрофураном [37]. Сообщалось также об использовании кислот Льюиса для селективного химического травления MAX-фаз [38], что приводит к образованию MXene с поверхностью  $Cl^-$  или  $Br^-$ , которые впоследствии могут быть удалены или заменены на другие ионы.

## 1.2. Получение $Ti_3C_2Tx/3D$ структурированных композитов

Интерес к MXene для хранения энергии, биомедицины (доставка лекарств, терапия рака, регенерация костей и т. д.), зондирования, защиты от электромаг-

нитных помех, экологической инженерии, включая очистку воды, связан с их уникальными свойствами. Во многих случаях их приходится использовать в виде многофункциональных гибридных композиционных конструкций с другими материалами. Методы синтеза, основанные на жидких растворах, позволяют включать MXene в макропористые 3D-структуры в виде хорошо диспергированных коллоидных чешуек, что позволяет повысить производительность при одновременном уменьшении усадки нанолayers MXene. Для достижения максимальной производительности необходимо учитывать взаимодействие поверхностных функциональных групп MXene с полимерными каркасами, поскольку они определяют конечные свойства модифицированной макропористой 3D-структуры и играют значительную роль в ее общей работоспособности.

Агрегация гидрофильных нанолayers  $Ti_3C_2T_x$  MXene в водных коллоидах предотвращает их гелеобразование за счет быстрого осаждения. Это обуславливает необходимость использования гелеобразователя для изготовления гелей, содержащих MXene, где за устойчивое расположение структуры композита ответственны физические или химические силы. Восстановленный оксид графена (rGO), различные полимеры и неорганические ионы использовались в качестве гелеобразующих агентов при получении композитов  $Ti_3C_2T_x$  MXene@гидрогель. Ван и др. предложили метод изготовления гидрогеля полиакриловой кислоты с нанолayers  $TiO_2@MXene$  [39]. По мнению авторов, функциональные группы MXene играют значительную роль в полимеризации, а также в механических, адгезионных и электрических свойствах композитов. Согласно проведенному моделированию методом функционала плотности (DFT), высокие значения энергии адсорбции ( $-4,557$  эВ) мономера акриловой кислоты (АК) на чистом  $Ti_3C_2$  ука-

зывают на сильные химические взаимодействия между  $\text{Ti}$  из  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  и кислородом и углеродом мономера АК. Однако синтез чистого  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  проблематичен, поскольку в процессе травления МХене обычно оканчиваются функциональными группами (в основном –  $\text{F}$ ,  $-\text{O}$  и  $-\text{OH}$ ). Более реалистичные расчеты для МХене с окончаниями  $-\text{F}$  и  $-\text{O}$  показали резкое снижение энергии поглощения до  $-0,473$  и  $-0,588$  эВ соответственно. Это связано с тем, что поверхность  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  с концевыми функциональными группами  $-\text{F}$  и  $-\text{O}$  приобретает отрицательный заряд, отталкивая анионы АК. Однако улучшенное взаимодействие было показано для  $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ , где между акриловой кислотой и поверхностью МХене могут образовываться три водородные связи. В этом случае энергия адсорбции составила  $-4,618$  эВ.

В другой работе Ге с соавторами [40] продемонстрировали влияние  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  на быстрое (десять секунд) образование гидрогеля полиакриловой кислоты (ПАК) с добавлением персульфата аммония (АПС) и глицерина. В этом случае влияние  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  на гелеобразование было объяснено кумулятивным саморазогревом за счет связи между мономерами акриловой кислоты (АК) и поверхностными функциональными группами нанолитов  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ . Добавление глицерина не только предотвращает рассеяние тепла из-за его низкой теплопроводности, но и приводит к выделению дополнительного тепла за счет образования связей между концевыми группами  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  и гидроксильными группами глицерина. Исследование гелеобразования  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  с другими мономерами (акриламидом (АМ),  $\text{N,N}$ -диметилакриламидом (ДМАМ),  $\text{N}$ -изопропилакриламидом (НИПАМ), гидроксипропилакрилатом (ГЭМА), полианилином (ПАНИ) и поли(этиленгликоль)диакрилатом (ПЭГДА) показало увеличение времени полимеризации из-за различной химической природы мономеров. Например, использование АМ увеличивало время гелеобразования до  $\sim 84$  с по сравнению с мономером АК (гелеобразование в течение  $\sim 74$  с), однако другие производные акриламида (ДМАМ и НИПАМ) демонстрировали более медленное гелеобразование из-за присутствия диметильных и изопропиловых групп. В случае гидрогеля ГЭМА- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  алкильные и сложноэфирные группы снижали гидрофильность мономеров. Время гелеобразования композита ПАНИ- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  можно увеличить за счет добавления дополнительного количества АПС, при этом четырехкратное увеличение от исходного количества сокращает время полимеризации до 450 с, а пятикратное увеличение концентрации АПС сокращает время до 95 с.

Добавление МХене в гидрогель приводит к множественным межмолекулярным взаимодействиям, которые, в свою очередь, влияют на свойства гидрогелевого композита. Чжан и др. получили композитный гидрогель с превосходными механическими свойствами путем смешивания  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  МХене с ком-

мерческим гидрогелем «кристаллическая глина» (поливиниловый спирт, вода и антидегидратационные агенты) [41]. Полученный композит  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -гидрогель имеет растяжимость более 3400% (по сравнению с 2200% для чистого гидрогеля) и повышенную способность к самовосстановлению, что объясняется образованием дополнительных водородных связей между поливиниловым спиртом и функциональными группами  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , а также эффект вторичного сшивания, при котором равномерно распределенные отрицательно заряженные нанохлопья  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  и полимерные цепи образуют плотно переплетенную структуру гидрогеля. Результаты исследования показали, что добавление МХене в гидрогель увеличивает прочность на разрыв в 10 раз по сравнению с исходным полимером.

Наряду с гидрогелями интерес представляют также композиты МХене-аэрогель в связи с их потенциальным применением для очистки воды. Существующие методы производства МХене/3D аэрогелей основаны на лиофилизации коллоидов МХене. В случае синтеза аэрогеля, где обычно используются отрицательные температуры, температура заморозки и другие параметры сублимационной сушки играют существенную роль в развитии структуры и микропористости. Оранжевый и др. изготовили аэрогели  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  без сшивающих агентов и агентов функционализации при различных температурах заморозки (от  $-30$  до  $-70$  °C) и различной концентрации хлопьев  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (5–9 мг/мл) для оценки их микроструктуры, пористости и электрохимических свойств [42]. Направленное замораживание аэрогеля  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  снизу вверх на алюминиевой фольге показывает, что при более низкой температуре структура аэрогеля состоит из хорошо выровненных листов  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , образующих субмиллиметровые домены, а более высокие температуры приводят к менее упорядоченной структуре. Эти результаты были объяснены ростом кристаллов льда, где зарождение кристаллов при более низких температурах приводит к более быстрому образованию мелких зародышей, ответственных за более толстую микропористую структуру аэрогеля  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ . Расчеты удельной площади поверхности по модели DFT показали 296, 266 и 163  $\text{m}^2/\text{g}$ , тогда как объем пор по БЭТ составил 0,74, 0,62 и 0,43  $\text{cm}^3/\text{g}$  для аэрогелей, синтезированных при  $-70$ ,  $-50$  и  $-30$  °C соответственно. Высокая концентрация  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  также повышает структурную целостность и улучшает устойчивость к сжимающим нагрузкам. Бянь и др. [43] сообщили о получении аэрогеля  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  МХене путем лиофилизации однослойного коллоида  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  без каких-либо добавок. При этом морфология и структура аэрогеля полностью определялись образованием кристаллов льда, при этом полученный аэрогель имел более высокую электропроводность по сравнению с другими композитными аэрогелями МХене.

Ян и др. продемонстрировали другой метод получения композитного аэрогеля, модифицированного нанолитами  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene, путем направленной сублимационной сушки [44]. В данной работе жидкий азот использовался для направленного замораживания, создавая большой градиент температуры между нижней и верхней частью аэрогеля, что приводило к образованию вертикальных цилиндрических кристаллов льда. Композитный аэрогель карбоксилированных углеродных нанотрубок (C–CNT)/карбоксиметилхитозана (CCS), сшитый глутаральдегидом (GA), погружали в коллоидный раствор нанолитов  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  для прививки MXene посредством водородных связей между функциональными группами  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (–OH, –F, –Cl) и группы аэрогеля (–OH, –COOH). Дальнейшая модификация композитного аэрогеля  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x@C\text{-CNT/CCS}$  1Н, 1Н, 2Н, 2Н-перфтороктилтриэтоксисилоном (ФАС) путем взаимодействия –ОН групп  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  с ФАС с получением F- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  придавала супергидрофобные свойства и повышенную устойчивость к деформации в различных средах, таких как кислый раствор (pH 1), щелочной раствор (pH 13), ледяная вода (0 °C) и горячая вода (60 °C).

Сообщалось о других композитах на основе криогелей [45], ксерогелей [46] и органогелей [47] с добавлением нанолитов MXene. Все они являются производными гидрогелей, однако изготавливаются в разных условиях, что может существенно повлиять на свойства конечного 3D-композита. Например, для синтеза ксерогелей не требуются сверхкритические условия, такие как сушка вымораживанием, используемая при синтезе аэрогелей, в то время как ксеро-, так и аэрогели имеют более высокую удельную поверхность, чем гидрогели.

Возможность создания композитов MXene во многом зависит от состава и свойств нанолитов MXene, например, наличия поверхностных функциональных групп (–OH, –O, –Cl и –F), определяющих их гидрофильность и агрегацию, что предотвращает образование однородный гель. Другим ограничением является потенциальное окисление и гидролиз нанолитов MXene [35, 48]. Необходимы дальнейшие исследования, чтобы выяснить роль, которую эти факторы играют в производстве и свойствах композитов MXene.

## 2. СВОЙСТВА $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/3\text{D}$ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ

Поскольку химия поверхности MXene определяется их синтезом, электрические свойства композитов с добавлением MXene также зависят от синтеза MXene. Чтобы продемонстрировать это, Матис с коллегами сначала промывали MAX фазу  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  HCl для удаления интерметаллических примесей, а затем травили оксид алюминия смесью HF/HCl с дальнейшим расслаиванием  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  в различных объемах водного LiCl [22]. Сообщалось, что однослойные пленки  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene, полученные расслаиванием в

350 мл воды, показали более высокую электропроводность (~20 кСм/см), тогда как с увеличением объема воды до 700–1050 мл проводимость снижалась до 12 кСм/см. Эти значения выше, чем для  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene, полученного методом MILD (электропроводность ~7 кСм/см) [49, 50]. Кроме того, размер и форма чешуек расслоившегося MXene также играют значительную роль в их электрических свойствах. Например, с помощью кондуктивной атомно-силовой микроскопии Ли и Чжан [51] продемонстрировали, что волокна аэрогеля  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene обладают высокой проводимостью до 100 См/см, что значительно превосходит известные аэрогелевые материалы (включая монолиты, волокна и пленки аэрогеля) за счет металлоподобных проводящих свойства MXene.

Трехмерная пористая структура аэрогелей и гидрогелей в сочетании с высокой электропроводностью  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  позволяет использовать композиты для хранения и преобразования энергии, а также для защиты от электромагнитных помех. Несмотря на то, что электропроводность композита MXene-аэрогель или гидрогель ниже, чем у чистого MXene, архитектура и специфические свойства композитов могут расширить их использование в гибких носимых устройствах, интеллектуальных тканях и портативном оборудовании. Сан и др. изготовили композиты  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x@$ полистирол (ПС) путем электростатической сборки катионных наносфер полистирола (ПС) и отрицательно заряженных нанолитов  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  в различных концентрациях [52]. Результаты показывают, что электропроводность полученных композитов увеличивается с увеличением содержания MXene, который образует высокоэффективную проводящую сетку.

Наряду с превосходными электрическими свойствами  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  обладает высокой механической прочностью и эластичностью. Предел прочности многослойной пленки  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene составляет ~560 МПа [53], а модуль Юнга монослоя  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  равен 0,33 ТПа [54]. Механические свойства MXene-содержащих аэро- и гидрогелей существенно зависят от механических свойств MXene. Ма и др. продемонстрировали, что композитный аэрогель  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{rGO}$  выдерживает деформационные нагрузки более 60% по сравнению с первичным аэрогелем [55]. В то же время слоистая структура и металлическая проводимость  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  позволили обеспечить высокую чувствительность к внешним сжимающим силам, т.е. снизить электрическое сопротивление за счет сжатия нанолитов  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ . Этот эффект в сочетании с высокой удельной поверхностью открывает более широкие перспективы для этих материалов в качестве датчиков растяжения/сжатия.

## 3. ПРИМЕНЕНИЕ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/3\text{D}$ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ В ОЧИСТКЕ ВОДЫ

3D-аэрогели и гидрогели с развитой пористостью обладают высокой адсорбционной способностью, что позволяет использовать их для удаления органи-



ческих загрязнителей и ионов тяжелых металлов из сточных вод [56, 57]. Использование MXene в экологических целях возможно благодаря их структуре, гидрофильной природе, а также наличию активных адсорбционных центров и ионообменных характеристик. Некоторые результаты использования  $Ti_3C_2Tx$  MXene и их композитов для очистки воды представлены в таблице 1.

Шахзад и др. обнаружили, что 3D-структурированные аэрогелевые композиты берлинской лазури/MXene (БЛ/ $Ti_3C_2Tx$ ) в форме сфер обладают более высокой сорбционной способностью  $Cs^+$  (315,9 мг/г) по сравнению с чистыми адсорбентами  $Ti_3C_2Tx$  и берлинской лазурью (92,4 и 167,9 мг/г соответственно) [58]. Наличие кислородсодержащих функциональных групп в MXene не только облегчает электростатические взаимодействия с  $Fe^{3+}$  в берлинской лазури

при формировании сфер аэрогеля, но и способствует адсорбции катионов по механизму ионного обмена между  $Ti-O-H^+$  и  $Cs^+$ . Важно отметить, что БЛ/ $Ti_3C_2Tx$  проявляет отличную селективность по отношению к ионам цезия (до 99%) даже в присутствии ионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ , несмотря на то, что их гидратные радиусы (3,6, 3,3, 4,1 и 4,25 Å соответственно) аналогичны радиусу  $Cs^+$  (3,25 Å). Полученный композит БЛ/ $Ti_3C_2Tx$  демонстрирует дополнительные преимущества: с одной стороны, 2D-слои MXene создают дополнительные места для сорбции ионов цезия за счет их функциональных групп, с другой стороны, они положительно влияют на механические свойства композита, расширяя возможности их практического применения, включая очистку морской воды.

*Таблица 1. Применение  $Ti_3C_2Tx$  композитов в очистке воды*

Композит	Поллютант	Эффективность в %* или мг/г**	Ключевые параметры	Ссылка
БЛ/ $Ti_3C_2Tx$ аэрогель сферы	$Cs(I)$	315,9 мг/г	$Cs^+$ с концентрацией 10 мг/л при 25 °С в пробирке и перемешивали при 150 об/мин при добавлении адсорбента 2 г/л	[58]
Полиимид/ $Ti_3C_2Tx$ аэрогель	масло	95,4%	Этот гибридный аэрогель может быстро отделить хлороформ, соевое масло и жидкий парафин из системы вода-нефть. Он также показал высокую способность поглощать различные органические жидкости, примерно в 58 раз превышающую их собственный вес.	[59]
Чистый $Ti_3C_2Tx$	$Cs(I)$	148 мг/г	MXene продемонстрировал выдающуюся адсорбционную способность (148 мг/г) при концентрациях адсорбента и адсорбата 5 и 2 мг/л соответственно, в условиях нейтрального pH 7.	[60]
Модифицированный углеродом $Ti_3C_2Tx$	$U(VI)$ $Eu(III)$	344,8 мг/г 97,1 мг/г	MXene $Ti_3C_2Tx$ с карбоксильными группами (TCCN) демонстрирует превосходную способность к удалению $U(VI)$ и $Eu(III)$ , о чем свидетельствует сверхбыстрая кинетика адсорбции (3 мин), высокая максимальная адсорбционная способность (344,8 мг/г для U и 97,1 мг/г для Eu) и высокий процент удаления радионуклидов из искусственных подземных вод (>90%).	[61]
Сферы $Ti_3C_2Tx$ ядро-оболочка с натрий альгинатом	$Hg(II)$	932,8 мг/г	В типичном периодическом процессе адсорбции адсорбент добавляли в 30 мл раствора $Hg^{2+}$ в концентрации 25 частей на миллион (pH ~ 6,0) и перемешивали со скоростью 180 об/мин при 298 К в течение 24 часов.	[62]
$Ti_3C_2Tx$ /альгинат композит	$Pb(II)$ $Cu(II)$	382,7 мг/г 87,6 мг/г	Совокупные преимущества высокой адсорбционной способности и короткого времени равновесия позволяют композитам MXene/альгинат достигать максимальной адсорбционной способности по $Pb^{2+}$ и $Cu^{2+}$ при 382,7 и 87,6 мг/г соответственно и достигать адсорбционного равновесия за 15 мин.	[63]
$Na-Ti_2CT_x$ листы	$Cd(II)$	326 мг/г	Эксперименты по периодической адсорбции проводили в течение 24 ч при комнатной температуре в растворах с соответствующими pH и концентрации адсорбента 0,33 мг/мл.	[64]
$Ti_3C_2Tx/TiO_2/g-C_3N_4$	ТЦ ЦФ БФА РБ	66,3% 41,8% 63,6% 92,1%	Фотокаталитическая эффективность разложения образцов родамина Б (РБ), тетрациклина (ТЦ), ципрофлоксацина (ЦФ) и бисфенола А (БФА) была протестирована при освещении видимым светом (>400 нм) с помощью ксеноновой лампы мощностью 300 Вт при использовании 60 мг фотокатализатора.	[65]
$Ti_3C_2Tx$ /меламин аэрогель	МС КК	357 мг/г 648 мг/г	В экспериментах по изотерме адсорбции изотермы адсорбции метиленового синего (МС) и конго красного (КК) на композите измеряли при pH 11 и 6 соответственно, при 303, 318 и 333 К путем изменения концентрации исходного раствора (MB: 3–100 мг, CR: 3–200 мг/л)	[66]
ZIF-67/ $Ti_3C_2Tx$ дубильная кислота-целлюлоза аэрогель	ТБФА	99,8%	0,1 г аэрогелей ZIF-67/ $Ti_3C_2Tx$ добавляли в химический стакан, содержащий раствор Тетрабромфенол А (ТБФА) (40 мг/л, 50 мл), и оставляли при комнатной температуре на 6 часов.	[67]
$Cu/Ti_3C_2Tx$ /полиакриламид гидрогель	4-НФ	100%	10 мг $NaBH_4$ добавляли в 3,0 мл раствора 4-нитрофенол (4-НФ) (0,2 мМ). После добавления 1,0 мг катализатора временную эволюцию регистрировали методом УФ-ВИД в диапазоне сканирования 250–550 нм.	[68]

Примечание: \* – % – эффективность разделения/деградации;

\*\* – мг/г – максимальная сорбционная емкость.

В другом применении [59] аэрогели  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /полиимид показали высокую адсорбционную способность по отношению к хлороформу, соевому маслу и жидкому парафину в водно-органических системах. Улучшенные механические свойства и гидрофобность композитных аэрогелей позволили повторно использовать их до 10 циклов адсорбции для эффективного отделения нефти от воды. Водородные связи между цепями полиимида и нанолитами  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene способствовали образованию прочной сетки эластичного аэрогеля.

Также MXene можно использовать в качестве со-катализаторов разложения органических загрязнителей. Высокая подвижность электронов позволяет быстро перестраивать электроны на поверхности катализатора, что приводит к повышению каталитической эффективности. Имобилизация наночастиц и ионов благородных металлов улучшает каталитические свойства композита на основе MXene, но нестабильность, агрегация и окисление композитов наночастиц/ионы MXene-металла в воде ограничивают их применение. Ли и др. приготовили стабилизированный композит гидрогеля  $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /полиакриламид (ПАМ) для каталитического разложения 4-нитрофенола  $\text{NaBH}_4$  [68]. В этом композите медь служит катализатором,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  – средой для переноса электронов, а пористый каркас ПАМ – адсорбентом для повышения эффективности катализатора. 1 мг полученного макропористого гидрогеля  $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /ПАМ каталитически разлагает 3 мл 0,2 мМ 4-нитрофенола в течение 4 мин с расчетной константой скорости реакции псевдопервого порядка ( $k$ )  $0,754 \text{ мин}^{-1}$ . Было обнаружено, что  $k$  для гидрогеля  $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /ПАМ выше, чем для чистого  $\text{Cu}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  ( $0,383 \text{ мин}^{-1}$ ) и других композитов на основе меди, таких как  $\text{Cu}/\text{BN}$  ( $0,692 \text{ мин}^{-1}$ ) и  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  ( $0,558 \text{ мин}^{-1}$ ) [69]. При этом после пяти циклов разложения 4-нитрофенола сохранялось почти 90% исходной активности катализатора.

Ван и др. имобилизировал фотокатализатор ZIF-67/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  в аэрогель с 3D-структурой на основе дубильной кислоты (ДК) и целлюлозных нановолокон (CNF) для деградации тетрабромбисфенола А (ТББПА) под воздействием видимого света.  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  использовался не только в качестве матрицы для закрепления ZIF-67, но и в качестве со-фотокатализатора, способствующего разделению фотогенерированных электронов и дырок. Измеренная запрещенная зона ZIF-67/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  составила 2,35 эВ, что почти вдвое ниже, чем у чистого ZIF-67 (4,3 эВ). Фотокаталитическое разложение ТББПА при pH 10 в присутствии оксианиона  $\text{SO}_3^{2-}$  аэрогелем ZIF-67/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  достигало 99,8% за 10 мин с  $k = 0,6840 \text{ л} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ , что выше, чем у других композитов на основе ZIF, таких как  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$  ( $0,1103 \text{ л} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) [70] и  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZIF-8}/\text{AgBr}$  ( $0,01171 \text{ л} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) [71]. После пяти циклов фотокатализа эффективность материала осталась высокой ~91,5% от исходного значения.

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/3D гидрогели и аэрогели широко используются в качестве перспективных материалов для адсорбции загрязняющих органических веществ, а также ионы тяжелых металлов, фотокаталитическом разложении загрязняющих веществ, электрокаталитических датчиках загрязняющих веществ, а также в антибактериальных/антимикробных исследованиях. Детальный анализ адсорбции с помощью  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene/3D гидрогели и аэрогели позволяет сделать вывод что механизмы поверхностного комплексообразования и ионного обмена, известные как химические взаимодействия, демонстрируют более сильные силы притяжения между различными загрязнителями и активными центрами связывания адсорбентов. Поверхностное комплексообразование включает активные центры связывания загрязняющих веществ и поверхностные функциональные группы, присутствующие на адсорбентах. Ключевую роль играет механизм ионного обмена, когда растворенные ионы загрязняющих веществ, в том числе ионы металлов и радиоактивные ионы/нуклиды, обмениваются в водной среде с одноименно заряженными ионами адсорбентов. Так, например, в работе Ин и коллег [72] подробно описана адсорбция  $\text{Cr}^{+6}$  на  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , начиная с естественного взаимодействия иона  $\text{Cr}^{+6}$  с –ОН группами, последующей модификацией и переходом  $\text{Cr}^{+6}$  до  $\text{Cr}^{+3}$ , а затем соосаждением  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  на внешнем слое. Этот процесс показал широкую эффективность удаления, достигая 250 мг/г при концентрации ионов водорода 5,0, в сравнении с  $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ , где было достигнуто 225 мг/г при той же концентрации ионов водорода.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Растущий интерес к MXenes, вызванный их уникальным сочетанием электрических, механических и оптических свойств, стимулировал всплеск исследований по многофункциональному применению этого класса материалов. Однако присущие им проблемы, такие как нестабильность, агрегация и наличие смешанных функциональных групп, ограничивают плавную интеграцию MXenes в современные технологии. Чтобы преодолеть эти ограничения и максимизировать преимущества MXenes, были исследованы композитные подходы, объединяющие MXenes с другими материалами. Это не только сводит к минимуму некоторые недостатки, но также приносит новые функции и преимущества в свойства, обеспечиваемые матричными материалами. Тщательный анализ выбранных композитов гидро- или аэрогеля MXene/3D в этом обзоре раскрывает их потенциал, сопровождающийся присущими ему проблемами в различных приложениях. Решающими факторами, влияющими на контроль гелеобразования MXene и регуляцию свойств композита, являются взаимодействия между MXenes и матрицами, которые в первую очередь характеризуются слабыми электростатическими силами и силами Ван-дер-Ваальса. Кроме того, тип и количество функциональных групп MXene иг-

рают решающую роль в определении его свойств, включая электропроводность, вязкость коллоидного раствора, механическую прочность и сорбционную способность. Это подчеркивает острую необходимость разработки надежных методов функционализации поверхности MXene для точного контроля типа и количества функциональных групп. В отличие от многих других 2D-наноматериалов, постепенное окисление MXenes на воздухе остается серьезной проблемой при создании 3D-аэрогелей; таким образом, разработка или обработка антиоксидантными веществами в композитах гидро- или аэрогеля MXene/3D становится необходимостью. Несмотря на более чем 30 различных типов MXenes, в большинстве существующих систем используется  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ , представитель семейства MXene с наивысшим уровнем зрелости с точки зрения синтеза и свойств. Несомненно, существует множество возможностей использования широкого спектра MXenes на основе карбидов и нитридов для дальнейшего повышения структурной стабильности и желаемых свойств гидро- и аэрогелей для многофункционального применения. В то же время необходима оптимизация процессов создания гидро- или аэрогелевых композитов MXene/3D для контроля их состава, функционализации интерфейса и наличия достаточных мест сшивки. Фундаментальные исследования MXenes имеют решающее значение для продвижения разработки композитов на основе MXenes. В дополнение к этим аспектам, несколько ключевых моментов требуют пристального внимания в будущих исследованиях, чтобы раскрыть весь потенциал гидро- и аэрогелевых композитов MXene. Во-первых, (i) необходимо всестороннее исследование влияния физических и химических свойств MXenes на конечные трехмерные композиты. Это включает в себя расшифровку сложных взаимосвязей структура-свойство, чтобы адаптировать композиты для конкретных применений. Во-вторых, (ii) крайне важно провести исчерпывающее исследование параметров синтеза MXene и их сложной корреляции со свойствами гидро/аэрогеля. Это более глубокое понимание позволит исследователям осуществлять контроль над свойствами, тем самым очерчивая потенциальные области применения. Углубляясь в область процесса синтеза, (iii) изучение механизмов, управляющих взаимодействием MXene с мономерами во время полимеризации, становится критическим рубежом. Это исследование обещает дать представление о точной настройке желаемых свойств композитов, предлагая тонкое понимание сложного взаимодействия на этапе синтеза. Наконец, (iv) разработка надежных и селективных методов функционализации поверхности MXene должна оставаться в центре внимания. Достижение высокой степени контроля над типом и количеством поверхностных функциональных групп является ключом к улучшению свойств и расширению применения MXenes в композитах гидрогеля/аэрогеля.

По мере того как гидро- и аэрогелевые композиты на основе MXene выходят за пределы лабораторной стадии, императив смещается в сторону масштабируемости и устойчивости производственных процессов. Будущие исследования должны быть направлены на оптимизацию и упрощение энергоемких и трудоемких процессов подготовки, возможно, с помощью инновационных методов, таких как 3D-печать. Поддержание структурной целостности и превосходных механических характеристик при масштабировании производства имеет первостепенное значение. В заключение отметим, что будущая траектория развития гидро- или аэрогелевых композитов MXene/3D представляет собой захватывающий рубеж в науке о материалах. Решение обозначенных приоритетов исследований не только устраним существующие проблемы, но и проложит путь к революционным прорывам, в конечном итоге реализуя весь потенциал гидро- и аэрогелевых композитов на основе MXene. Ожидаемое возобновление интереса в сочетании с целенаправленными исследовательскими усилиями может открыть новую эру индивидуальных и высокоэффективных материалов, которые будут применяться в различных технологических областях.

*Данная работа была выполнена в рамках реализации проекта грантового финансирования АР13067739, финансируемого Комитетом науки Министерства науки и высшего образования РК.*

#### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Novoselov K.S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. United States. –2004. – Vol. 306. – No. 5696. – P. 666–669.
2. Manzeli S. et al. 2D transition metal dichalcogenides // Nat. Rev. Mater. –2017. – Vol. 2. – No. 8. – P. 17033.
3. Naseri A. et al. Graphitic carbon nitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )-based photocatalysts for solar hydrogen generation: recent advances and future development directions // J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry. –2017. – Vol. 5. – No. 45. – P. 23406–23433.
4. Xu Y. et al. Recent progress in black phosphorus and black-phosphorus-analogue materials: properties, synthesis and applications // Nanoscale. The Royal Society of Chemistry. –2019. – Vol. 11. – No. 31. – P. 14491–14527.
5. Lei W. et al. Boron nitride colloidal solutions, ultralight aerogels and freestanding membranes through one-step exfoliation and functionalization // Nat. Commun. England. –2015. – Vol. 6. – P. 8849.
6. Tan C. et al. Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials // Chem. Rev. –2017. – Vol. 117. – No. 9. – P. 6225–6331.
7. Naguib M. et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  // Adv. Mater. Germany. –2011. – Vol. 23. – No. 37. – P. 4248–4253.
8. Naguib M. et al. Two-Dimensional Transition Metal Carbides // ACS Nano. American Chemical Society. –2012. – Vol. 6. – No. 2. – P. 1322–1331.



9. Ghidui M. et al. Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance // *Nature*. – 2014. – Vol. 516. – No. 7529. – P. 78–81.
10. Naguib M. et al. 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials // *Adv. Mater. Germany*. – 2014. – Vol. 26. – No. 7. – P. 992–1005.
11. Anasori B., Gogotsi Y. MXenes: trends, growth, and future directions // *Graphene 2D Mater.* – 2022. – Vol. 7. – No. 3. – P. 75–79.
12. Soundiraraju B., George B.K. Two-Dimensional Titanium Nitride ( $\text{Ti}_2\text{N}$ ) MXene: Synthesis, Characterization, and Potential Application as Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate // *ACS Nano. United States*. – 2017. – Vol. 11. – No. 9. – P. 8892–8900.
13. VahidMohammadi A., Rosen J., Gogotsi Y. The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes) // *Science. United States*. – 2021. – Vol. 372. – No. 6547.
14. Dong Y. et al. Metallic MXenes: A new family of materials for flexible triboelectric nanogenerators // *Nano Energy*. – 2018. – Vol. 44. – P. 103–110.
15. Yang J. et al. MXene-Based Composites: Synthesis and Applications in Rechargeable Batteries and Supercapacitors // *Adv. Mater. Interfaces*. – 2019. – Vol. 6. – No. 8. – P. 1802004.
16. Zhan X. et al. MXene and MXene-based composites: Synthesis, properties and environment-related applications // *Nanoscale Horizons. Royal Society of Chemistry*. – 2020. – Vol. 5. – No. 2. – P. 235–258.
17. Wang Z. et al. Recent advances in MXenes composites for electromagnetic interference shielding and microwave absorption // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* – 2020. – Vol. 136. – P. 105956.
18. Mashtalir O. et al. Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides // *Nat. Commun. England*. – 2013. – Vol. 4. – P. 1716.
19. Anasori B., Lukatskaya M.R., Gogotsi Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage // *Nat. Rev. Mater.* – 2017. – Vol. 2. – No. 2. – P. 16098.
20. Kamysbayev V. et al. Covalent surface modifications and superconductivity of two-dimensional metal carbide MXenes // *Science. United States*. – 2020. – Vol. 369. – No. 6506. – P. 979–983.
21. Meshkian R. et al. Theoretical stability and materials synthesis of a chemically ordered MAX phase,  $\text{Mo}_2\text{ScAlC}_2$ , and its two-dimensional derivate  $\text{Mo}_2\text{ScC}_2$  MXene // *Acta Mater.* – 2017. – Vol. 125. – P. 476–480.
22. Mathis T.S. et al. Modified MAX Phase Synthesis for Environmentally Stable and Highly Conductive  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene // *ACS Nano*. – 2021. – Vol. 15. – No. 4. – P. 6420–6429.
23. Lukatskaya M.R. et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide // *Science. United States*. – 2013. – Vol. 341. – No. 6153. – P. 1502–1505.
24. Riaz H. et al.  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{MXene}$ -polymer nanocomposites and their applications // *J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry*. – 2021. – Vol. 9. – No. 13. – P. 8051–8098.
25. Carey M., Barsoum M.W. MXene polymer nanocomposites: a review // *Mater. Today Adv. Elsevier Ltd*. – 2021. – Vol. 9. – P. 100120.
26. Verger L. et al. MXenes: An Introduction of Their Synthesis, Select Properties, and Applications // *Trends Chem. Elsevier Inc*. – 2019. – Vol. 1. – No. 7. – P. 656–669.
27. Hu A. et al. One-step synthesis for cations intercalation of two-dimensional carbide crystal  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – Vol. 505. – P. 144538.
28. Lim K.R.G. et al. Fundamentals of MXene synthesis // *Nat. Synth.* – 2022. – Vol. 1. – No. 8. – P. 601–614.
29. Shayesteh Zeraati A. et al. Improved synthesis of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXenes resulting in exceptional electrical conductivity, high synthesis yield, and enhanced capacitance // *Nano-scale. The Royal Society of Chemistry*. – 2021. – Vol. 13. – No. 6. – P. 3572–3580.
30. Alhabeab M. et al. Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene) // *Chem. Mater. American Chemical Society*. – 2017. – Vol. 29. – No. 18. – P. 7633–7644.
31. Zhao X., Radovic M., Green M.J. Synthesizing MXene Nanosheets by Water-free Etching // *Chem.* – 2020. – Vol. 6. – No. 3. – P. 544–546.
32. Natsu V. et al. 2D  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene Synthesized by Water-free Etching of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  in Polar Organic Solvents // *Chem.* – 2020. – Vol. 6. – No. 3. – P. 616–630.
33. Sun W. et al. Electrochemical etching of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  to  $\text{Ti}_2\text{CT}_x$  (MXene) in low-concentration hydrochloric acid solution // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*. – 2017. – Vol. 5. – No. 41. – P. 21663–21668.
34. Li T. et al. Fluorine-Free Synthesis of High-Purity  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  ( $\text{T}=\text{OH}, \text{O}$ ) via Alkali Treatment // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Germany*. – 2018. – Vol. 57. – No. 21. – P. 6115–6119.
35. Huang S., Mochalin V.N. Understanding Chemistry of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Carbonitrides (MXenes) with Gas Analysis // *ACS Nano. American Chemical Society* – 2020. – Vol. 14. – No. 8. – P. 10251–10257.
36. Maleski K., Mochalin V., Gogotsi Y. Dispersions of Two-Dimensional Titanium Carbide MXene in Organic Solvents // *Chem. Mater.* – 2017. – Vol. 29.
37. Jawaid A. et al. Halogen Etch of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  MAX Phase for MXene Fabrication. // *ACS Nano. United States*. – 2021. – Vol. 15. – No. 2. – P. 2771–2777.
38. Li Y. et al. A general Lewis acidic etching route for preparing MXenes with enhanced electrochemical performance in non-aqueous electrolyte // *Nat. Mater. England*. – 2020. – Vol. 19. – No. 8. – P. 894–899.
39. Wang Q. et al. Modified  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (MXene) nanosheet-catalyzed self-assembled, anti-aggregated, ultra-stretchable, conductive hydrogels for wearable bioelectronics // *Chem. Eng. J.* – 2020. – Vol. 401. – P. 126129.
40. Ge G. et al.  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene-Activated Fast Gelation of Stretchable and Self-Healing Hydrogels: A Molecular Approach // *ACS Nano*. – 2021. – Vol. 15. – No. 2. – P. 2698–2706.
41. Zhang Y.-Z. et al. MXenes stretch hydrogel sensor performance to new limits // *Sci. Adv.* – 2018. – Vol. 4. – No. 6. – P. eaat0098.
42. Orangi J. et al. Conductive and highly compressible MXene aerogels with ordered microstructures as high-capacity electrodes for Li-ion capacitors // *Mater. Today Adv.* – 2021. – Vol. 9. – P. 100135.
43. Bian R. et al. Ultralight MXene-based aerogels with high electromagnetic interference shielding performance // *J. Mater. Chem. C*. – 2019. – Vol. 7. – No. 3. – P. 474–478.
44. Yang Z. et al. Superhydrophobic MXene@carboxylated carbon nanotubes/carboxymethyl chitosan aerogel for

- piezoresistive pressure sensor // *Chem. Eng. J.* – 2021. – Vol. 425. – P. 130462.
45. Ye G. et al. Mussel-inspired conductive  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ -cryogel promotes functional maturation of cardiomyocytes and enhances repair of myocardial infarction // *Theranostics*. Australia. – 2020. – Vol. 10. – No. 5. – P. 2047–2066.
46. Wychowanec J.K. et al. Unique cellular network formation guided by heterostructures based on reduced graphene oxide –  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$  MXene hydrogels // *Acta Biomater.* – 2020. – Vol. 115. – P. 104–115.
47. Deng Y. et al. Fast Gelation of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$  MXene Initiated by Metal Ions // *Adv. Mater.* – 2019. – Vol. 31. – No. 43. – P. 1902432.
48. Huang S. et al. Understanding the effect of sodium polyphosphate on improving the chemical stability of  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$  MXene in water // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*. – 2022. – Vol. 10. – No. 41. – P. 22016–22024.
49. Sang X. et al. Atomic Defects in Monolayer Titanium Carbide ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ ) MXene // *ACS Nano*. United States. – 2016. – Vol. 10. – No. 10. – P. 9193–9200.
50. Dillon A.D. et al. Highly Conductive Optical Quality Solution-Processed Films of 2D Titanium Carbide // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – Vol. 26. – No. 23. – P. 4162–4168.
51. Li Y., Zhang X. Electrically Conductive, Optically Responsive, and Highly Orientated  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$  MXene Aerogel Fibers // *Adv. Funct. Mater.* – 2022. – Vol. 32. – No. 4. – P. 2107767.
52. Sun R. et al. Highly Conductive Transition Metal Carbide/Carbonitride(MXene)/polystyrene Nanocomposites Fabricated by Electrostatic Assembly for Highly Efficient Electromagnetic Interference Shielding // *Adv. Funct. Mater.* – 2017. – Vol. 27. – No. 45. – P. 1702807.
53. Zhang J. et al. Scalable Manufacturing of Free-Standing, Strong  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$  MXene Films with Outstanding Conductivity // *Adv. Mater. Germany*. – 2020. – Vol. 32. – No. 23. – P. e2001093.
54. Lipatov A. et al. High electrical conductivity and breakdown current density of individual monolayer  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$  MXene flakes // *Matter*. – 2021. – Vol. 4. – No. 4. – P. 1413–1427.
55. Ma Y. et al. 3D Synergistical MXene/Reduced Graphene Oxide Aerogel for a Piezoresistive Sensor // *ACS Nano*. United States. – 2018. – Vol. 12. – No. 4. – P. 3209–3216.
56. Zhao S. et al. Additive manufacturing of silica aerogels // *Nature*. – 2020. – Vol. 584. – No. 7821. – P. 387–392.
57. Sun J.-Y. et al. Highly stretchable and tough hydrogels // *Nature*. England. – 2012. – Vol. 489. – No. 7414. – P. 133–136.
58. Shahzad A. et al. Highly effective prussian blue-coated MXene aerogel spheres for selective removal of cesium ions // *J. Nucl. Mater.* – 2020. – Vol. 539. – P. 152277.
59. Wang N.-N. et al. Robust, Lightweight, Hydrophobic, and Fire-Retarded Polyimide/MXene Aerogels for Effective Oil/Water Separation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2019. – Vol. 11. – No. 43. – P. 40512–40523.
60. Jun B.-M. et al. Selective adsorption of  $\text{Cs}^+$  by MXene ( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ ) from model low-level radioactive wastewater // *Nucl. Eng. Technol.* – 2020. – Vol. 52. – No. 6. – P. 1201–1207.
61. Zhang P. et al. Effective removal of U(VI) and Eu(III) by carboxyl functionalized MXene nanosheets // *J. Hazard. Mater.* – 2020. – Vol. 396. – P. 122731.
62. Shahzad A. et al.  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$  MXene core-shell spheres for ultrahigh removal of mercuric ions // *Chem. Eng. J.* – 2019. – Vol. 368. – P. 400–408.
63. Dong Y. et al. Mxene/alginate composites for lead and copper ion removal from aqueous solutions // *RSC Adv.* – 2019. – Vol. 9. – No. 50. – P. 29015–29022.
64. Shahzad A. et al. Exfoliation of Titanium Aluminum Carbide (211 MAX Phase) to Form Nanofibers and Two-Dimensional Nanosheets and Their Application in Aqueous-Phase Cadmium Sequestration // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2019. – Vol. 11. – No. 21. – P. 19156–19166.
65. Wu Z. et al. MXene  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  derived Z-scheme photocatalyst of graphene layers anchored  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  for visible light photocatalytic degradation of refractory organic pollutants // *Chem. Eng. J.* – 2020. – Vol. 394. – P. 124921.
66. Wang X. et al. Adsorption of methylene blue and Congo red from aqueous solution on 3D MXene/carbon foam hybrid aerogels: A study by experimental and statistical physics modeling // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2023. – Vol. 11. – No. 1. – P. 109206.
67. Wang Y. et al. Ternary ZIF-67/MXene/CNF aerogels for enhanced photocatalytic TBBPA degradation via peroxy-monosulfate activation // *Carbohydr. Polym.* – 2022. – Vol. 298. – P. 120100.
68. Li X. et al. Simple synthesis of copper/MXene/polyacrylamide hydrogel catalyst for 4-nitrophenol reduction // *Mater. Lett.* – 2022. – Vol. 324. – P. 132705.
69. Jiang J. et al. Hollow porous Cu particles from silica-encapsulated  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanoparticle aggregates effectively catalyze 4-nitrophenol reduction // *Nanoscale*. The Royal Society of Chemistry. – 2017. – Vol. 9. – No. 11. – P. 3873–3880.
70. Chen M. et al. Enhanced degradation of tetrabromobisphenol A by magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-67}$  composites as a heterogeneous Fenton-like catalyst // *Chem. Eng. J.* – 2021. – Vol. 413. – P. 127539.
71. Zheng W. et al. The  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  modified by AgBr and ZIF-8 adsorption-photocatalysis synergistic degradation of bisphenol A // *Res. Chem. Intermed.* – 2021. Vol. 47. – No. 4. – P. 1471–1487.
72. Ying Y. et al. Two-Dimensional Titanium Carbide for Efficiently Reductive Removal of Highly Toxic Chromium(VI) from Water // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. American Chemical Society. – 2015. – Vol. 7. – No. 3. – P. 1795–1803.

СУ ТАЗАЛАУ ҮШІН  $Ti_3C_2T_x/3D$  ҚҰРЫЛЫМДЫ КОМПОЗИТТЕРДІ СИНТЕЗІ,  
ПАРАМЕТРЛЕРІ ЖӘНЕ ҚОЛДАНУ – ШАҒЫН ШОЛУ

Әлжан Байменов<sup>1\*</sup>, Шыңғыс Дауылбаев<sup>1,2</sup>, Әлия Сатаева<sup>1</sup>, Арманбек Нұршәріп<sup>1</sup>, Жақпар Жандосов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ұлттық зертхана Астана, Назарбаев Университеті, Астана, Қазақстан

<sup>2</sup> Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup> Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

\* Байланыс үшін E-mail: alzhan.baimenov@nu.edu.kz

MXene деп аталатын екі өлшемді (2D) өтпелі металл карбидтері/нитридтері, әсіресе  $Ti_3C_2T_x$  және полимерлі гидрогельдер немесе аэрогельдер сияқты үш өлшемді (3D) құрылымдар биомедицинада, суда қолдану үшін тиімді қасиеттері бар, әрқайсысы өз алдына перспективалы жүйелер болып табылады. тазарту, электронды құрылғылар мен батареялар. MXene-ді гидрогельдермен немесе аэрогельдермен біріктіру олардың жеке қасиеттерін одан әрі жақсартып алады және жаңа сипаттамалар береді. Ол сонымен қатар MXene химиялық тұрақтылығын айтарлықтай жақсартып алады, бұл қазіргі уақытта оларды кеңінен қолданудың негізгі шектеуші факторларының бірі болып табылады. Бұл мақалада біз  $Ti_3C_2T_x$  MXene/3D гидрогель және аэрогель композиттерін өндірудің кейбір репрезентативті әдістері мен қасиеттерін, сондай-ақ суды тазарту үшін осы композиттердің таңдалған қолданбаларын қарастырамыз.

**Түйін сөздер:**  $Ti_3C_2T_x$ ; макрокеуекті полимер; композициялық материалдар; суды тазарту.

SYNTHESIS, PARAMETERS AND APPLICATION OF  $Ti_3C_2T_x/3D$  STRUCTURED COMPOSITES  
FOR WATER PURIFICATION – A MINI REVIEW

Alzhan Baimenov<sup>1\*</sup>, Chingis Daulbayev<sup>1,2</sup>, Aliya Satayeva<sup>1</sup>, Armanbek Nursharip<sup>1</sup>, Jakpar Jandosov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> National Laboratory Astana, Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan

<sup>2</sup> Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup> Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

\* E-mail for contacts: alzhan.baimenov@nu.edu.kz

Two-dimensional (2D) transition metal carbides/nitrides called MXenes, particularly  $Ti_3C_2T_x$ , and three-dimensional (3D) structures such as polymer hydrogels or aerogels are promising systems, each in its own right, with advantageous properties for applications in biomedicine, water purification, electronic devices and batteries. Combining MXene with hydrogels or aerogels can further improve their individual properties and impart new characteristics. It could also significantly improve the chemical stability of MXenes, which is currently one of the main limiting factors for their widespread use. In this article, we review some representative fabrication methods and properties of  $Ti_3C_2T_x$  MXene/3D hydrogel and aerogel composites, as well as selected applications of these composites for water purification.

**Keywords:**  $Ti_3C_2T_x$ ; macroporous polymer; composite materials; water purification.