

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-4-174-180>

УДК 544.6

СИНТЕЗ MXENE И ПРИМЕНЕНИЕ В РОЛИ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

А. М. Алиярова³, М. Т. Джусамбаев¹, К. Аскарулы^{1,2,3*}, С. Азат¹,
Ш. Султахан¹, К. Шакенов¹, У. Е. Жантикеев¹, Ж. Липу¹

¹⁾ *Satbayev University, Алматы, Казахстан*

²⁾ *ТОО «Инженерно-научный хаб», Алматы, Казахстан*

³⁾ *Алматинский университет энергетики и связи имени Г. Дукеева, Алматы, Казахстан*

* E-mail для контактов: k.askaruly@gmail.com

Статья посвящена исследованию процессов получения MXene и их применению в качестве электродов для суперконденсаторов. MXene представляют собой двумерные наноматериалы, обладающие уникальными электрохимическими свойствами, такими как высокая проводимость и большая поверхность. Были исследованы структура и физико-химические свойства полученных MXene с использованием методов анализа, таких как рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия и спектроскопия. Электрохимическая активность MXene была изучена в контексте их применения в суперконденсаторах. Исследованы параметры заряда/разряда, циклическая стабильность и энергетическая плотность суперконденсаторов с MXene-электродами. Результаты исследования подтверждают потенциал MXene в качестве эффективных электродов для суперконденсаторов. Полученные данные указывают на быструю скорость заряда/разряда MXene-электродов, что делает их перспективными кандидатами для использования в энергоёмких приложениях. Эта работа способствует лучшему пониманию процессов получения MXene и их электрохимических характеристик, открывая новые горизонты для разработки усовершенствованных суперконденсаторов с повышенной производительностью и долговечностью.

Ключевые слова: суперконденсатор, MXene, энергия, синтез, заряд-разряд.

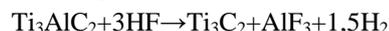
ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы, также известные как электрические двойные слои, являются важной составляющей современных энергетических систем благодаря своей высокой энергоёмкости и способности к быстрому заряду и разряду [1]. Однако для дальнейшего улучшения их характеристик необходимо разработать электродные материалы с высокой электропроводностью и большой поверхностью. В этом контексте класс 2D-материалов, известных как MXene, привлекает все больше внимания благодаря своим уникальным свойствам, которые делают их перспективными кандидатами для применения в суперконденсаторах [2, 3].

MXene представляют собой уникальный класс двумерных материалов, структура которых состоит из атомов металлов переходных металлов (например, Ti, Nb) и углерода или азота, что имеет общую химическую формулу $M_{n+1}X_nT_x$, где M – металл переходной группы, X – углерод (C) или азот (N), T_x – функциональные группы (например, -F, -OH, =O), а n = 1, 2, 3 характеризует число металлических слоев между слоями углерода или азота. Уникальная структура MXene обуславливает их исключительные свойства, включая высокую проводимость, электрокаталитическую активность и большую удельную площадь поверхности.

Процесс синтеза MXene состоит из нескольких этапов [4]. Сначала исходный MAX-фазный материал, например, Ti_3AlC_2 , подвергается травлению, в хо-

де которого элемент A (обычно алюминий, Al) селективно удаляется из кристаллической решетки. Эта реакция, например, при использовании раствора фтористоводородной кислоты (HF), может быть выражена следующим образом:



На следующем этапе проводится эксфолиация для разделения полученных слоев $Ti_3C_2T_x$, что может быть достигнуто за счет ультразвуковой обработки или использования интеркаляционных агентов, таких как Li^+ . Завершающая стадия включает химическую функционализацию поверхности, в результате которой формируются функциональные группы (-F, -OH, -O), стабилизирующие структуру и придающие материалу дополнительные свойства.

Критическим аспектом является выбор реагентов и параметров синтеза (например, концентрации HF, температуры и времени реакции), которые позволяют контролировать морфологию и электрохимические характеристики MXene, включая межслойное расстояние, плотность функционализации и проводимость [5, 6].

MXene обладают высокой электропроводностью и широкой поверхностью, что способствует эффективной электрохимической активности. Исследования показывают, что MXene-электроды демонстрируют высокую энергоёмкость и быструю скорость зарядки и разрядки [7]. Эти характеристики делают MXene привлекательными материалами для исполь-

зования в суперконденсаторах, где важны как высокая производительность, так и долговечность [8].

Исследования применения MXene в качестве электродных материалов для суперконденсаторов продемонстрировали перспективы данного подхода. MXene-электроды позволяют улучшить характеристики суперконденсаторов, включая повышение емкости и стабильности работы на длительных циклах зарядки и разрядки [9]. Однако для дальнейшего понимания и оптимизации этого процесса требуется более глубокое исследование в области электрохимии и материаловедения.

Синтез MXene и его применение в роли электродного материала для суперконденсаторов представляют собой важный шаг в развитии эффективных и устойчивых энергетических систем [10]. Благодаря своим уникальным структурным и электрохимическим свойствам, MXene предоставляют перспективы для улучшения производительности суперконденсаторов и их широкого применения в различных сферах энергетики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для предотвращения бурной экзотермической реакции, в концентрированную соляную кислоту (HCl) постепенно добавляли 1 г порошка Ti_3AlC_2 . К раствору при постоянном перемешивании с использованием магнитной мешалки, покрытой ПТФЭ, добавляли 0,666 г LiF. Перемешивание продолжали в течение 30 минут для полного растворения соли. Полученную суспензию выдерживали при заданной температуре в течение 24 часов.

После завершения реакции смесь промывали деионизированной водой или этанолом до нейтрального уровня pH (значение около 6). Промывание включало несколько циклов, каждый из которых состоял из добавления дистиллированной воды (или этанола), центрифугирования (3500 об/мин, 10 минут) и декантации. Обычно проводилось около четырех таких циклов.

Готовый раствор наносили на нержавеющую сталь, после чего образцы сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем электроды формировали методом лазерной резки. Для электрохимических испытаний образцы тестировали с использованием потенциостата-гальваностата Elns P-40X. В качестве электролита применялся раствор 6 М KOH. Схема процесса и результаты тестирования приведены на рисунке 1.

На рисунке 1 представлен процесс получения и подготовки материала MXene из MAX-фазы. На этапе, показанном на рисунке 1а, для получения MXene используется процесс травления алюминия из MAX-фазы с применением соляной кислоты (HCl). Для обеспечения равномерного протекания реакции применяется песчаная баня, поддерживающая температуру 37 °C. Равномерный нагрев играет ключевую роль в контроле кинетики травления, предотвращая

локальные перегревы и неравномерное распределение продуктов реакции.

На рисунке 1б изображён процесс центрифугирования, который проводится после травления. Центрифугирование позволяет отделить образовавшийся слой MXene от раствора HCl и побочных продуктов реакции, обеспечивая концентрированный осадок материала.

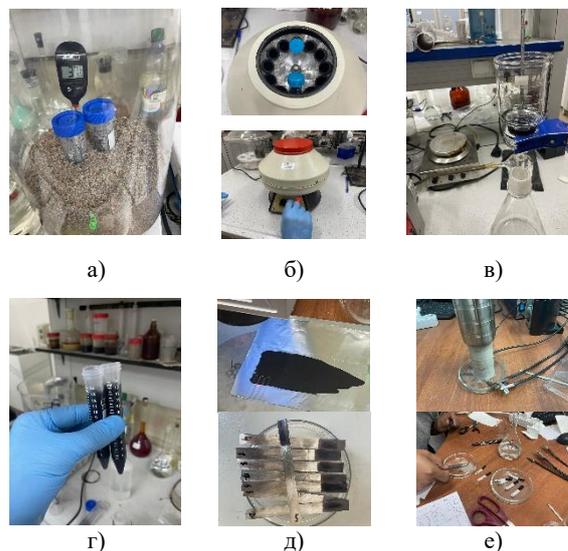


Рисунок 1. Процесс синтеза MXene и нанесение электрода для электрохимических испытаний

Следующий этап (рисунок 1в) включает фильтрацию и промывку. Полученный осадок многократно промывается дистиллированной водой до достижения нейтрального pH, что необходимо для удаления остаточного кислого раствора и солевых примесей. Это обеспечивает чистоту и химическую стабильность конечного материала.

На рисунке 1г показан готовый MXene в виде стабильной суспензии, полученной после фильтрации и промывки. Дисперсия MXene в водной среде сохраняет высокую однородность, что позволяет использовать её для дальнейших электрохимических исследований.

Рисунок 1д демонстрирует процесс нанесения MXene на поверхность нержавеющей фольги, которая служит токопроводящей основой для электродов. Суспензия равномерно распределяется по поверхности фольги, после чего материал нарезается на полосы стандартных размеров для сборки электрохимических ячеек.

На заключительном этапе, показанном на рисунке 1е, проводится сборка симметричной ячейки для электрохимического тестирования MXene в качестве материала для суперконденсаторов. Ячейка состоит из двух идентичных электродов, разделённых сепаратором и пропитанных электролитом. Этот этап позволяет исследовать электрохимические характеристики MXene, такие как удельная ёмкость, стабильность и эффективность заряд-разрядных циклов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Наиболее известными методами характеризации, используемыми для анализа МХене, являются дифракция рентгеновских лучей (XRD) (рисунок 2) и сканирующая электронная микроскопия (SEM) (рисунок 3). Точная характеристика любого образца важна для подтверждения успеха синтеза материала. В случае анализа МХене должна быть обеспечена чистота МАХ-фазы исходного материала, поскольку в большинстве доступных коммерческих или исследовательских образцов могут сосуществовать несколько МАХ-фаз, что делает интерпретацию данных невозможной.

На рисунке 2 представлены рентгенограммы (XRD) двух материалов: МАХ-фаза (а) и МХене (б).

На рисунке 2а наблюдаются характерные пики для МАХ-фазы с индексами (002), (100), (008), (105), (106) и (107). МАХ-фазы представляют собой соединения с общей формулой $M_{n+1}AX_n$ где М – переходный металл (например, Ti), А – элемент из группы 13 или 14 (например, Al), а X – углерод или азот. Пик (002) при малом угле $2\theta \sim 9^\circ$ указывает на высокую степень упорядоченности слоев, а сильный пик (008) подтверждает кристаллическую природу материала.

На рисунке 2б показана рентгенограмма МХене, который образуется после селективного травления А-элемента из МАХ-фазы. Основной пик (002) смещен к более низкому углу $2\theta \sim 6^\circ$, что связано с увеличением межслоевого расстояния из-за интеркаляции функциональных групп (например, OH, F, O). Дополнительные пики (004) и (006) свидетельствуют о многослойной структуре МХене. Смещение пиков и их относительная интенсивность подтверждают образование МХене с упорядоченной структурой и увеличением расстояния между слоями по сравнению с исходной МАХ-фазой.

Исследования показывают, что как метод сканирующей электронной микроскопии (SEM), так и рентгеновская дифрактометрия (XRD) играют важную роль в определении успешного производства МХене. Оба эти метода обладают выдающейся мощностью, и их получаемые данные, будь то графические или визуальные, способны выявить больше информации, чем можно было бы представить изначально.

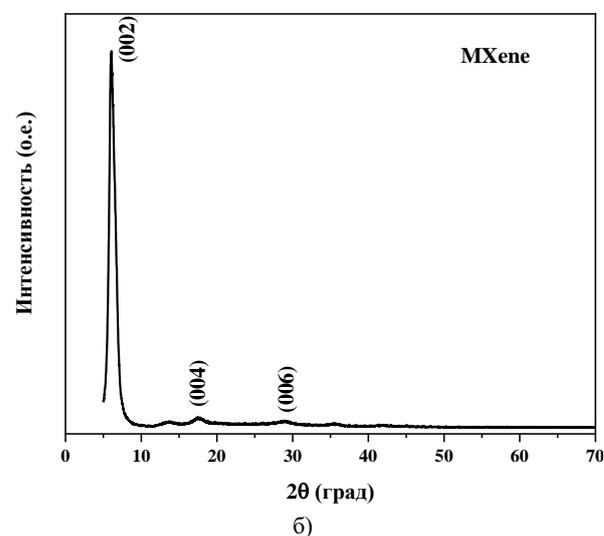
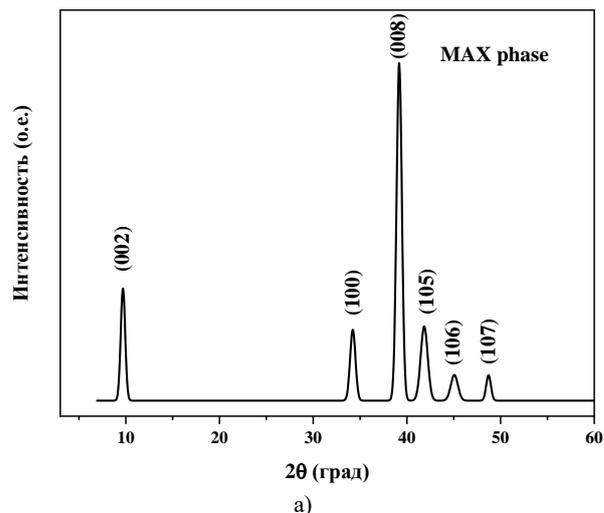


Рисунок 2. Данные XRD МАХ фазы Ti_3AlC_2 (а) и $Ti_3C_2T_x$ Мхене (б)

Преимущество использования обоих методов заключается в том, что они позволяют получить изображения высокого разрешения, увеличенные до очень высоких уровней, а также надежные и легко интерпретируемые данные. Это значительно способ-

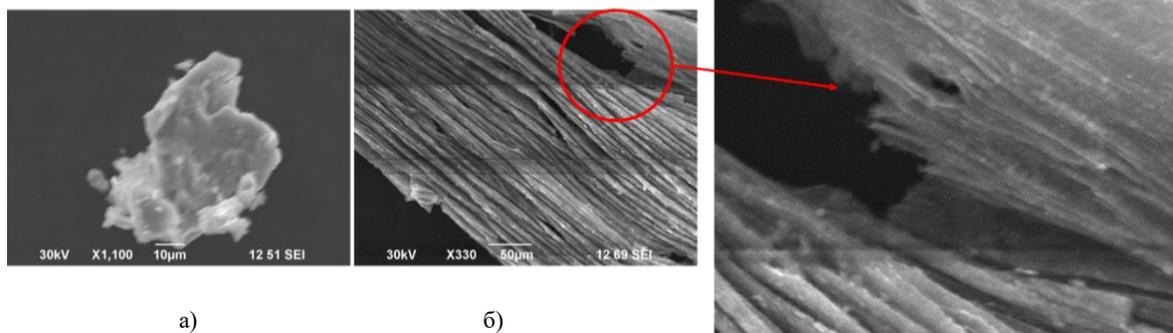


Рисунок 3. СЭМ-изображения, а) МАХ фаз и б) полученного Мхене материала

ствует успешному анализу МХене и может быть даже невозможно заменить другими методами.

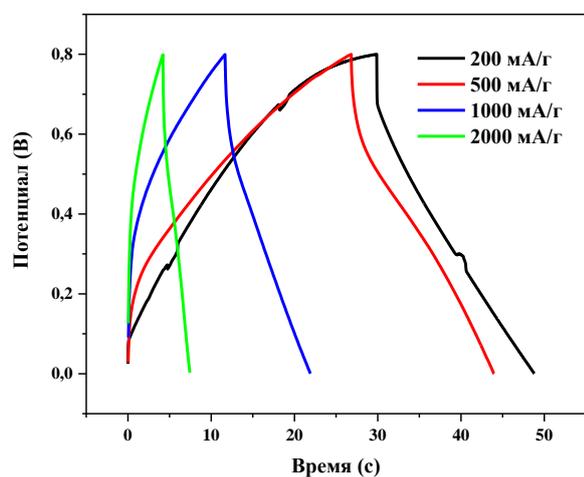
На рисунке 3а изображена SEM-фотография МАХ фазы Ti_3AlC_2 с максимальной детализацией. С данными изображения можно установить, что порошок крупный и плотный. Дальнейшая детализация не получилась из-за ограничения СЭМ оборудования. После завершения процесса синтеза Мхене наблюдается наличие слоистой морфологии в материале, как продемонстрировано на рисунках 3б. Это свидетельствует о положительном результате синтеза Мхене, поскольку структурные характеристики материала соответствуют ожиданиям и подтверждают успешную реализацию синтеза.

В процессе тестирования в качестве электрода суперконденсатора были проведены различные характеризующие испытания, включая зарядно-разрядную характеристику, циклическую вольтамперометрию и измерение импеданса.

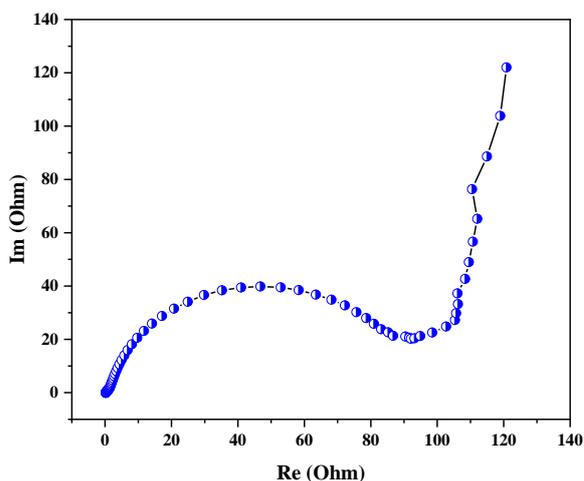
В ходе зарядно-разрядных испытаний с различ-

ными плотностями тока были получены следующие результаты: при плотности тока 200 мА/г электрода, емкость составила 48 Ф/г, при плотности тока 500 мА/г – 44 Ф/г, при плотности тока 1000 мА/г – 23 Ф/г, и при плотности тока 2000 мА/г – 12 Ф/г. Кроме того, было установлено внутреннее сопротивление суперконденсатора, равное 100 Ом (рисунок 4).

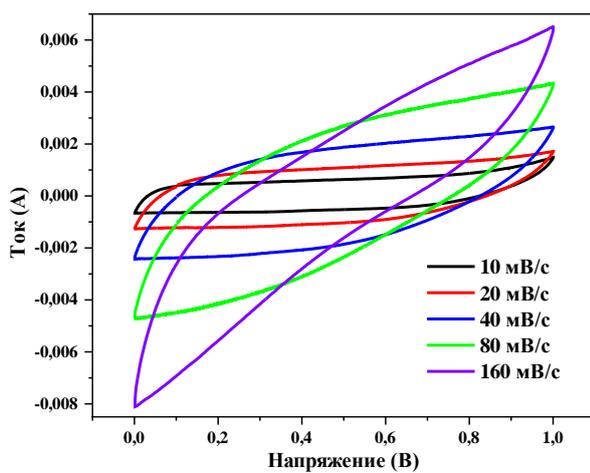
На рисунке 4б приведена импедансная диаграмма суперконденсатора на основе материалов Мхене. На графике: Ось X ($Re(\Omega)$) представляет собой реальную часть импеданса (сопротивление). Ось Y ($Im(\Omega)$) представляет собой мнимую часть импеданса (реактивное сопротивление). Характерная форма графика указывает на наличие элемента, который влияет на поведение импеданса. В начале, когда реальное сопротивление невелико, наблюдается почти прямолинейный участок, что может свидетельствовать о высокой проводимости и малом сопротивлении в интервале частот, где происходит быстрая зарядка и разрядка в суперконденсаторе.



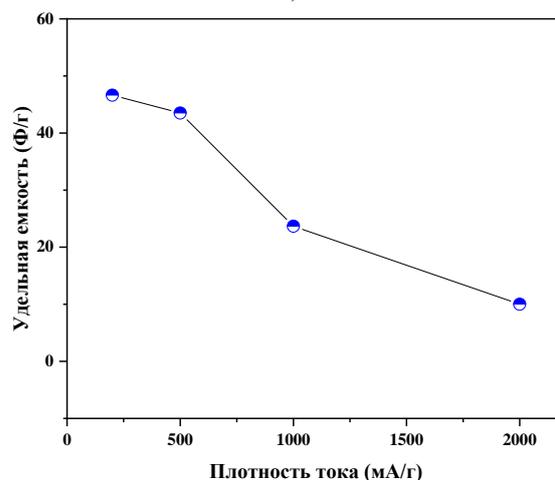
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4. Электрохимические характеристики суперконденсатора: зарядно-разрядные испытания (а); измерение импеданса (б); циклическая вольтамперометрия (в); зависимость емкости при различных плотностях тока (г)

**СИНТЕЗ MXENE И ПРИМЕНЕНИЕ В РОЛИ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА
ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ**

Таблица 1. Сравнение емкости материалов на основе MXene

Название	Емкость	Плотность	Электролит	Источники
Ti ₃ C ₂ T _x	108,6 Ф/г	5 мВ/с	1 М КОН	[11]
MXene	82,6 мФ/см ²	5 мВ/с	6 М КОН	[12]
MXene/Fe ₃ O ₄ /MXene	46,4 мФ/см ²	0,5 мА/см ²	Li ₂ SO ₄	[13]
Ti ₃ C ₂ T _x	26 мФ/см ²	1 А/г	1 М H ₂ SO ₄	[14]
MXene	48 Ф/г	200 мА/г	6 М КОН	данная работа

Далее, график резко повышается, что указывает на увеличение импеданса на высоких частотах, что может быть связано с явлениями, такими как ограничение на уровне интерфейса между электродом и электролитом или ограничения, вызванные внутренними сопротивлениями. Такой профиль импеданса является типичным для материалов с высоким поверхностным зарядом, таких как MXene, который обладает хорошей проводимостью и способностью эффективно хранить заряд. В таблице 1 приведено сравнение емкости материалов, используемых в качестве электрода суперконденсаторов.

На рисунке 4в представлена вольтамперограмма (ЦВ) суперконденсатора с электродами на основе MXene, где в качестве электролита использован 6 М КОН. Измерения проведены в диапазоне потенциалов от 0 до 1 В с различными скоростями сканирования: 10, 20, 40, 80 и 160 мВ/с. Форма ЦВ демонстрирует типичное для суперконденсаторов поведение, сочетающее емкостные и псевдоемкостные характеристики. На низких скоростях сканирования кривые сохраняют форму, свидетельствуя о высокой степени обратимости электрохимических процессов и стабильности материалов. При увеличении скорости сканирования наблюдается рост плотности тока, что указывает на улучшенное перемещение ионов в электролите и на электродах MXene. Использование 6 М КОН в качестве электролита способствует высокой проводимости и стабильности системы, а материал MXene обеспечивает низкое сопротивление и высокую удельную емкость. Это обусловлено уникальной слоистой структурой MXene, которая предоставляет обширные активные поверхности для взаимодействия ионов. Результаты демонстрируют, что система обладает высокой электрохимической стабильностью, быстрой зарядкой/разрядкой и перспективна для использования в высокоэффективных суперконденсаторах.

Анализ результатов подразумевает, что с увеличением плотности тока происходит снижение емкости электрода, что может быть обусловлено внутренними процессами на границах электрода и электролита. Это обстоятельство также может влиять на проявление эффекта внутреннего сопротивления при различных плотностях тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные испытания, включая дифракцию рентгеновских лучей (XRD) и сканирующую электронную микроскопию (SEM), позволили получить значимые результаты, касающиеся синтеза и характеристик MXene. Метод XRD сыграл ключевую роль в подтверждении чистоты MAX-фазы исходного материала, что является важным этапом для успешного синтеза MXene. Полученные данные показали, что с увеличением степени превращения MAX в MXene наблюдаются сдвиг пиков и уширение пика (002), что свидетельствует о значительных структурных изменениях материала.

Результаты сканирующей электронной микроскопии (SEM) позволили более детально оценить морфологию образцов, подтверждая изменения структуры при синтезе MXene. Это подчеркивает важность использования комбинированных методов для полного анализа и подтверждения качества материала.

Анализ электрода суперконденсатора показал важные закономерности в изменении емкости при различных плотностях тока. Снижение емкости при увеличении плотности тока связано с внутренними процессами на границах электрода и электролита, что подчеркивает необходимость более глубокого изучения взаимодействий между материалами. Также обнаруженное внутреннее сопротивление суперконденсатора оказывает значительное влияние на его производительность, что является важным фактором для дальнейших исследований.

Таким образом, использование методов XRD и SEM эффективно подтверждает успешность синтеза MXene и позволяет глубже понять его структурные и морфологические характеристики. Полученные данные могут послужить основой для оптимизации производственных процессов и улучшения характеристик суперконденсаторов, что открывает новые перспективы для их применения в различных энергетических технологиях.

Благодарность

Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR24992873).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Otgonbayar Z. et al. Recent Advances in Two-Dimensional MXene for Supercapacitor Applications: Progress, Challenges, and Perspectives // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13. – No. 5. – P. 919.
2. Forouzandeh P., Pillai S. C. MXenes-based nanocomposites for supercapacitor applications // *Current Opinion in Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 33. – P. 100710.
3. Panda S. et al. MXene based emerging materials for supercapacitor applications: Recent advances, challenges, and future perspectives // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2022. – Vol. 462. – P. 214518.
4. Chen Y. et al. MXene-based electrodes for supercapacitor energy storage // *Energy & Fuels*. – 2022. – Vol. 36. – No. 5. – P. 2390–2406.
5. Kumar S. et al. Supercapacitors based on $Ti_3C_2T_x$ MXene extracted from supernatant and current collectors passivated by CVD-graphene // *Scientific reports*. – 2021. – Vol. 11. – No. 1. – P. 649.
6. Nasrin K. et al. Insights into 2D/2D MXene heterostructures for improved synergy in structure toward next-generation supercapacitors: a review // *Advanced Functional Materials*. – 2022. – Vol. 32. – No. 18. – P. 2110267.
7. Ma R. et al. $Ti_3C_2T_x$ MXene for electrode materials of supercapacitors // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – Vol. 9. – No. 19. – P. 11501–11529.
8. Wang Y., Wang Y. Recent progress in MXene layers materials for supercapacitors: High-performance electrodes // *SmartMat*. – 2023. – Vol. 4. – No. 1. – P. e1130.
9. Zang X. et al. Enhancing capacitance performance of $Ti_3C_2T_x$ MXene as electrode materials of supercapacitor: from controlled preparation to composite structure construction // *Nano-Micro Letters*. – 2020. – Vol. 12. – P. 1–24.
10. Nam S. et al. $Ti_3C_2T_x$ MXene for wearable energy devices: Supercapacitors and triboelectric nanogenerators // *APL Materials*. – 2020. – Vol. 8. – No. 11.
11. Jayesh Che. et al. Synthesis and Characterizations of Titanium Carbide ($Ti_3C_2T_x$) MXene Electrode for Supercapacitors // *Malaysian Journal of Chemistry*. – 2024. – Vol. 26(3). – P. 169–179.
12. Garg R., Agarwal A., Agarwal M. Synthesis and optimisation of MXene for supercapacitor application // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – T. 31. – C. 18614–18626.
13. Li H. et al. Laser crystallized sandwich-like MXene/ Fe_3O_4 /MXene thin film electrodes for flexible supercapacitors // *Journal of Power Sources*. – 2021. – Vol. 497. – P. 229882.
14. Wang K. et al. An all-solid-state flexible micro-supercapacitor on a chip // *Advanced Energy Materials*. – 2011. – Vol. 1.

МХЕНЕ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЛАРДЫҢ ЭЛЕКТРОДТЫҚ
МАТЕРИАЛЫ РЕТІНДЕ ҚОЛДАНУ

А. М. Алиярова³, М. Т. Джусамбаев¹, Қ. Асқарұлы^{1,2,3*}, С. Азат¹,
Ш. Султахан¹, К. Шакенов¹, Ұ. Е. Жантیکеев¹, Ж. Ли¹

¹⁾ *Satbayev University, Алматы, Қазақстан*

²⁾ *«Инженерно-научный хаб» ЖШС, Алматы, Қазақстан*

³⁾ *Ғұмарбек Дәукеев атындағы Алматы энергетика және байланыс университеті, Алматы, Қазақстан*

* Байланыс үшін E-mail: k.askaruly@gmail.com

Мақала МХене алу процестерін және оларды суперконденсаторлар үшін электрод ретінде қолдануды зерттеуге арналады. МХене – бұл жоғары өткізгіштік және үлкен беткі ауданы сияқты ерекше электрохимиялық қасиеттерге ие екі өлшемді наноматериалдар. МХене-нің құрылымы мен физика-химиялық қасиеттері рентгендік дифракция, сканирлеуші электронды микроскопия және спектроскопия сияқты талдау әдістері арқылы зерттелді. МХене-нің электрохимиялық белсенділігі суперконденсаторларда қолдану контекстінде зерттелді. МХене электродтары бар суперконденсаторлардың зарядтау/разрядтау параметрлері, циклдік тұрақтылық және энергетикалық тығыздық зерттелді. Зерттеу нәтижелері МХене-нің тиімді электродтар ретінде қолданылу мүмкіндігін растайды. Алынған деректер МХене электродтарының жылдам зарядтау/разрядтау жылдамдығын көрсетеді, бұл оларды энергия сыйымдылығы жоғары қолданбалар үшін перспективті кандидаттар етеді. Бұл жұмыс МХене алу процестері мен олардың электрохимиялық сипаттамалары туралы терең түсінік алуға көмектеседі, бұл жоғары өнімділік пен ұзақ мерзімділікке ие суперконденсаторларды жетілдіру үшін жаңа мүмкіндіктер ашады.

Түйін сөздер: суперконденсатор, МХене, энергия, синтез, заряд-разряд.

**SYNTHESIS OF MXENE AND ITS APPLICATION AS ELECTRODE MATERIAL
FOR SUPERCAPACITORS**

**A. M. Alivarova³, M. T. Jusambaev¹, K. Askaruly^{1,2,3*}, S. Azat¹,
Sh. Sultahan¹, K. Shakenov¹, U. Ye. Zhantikeev¹, Zh. Liu¹**

¹⁾ *Satbayev University, Almaty, Kazakhstan*

²⁾ *Engineering and Science Hub, Almaty, Kazakhstan*

³⁾ *Almaty University of Power Engineering and Telecommunication
named Gumarbek Daukeev, Almaty, Kazakhstan*

* *E-mail for contacts: k.askaruly@gmail.com*

The article is dedicated to the study of MXene synthesis processes and their application as electrodes for supercapacitors. MXenes are two-dimensional nanomaterials with unique electrochemical properties, such as high conductivity and large surface area. The structure and physicochemical properties of the synthesized MXenes were investigated using analytical methods such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and spectroscopy. The electrochemical activity of MXenes was studied in the context of their application in supercapacitors. The charge/discharge parameters, cyclic stability, and energy density of supercapacitors with MXene electrodes were examined. The results confirm the potential of MXenes as effective electrodes for supercapacitors. The obtained data indicate the rapid charge/discharge rates of MXene electrodes, making them promising candidates for use in energy-dense applications. This work contributes to a better understanding of the processes involved in MXene synthesis and their electrochemical characteristics, opening new horizons for the development of advanced supercapacitors with enhanced performance and longevity.

Keywords: *supercapacitor, MXene, energy, synthesis, charge-discharge.*