

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-88-95>

УДК: 621.762

МНОГОУРОВНЕВАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА Ti_2AlC С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРЕКУРСОРОВ КАЗАХСТАНСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

К. М. Жұмаділ¹, Т. В. Кан¹, С. Д. Мәлік¹, М. К. Скаков², А. Ж. Миниязов³, Н. М. Мухамедова³,
Ғ. Қ. Жанболатова³, Ф. И. Мальчик^{1*}

¹ Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

² РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Казахстан

³ Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

*E-mail для контактов: frodo-007@mail.ru

2D материалы семейства MXene привлекают к себе значительный интерес в связи с их многофункциональностью использования. Материалы MXene получают из соответствующих MAX фаз, синтез которых проводится различными высокотемпературными методами (от 1100 до 1450 °C). Ti_2AlC является одним из представителей MAX фаз, из которой получается соответствующий 2D материал – Ti_2C . Наиболее распространенное применение Ti_2C находит как активный материал электрода суперконденсаторов и как матрица для катализаторов реакций выделения водорода.

В данной работе мы проводим исследование по синтезу материала Ti_2AlC с проведением многоуровневой оптимизации процесса для достижения наибольшего выхода по массе конечного продукта. По результатам исследования установлена оптимальная температура и время синтеза 1350 °C и 2 часа соответственно. Одной из особенностей данной работы является использование прекурсоров казахстанского происхождения и проведение экспериментов с масштабированием процесса (от 1 до 100 г продукта), что в дальнейшем позволит реализовать коммерческий синтез материала Ti_2AlC . Из синтезированного при оптимальных условиях Ti_2AlC был успешно получен Ti_2C , который был использован в качестве электродного материала для суперконденсатора и показал электрохимические характеристики, сравнимые с коммерческим Ti_2C .

Ключевые слова: MAX фаза, MXene, Ti_2AlC , Ti_2C , высокотемпературный синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе MAX-фаз привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, таким как высокая теплопроводность, устойчивость к окислению и механическая прочность. Эти свойства делают их перспективными для использования в различных областях, включая электронику, энергетику и химическую промышленность [1].

Однако, одной из наиболее перспективных сфер их использования является применение в качестве прекурсоров для синтеза двухмерных материалов типа MXene, первые работы о которых появились в 2011 году [2]. MXenes представляют собой карбиды, нитриды и карбонитриды переходных металлов. MXene имеют слоистую структуру и общую формулу $M_{n+1}X_nT$, где M – переходный металл (например, Ti, Mo, V, Cr), X – углерод или азот, а T – поверхностные группы (обычно Cl, F, OH, O), образующиеся в процессе синтеза [3].

Материалы MXene являются производными MAX-фаз, где M и X – указанные элементы, а A – связующий элемент (обычно алюминий, Al). Удаление элемента A методом травления позволяет получить желаемый двумерный материал [4]. Разнообразие состава и структуры MXene привело к формированию большой и быстро расширяющейся группы 2D-материалов. На сегодняшний день синтезировано более 50 стабильных видов MXene, и по теоретичес-

ким расчетам (компьютерное моделирование) предполагается возможность существования более 100 потенциальных стабильных представителей этого материала [3].

Одним из широко исследованных и перспективных представителей семейства MXene является Ti_2CT_x , который получают из соответствующей MAX фазы Ti_2AlC . Сам Ti_2AlC обладает уникальным сочетанием металлических и керамических свойств: хорошей тепло- и электропроводностью (подобно металлам), высокой термической стабильностью и устойчивостью к окислению (подобно керамике) [5].

В свою очередь, Ti_2CT_x , полученный из Ti_2AlC , обладает примечательными свойствами, такими как высокая удельная площадь поверхности, отличные электрохимические характеристики и каталитическая активность. В частности удельная площадь поверхности Ti_2CT_x благодаря слоистой структуре может достигать значений порядка 200–300 м²/г, что значительно выше чем у многих традиционных материалов на основе углерода [6], что в свою очередь делает его идеальным материалом для адсорбции и хранения ионов в суперконденсаторах и батареях (электродный материал). Более того, Ti_2CT_x демонстрирует высокую удельную ёмкость и отличную стабильность при циклировании [7], что связано с высокой электронной проводимостью материала и быстрым переносом ионов в его слоистой структуре. Ti_2CT_x также проявляет каталитическую активность в реак-

циях восстановления кислорода и водорода, восстановления углекислого газа [8]. Например, в реакции выделения водорода он используется как катодный материал и демонстрирует низкое перенапряжение выделения водорода (около 200 мВ) и высокую стабильность, что делает его конкурентоспособным в сравнении с дорогими катализаторами на основе платины [9]. Эти качества делают Ti_2CT_x перспективным для применения в области водородной энергетики, в частности в качестве электродов для генерации водорода методом электролиза воды.

Несмотря на значительный прогресс в данной области, остаются нерешенными вопросы, связанные с оптимизацией условий синтеза Ti_2AlC , а также возможностью масштабирования этого процесса для промышленного применения. Проблемы, такие как эффективность теплообмена и диффузии при масштабных нагрузках, требуют дополнительных исследований для обеспечения высокого выхода целевого продукта. Кроме того, важной задачей является оценка характеристик Ti_2CT_x , полученного из синтезированного Ti_2AlC , и их сопоставление с коммерчески доступными аналогами.

Сам по себе, синтез Ti_2AlC – сложный и дорогостоящий процесс, требующий высоких температур, точного контроля состава прекурсоров и условий реакции. В Казахстане на данный момент синтез МАХ-фаз не производится, что ограничивает возможности развития технологий на основе МХене. Однако использование местного сырья для синтеза Ti_2AlC представляет собой перспективное направление, которое может способствовать снижению затрат и развитию отечественной химической промышленности.

Существует несколько методов синтеза МАХ-фаз, включая реакцию твердофазного синтеза, метод горячего прессования, искровое плазменное спекание (ИПС) и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВТС) [5]. Каждый из них имеет свои преимущества и ограничения, зависящие от доступности сырья и оборудования. Например, твердофазный синтез позволяет получать высокочистые материалы, но требует длительного времени и высоких температур [10]. ИПС широко используется для синтеза керамических материалов благодаря своим преимуществам перед методами горячего прессования, таким как быстрое уплотнение, более короткое время обработки, более низкие температуры спекания и более высокая энергоэффективность. Особенно эффективен этот метод при обработке механоактивированных порошковых смесей системы Ti-Al-Nb, где при температуре 1300 °С, давлении предварительного прессования 20 МПа и времени изотермической выдержки 5 минут можно получить плотные материалы с однородной структурой и улучшенными свойствами [11]. Метод горячего прессования сочетает синтез и уплотнение, что делает его эффективным для получения плотных образцов [12]. СВТС, в свою очередь, является энергоэффективным и быстрым процессом,

но может приводить к неоднородности состава [13]. В условиях Казахстана проведение многоуровневой оптимизации процесса синтеза Ti_2AlC с использованием местных прекурсоров позволит адаптировать существующие технологии к нашим реалиям и повысить экономическую эффективность производства [14–16].

Целью данной работы является оптимизация условий синтеза Ti_2AlC с применением сырья Казахстанского производства, исследование возможности масштабирования процесса, а также изучение электрохимических свойств МХене Ti_2CT_x , полученного на основе синтезированного материала. Проведенные исследования позволят расширить понимание процессов, лежащих в основе получения Ti_2AlC и МХене, и приблизиться к промышленной реализации этого перспективного материала, что может создать основу для локализации производства высокотехнологичных материалов и их дальнейшего использования в сфере водородной энергетики и не только.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза Ti_2AlC использовались порошки Ti (99,5 мас.%, УКТМК, Казахстан), TiC (99,5 мас.%, УКТМК, Казахстан), Al (99,5 мас.%, КЭЗ, Казахстан), Al_4C_3 (99,5 мас.%, КЭЗ, Казахстан) и C (99,5 мас.%). Использовалось 2 вида прекурсоров: 1) 1,0Ti:2,0TiC:1,6Al и 2) 8,0Ti:1,0C:1,0 Al_4C_3 (в мольном соотношении). Для подготовки прекурсоров применялась гомогенизация с использованием гексана в качестве растворителя, что исключало возможность слеживания и сорбции воды. Перемешивание проводилось в течение 2 часов при скорости 400 об/мин с использованием шаровой мельницы (Fritsch Pulverisette 7), обеспечивая равномерное распределение компонентов и предотвращая агломерацию частиц. После гомогенизации смесь сушили в вакууме при 200 °С в течение 4 часов для удаления остатков растворителя и кислорода.

После сушки материал загружался в тигли из оксида алюминия в виде порошка, накрытого крышкой из графита для подавления диффузии следов кислорода, содержащегося в инертном газе. Затем тигли помещались в трубчатую печь. Спекание прекурсоров проводилось в атмосфере Ar/H_2 (95:5 об.%) со скоростью нагрева 5 °С/мин до достижения 1350 °С и выдержкой при этой температуре течение 2 часов и последующим естественным охлаждением до комнатной температуры.

Спекшийся порошок измельчали в ступке и анализировали методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD) с использованием дифрактометра Tongda TD-3700. Дифрактометр был оснащен медным источником рентгеновского излучения ($\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ и $\lambda_{CuK\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$). Структурный и полуколичественный анализ образцов по дифракционным картинам проводился методом Ритвельда с использованием программы GSAS-II [17].

По результатам структурного и полуколичественного анализа были построены фазовые диаграммы.

Для получения деламинарованного Ti_2CT_x травление Al из Ti_2AlC проводили стандартным методом с использованием смеси HCl и LiF [18]. 1 г Ti_2AlC постепенно добавляли к 20 мл 32%-ного раствора HCl, смешанного с 1,6 г LiF. Процесс травления проводился в течение 24 часов при перемешивании при 35,5 °C в песочной бане. Твердую часть отделяли от раствора травления методом декантации с последующим центрифугированием при 3500 об/мин и многократно промывали деионизированной водой до достижения pH ~5,0–5,5. Затем твердое вещество помещали в 50 мл деионизированной воды и подвергали ультразвуковой обработке при мощности 900 Вт в течение 5 минут для деламинации. Полученную суспензию лепестков Ti_2CT_x отделяли от остатков осадка центрифугированием при 3500 об/мин в течение 5 минут.

Для получения пленок образцов Ti_2CT_x полученную водную суспензию фильтровали через PVdF-фильтр ($d = 4$ см) с размером пор 0,45 мкм методом вакуумной фильтрации. Затем полученную пленку сушили в вакуумной печи при 110 °C в течение 12 часов. После сушки пленка Ti_2CT_x отслаивалась от фильтра.

Сканирующая электронная микроскопия (SEM) с использованием прибора Quanta 200i 3D (FEI™) применялась для изучения микроструктуры и морфологии поверхности.

Электрохимические измерения проводились методом циклической вольтамперометрии с использованием потенциостат-гальваностата Biologic SP-300. В экспериментах использовалась трехэлектродная система (ячейка типа Swagelok), где свободно стоящая пленка Ti_2CT_x (диск диаметром 6 мм) служила рабочим электродом, хлорсеребряный электрод (3,5 М KCl) использовался в качестве электрода сравнения, а углеродная ткань – в качестве вспомогательного электрода. В качестве электролита использовали насыщенный водный раствор LiCl (~14 М).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования показали возможность формирования значительного количества Ti_2AlC при температурах 1150–1200 °C при использовании мольного соотношения прекурсоров $Ti:TiC:Al = 1:1:1.2$, несмотря на отклонение от стехиометрии. Эти условия были приняты за основу для дальнейшей оптимизации синтеза целевой фазы.

В ходе оптимизации методики подготовки исходных материалов было установлено, что прессование порошковых смесей в таблетки с последующим нанесением диффузионного барьера из Al_2O_3 эффективно минимизирует окисление и испарение алюминия, обеспечивая сохранение заданного соотношения компонентов и создавая благоприятные условия для формирования Ti_2AlC .

Дальнейшие эксперименты были проведены с целью оценки влияния температуры на фазовый состав получаемых материалов. Исследуемый диапазон составил 1100–1250 °C с шагом 50 °C, а в реакционную смесь вводили 20%-ный избыток алюминия для компенсации его возможных потерь при высокотемпературной обработке. Результаты фазового анализа продуктов синтеза представлены на рисунке 1.

При температуре 1100 °C выход целевой фазы Ti_2AlC составлял 42,8%, с примесными фазами Ti_3AlC_2 (12,1%), TiC (37,9%) и Al_2O_3 (7,2%). Повышение температуры до 1150 °C увеличивало содержание Ti_2AlC до 48,6% и Ti_3AlC_2 до 18,1%, снижая содержание TiC до 26,9%; содержание Al_2O_3 составляло 6,4%. Дальнейшее повышение температуры до 1200 °C приводило к увеличению содержания Ti_2AlC до 57,7%, снижению TiC до 13,6% и увеличению Ti_3AlC_2 до 21,8%, при этом количество Al_2O_3 составляло 6,9%. При 1250 °C содержание Ti_3AlC_2 достигало 39,3%, тогда как Ti_2AlC снижалось до 42,4%, TiC – до 11,1%, а Al_2O_3 – до 7,2%.

Анализ этих данных показывает, что в исследованном температурном диапазоне невозможно получить чистую фазу Ti_2AlC без присутствия примеси Ti_3AlC_2 . Наличие Ti_3AlC_2 критично, поскольку обе фазы подвержены деламинации, что приводит к образованию MXene-материалов в виде смеси двух типов, полученных из разных МАХ-фаз. Учитывая невозможность разделения Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 , дальнейшие попытки синтеза с этими прекурсорами неэффективны для получения однородного MXene-материала.

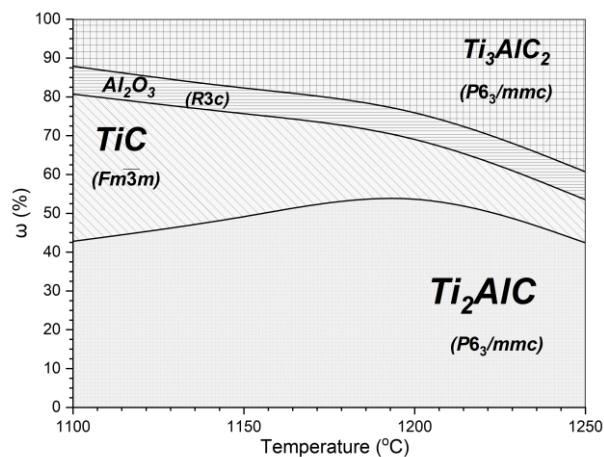


Рисунок 1. Фазовые диаграммы, показывающие изменения в составе полученных образцов в результате синтеза исходных прекурсоров $Ti:TiC:1,2Al$ при различных температурах

В связи с выявленными ограничениями мы решили исследовать альтернативную систему прекурсоров $Ti:C:Al_4C_3$. Использование карбида алюминия обусловлено его более высокой температурой сублимации по сравнению с металлическим алюминием, что минимизирует потери алюминия из-за испарения

при высокотемпературном синтезе. Это устраняет необходимость введения избытка Al для компенсации потерь и обеспечивает более точное соблюдение стехиометрии смеси. Кроме того, Al_4C_3 способствует более равномерному распределению алюминия в реакционной среде, повышая выход Ti_2AlC и снижая образование нежелательных побочных фаз.

Согласно литературным данным, оптимальные температуры для формирования Ti_2AlC при использовании этой смеси прекурсоров находятся в диапазоне 1300–1400 °C [19] (рисунок 2а). Реакционная смесь загружалась непосредственно в графитовый тигель, закрытый углеродной крышкой для создания восстановительной атмосферы и предотвращения окисления компонентов. Фазовый анализ образцов, полученных при различных температурах, показал, что при 1250 °C выход Ti_2AlC составлял 55,4%, с примесями TiC (37,8%) и Al_2O_3 (6,8%). При повышении температуры до 1300 °C содержание Ti_2AlC увеличилось до 65,6%, а TiC снижалось до 27,2%; Al_2O_3 составляло 7,2%. Дальнейшее повышение температуры до 1350 °C приводило к максимальному содержанию Ti_2AlC – 71,3%, снижению TiC до 22,1% и Al_2O_3 до 7,6%. При 1400 °C появилась фаза Ti_3AlC_2 (7,3%), тогда как содержание Ti_2AlC снижалось до 62,1%, TiC увеличивалось до 23,7%, а Al_2O_3 составляло 6,9%.

Таким образом, представленные данные показывают, что при более низких температурах преимущественно образуется фаза TiC, а повышение температуры способствует формированию Ti_2AlC . Максимальное содержание Ti_2AlC (71,3%) достигается при температуре 1350 °C, после чего дальнейшее увеличение температуры приводит к образованию более высокотемпературной MAX-фазы Ti_3AlC_2 и снижению содержания Ti_2AlC .

Для дальнейшей оптимизации синтеза и повышения выхода целевой фазы было исследовано влияние времени реакции на формирование MAX-фазы Ti_2AlC . Поскольку предполагалось, что недостаточное время реакции может препятствовать полному образованию искомой фазы, мы провели эксперименты с варьированием времени синтеза от 1,5 до 3 часов при постоянной температуре 1350 °C (рисунок 2б).

При времени синтеза 1,5 часа содержание Ti_2AlC составляло 65,3%, TiC – 26,1%, а Al_2O_3 – 8,6%. Увеличение времени до 2 часов привело к повышению содержания Ti_2AlC до 71,3%, снижению TiC до 22,1%, при этом количество Al_2O_3 составило 6,6%. При дальнейшем увеличении времени синтеза до 2,5 часа содержание Ti_2AlC незначительно увеличилось до 71,5%, а содержание TiC снизилось до 21,9%; содержание Al_2O_3 составило 6,6%. Однако при увеличении времени реакции до 3 часов содержание Ti_2AlC снизилось до 65,3%, содержание TiC увеличилось до 26,0%, а количество Al_2O_3 составило 8,7%.

Анализ полученных данных показывает, что оптимальное время синтеза составляет 2 часа, при кото-

ром достигается максимальный выход Ti_2AlC (71,3%). Сокращение времени до 1,5 часа недостаточно для полного протекания реакции, что приводит к более высокому содержанию остаточного TiC. Увеличение времени синтеза свыше 2 часов не способствует значительному повышению выхода Ti_2AlC , а при длительном времени (3 часа) даже приводит к снижению его содержания.

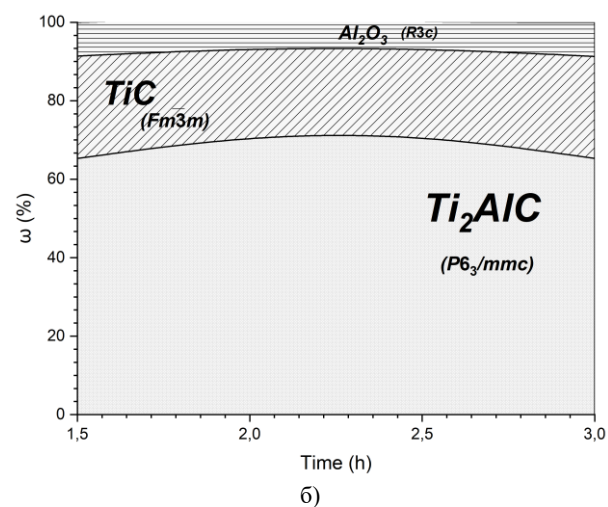
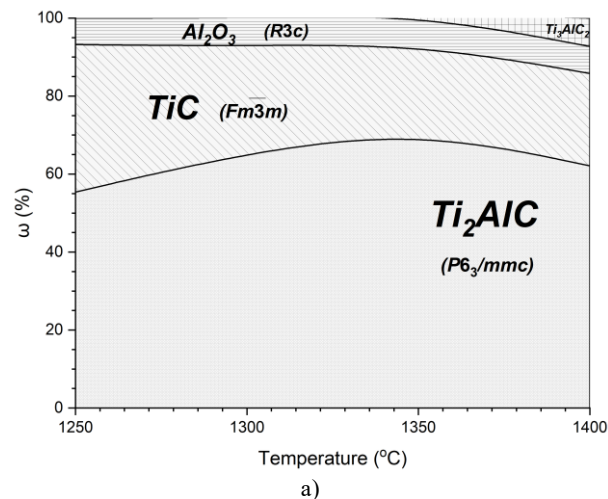


Рисунок 2. Фазовые диаграммы, показывающие изменения в составе полученных образцов в результате синтеза исходных прекурсоров $8Ti:Al_4C_3:1C$ при различных температурах (а) и времени синтеза (б)

Максимальное содержание Ti_2AlC (71,3%) достигается при температуре 1350 °C и времени синтеза 2 часа при использовании прекурсоров $Ti:C:Al_4C_3$.

На заключительном этапе исследования, используя оптимальные условия синтеза, мы проверили возможность масштабирования процесса путем увеличения массы загрузки (рисунок 3). Синтезы проводились с массой загрузки 1 г, 50 г и 100 г. Результаты показали, что с увеличением массы загрузки выход Ti_2AlC немного снижается: при массе 1 г он составлял 71,3%, при 50 г – 70,4%, а при 100 г – 67,8%. Это снижение может быть связано с менее эффективным

теплообменом и диффузией в более крупных образцах, что затрудняет полное протекание реакции. Увеличение загрузки компонентов незначительно влияет только на выход, при этом параметры решетки целевого продукта (Ti_2AlC) остаются одинаковыми, свидетельствуя об идентичности кристаллической структуры. При соблюдении идентичности параметров пробоподготовки и синтеза (время и скорость размола, температура синтеза, время выдержки, скорость охлаждения) морфология конечного продукта должна быть идентична (размер, структурированность, дефекты).

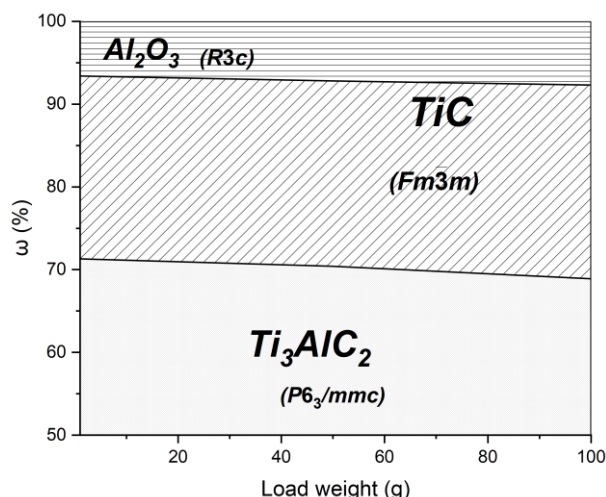


Рисунок 3. Фазовые диаграммы, показывающие изменения в составе полученных образцов в результате синтеза исходных прекурсоров $8Ti:Al_4C_3:1C$ при различной массе загрузки, температуре $1350\text{ }^{\circ}C$ и времени синтеза 2 часа

Таким образом, оптимизированные условия синтеза Ti_2AlC выявленные в данной работе являются: температура $1350\text{ }^{\circ}C$, время 2 часа, использование прекурсоров $Ti:C:Al_4C_3$. Масштабирование процесса возможно с незначительным снижением выхода, что открывает перспективы для промышленного производства этого материала. К примеру, авторы работы [20] которые использовали тот же состав прекурсоров $Ti:C:Al_4C_3 - 8:1:1$ для синтеза Ti_2AlC получили оптимальное значение температуры спекания в $1400\text{ }^{\circ}C$ при времени выдержки 1 ч (скорость нагрева $10\text{ }^{\circ}C/\text{мин}$), при котором получается также Ti_2AlC и примесный TiC (не указано соотношение).

Для наглядности представлена дифракционная картина полученной фазы Ti_2AlC (синтез на 1 г), при оптимальных условиях. Пики примесных соединений (Al_2O_3 и TiC) четко прослеживаются и помечены на рентгенограмме. Полученный Ti_2AlC был индексируется в пространственной группе $P6_3/mmc$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 3,0364(9)\text{ \AA}$, $c = 13,6432(2)\text{ \AA}$, объем = $108,940(5)\text{ \AA}^3$, что хорошо согласуется с базой данных [21] (ICSD 184886) (рисунок 4).

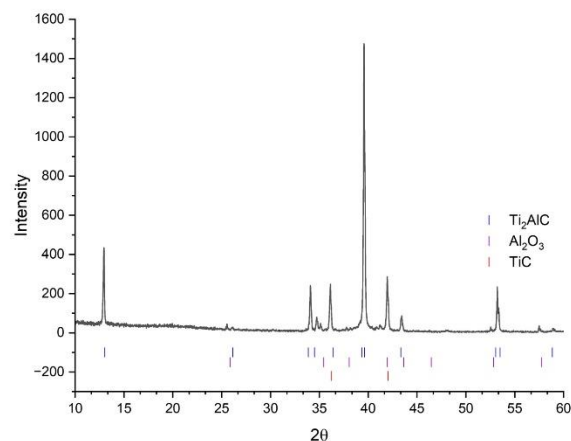


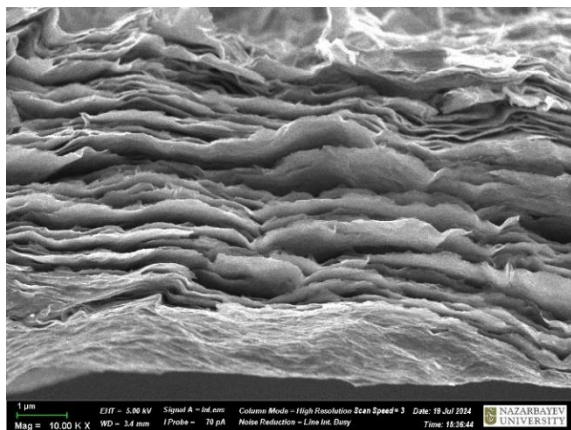
Рисунок 4. Дифрактограмма Ti_2AlC , синтезированного при оптимальных условиях (синтез на 1 г)

Для подтверждения возможности синтеза $MXene$ (Ti_2CT_x) из полученной MAX (Ti_2AlC) мы проводили стандартное вытравливание алюминия с целью деляминации и образования водной суспензии. Концентрация полученной суспензии при загрузке MAX фазы 18 мг/мл достигала 8 мг/мл , что соответствует выходу $44,4\%$. Аналогично была получена суспензия Ti_2CT_x из коммерческой MAX фазы (Carbon-Ukraine). Полученная концентрация суспензии при той же загрузке MAX фазы 18 мг/мл составила только 9 мг/мл , что соответствует выходу 50% . Незначительное различие между выходами может быть обусловлено разницей в размерах частиц, исследуемых MAX фаз: чем меньше размеры частиц, тем быстрее и полнее будет происходить процесс вытравливания Al при одинаковых условиях.

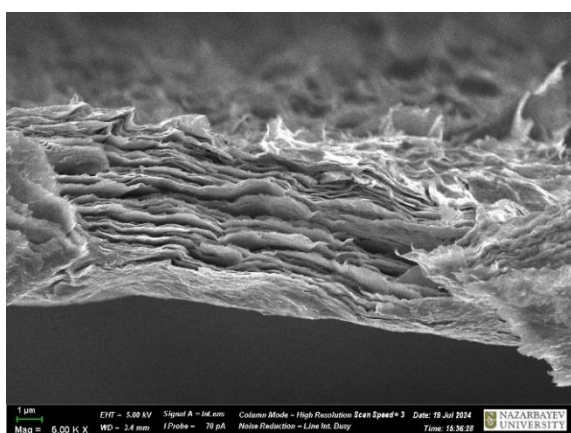
Из полученных суспензий были сформированы пленки с использованием вакуумной фильтрации для последующего анализа. Полученные образцы были промаркированы следующим образом: синтезированным из полученного нами $Ti_2AlCT_x - Ti_2CT_x(\text{syn})$, и синтезированный из коммерческого материала – $Ti_2CT_x(\text{com})$.

Морфология пленок $Ti_2CT_x(\text{syn})$ и $Ti_2CT_x(\text{com})$ была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 5 представлены микрофотографии поперечных сечений полученных пленок. Видны отдельные слои Ti_2CT_x , равномерно отделенные друг от друга, образуя плотную слоистую структуру. Значительной разницы в наблюдаемой морфологии лепестков между этими материалами не наблюдается, подтверждая то, что синтезированный нами материал идентичен зарекомендованному коммерческому.

Синтезированный $Ti_2CT_x(\text{syn})$ был подвергнут электрохимическим испытаниям и проведено сравнение с коммерческим образцом $Ti_2CT_x(\text{com})$. Циклическая вольтамперометрия проводилась при скорости развертки 5 мВ/с в разных диапазонах потенциалов (рисунок 6).



а)

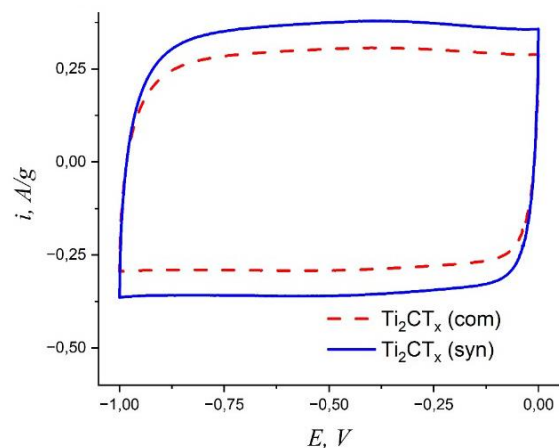


б)

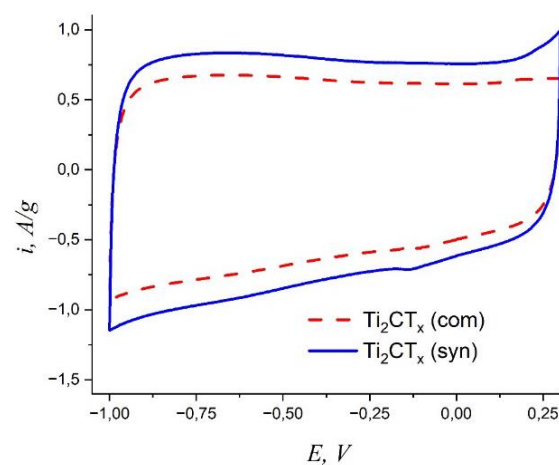
Рисунок 5. Изображения SEM полученных фаз MXene: $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{syn})$ (а) и $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{com})$ (б)

В узком диапазоне потенциалов от -1 до 0 В, синтезированный $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{syn})$ продемонстрировал удельную ёмкость 41 мАч/г, тогда как коммерческий образец $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{com})$ показал ёмкость 37 мАч/г. При расширении окна потенциалов до -1 – $0,3$ В удельные ёмкости увеличились до 46 мАч/г и $44,2$ мАч/г соответственно. Полученные кривые циклической вольтамперометрии по форме и ёмкости согласуются с ранее опубликованными данными [22].

На CV-кривых в более широком окне потенциалов наблюдаются дополнительные пики, связанные с паразитными реакциями. В анодной области при потенциалах положительнее 0 В, происходит окисление Ti_2CT_x , что проявляется в увеличении анодного тока. Более высокий вклад паразитных реакций наблюдается в синтезированном материале $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{syn})$, что, вероятно, связано с большей удельной поверхностью, что также подтверждается большим плато накопления заряда в двойном электрическом слое. Возможно, синтезированная МАХ фаза имеет меньший размер частиц, что приводит к увеличению удельной поверхности после получения MXene и, соответственно, к более выраженным эффектам, связанным с паразитными реакциями.



а)



б)

Рисунок 6. Кривые циклической вольтамперометрии (CV) для 2 циклов синтезированного и коммерческого MXene $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{syn})$ при скорости развертки 5 мВ/с: диапазон от -1 до 0 В (а) и от -1 до $0,3$ В (б)

Таким образом, исследование подтвердило, что материал MXene $\text{Ti}_2\text{CT}_x(\text{syn})$, полученный из синтезированной нами МАХ фазы, демонстрирует электрохимическое поведение, сходное с коммерчески доступным материалом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работы были оптимизированы условия синтеза Ti_2AlC с подбором смеси прекурсоров, определением времени и температуры синтеза. Было установлено, что использование прекурсоров $\text{Ti}:\text{C}:\text{Al}_4\text{C}_3$ при температуре 1350 °С и времени реакции 2 часа позволяет достичь максимального содержания Ti_2AlC ($71,3\%$). Проверка возможности масштабирования процесса синтеза показала, что увеличение массы загрузки до 100 г приводит к незначительному снижению выхода Ti_2AlC (до $67,8\%$), что может быть связано с менее эффективным теплообменом и диффузией в более крупных образцах. Тем не менее, полученные результаты свидетельствуют о перспективности масштабирования процесса для промышленного производства Ti_2AlC без существенной потери качества продукта.

Синтезированный материал Ti_2AlC был успешно преобразован в MXene $Ti_2CT_x(syn)$. Полученная MXene-фаза продемонстрировала электрохимические свойства, сопоставимые с коммерчески доступным материалом $Ti_2CT_x(com)$. При проведении циклической вольтамперометрии в различных окнах потенциала синтезированный MXene показал удельную емкость 41–46 мАч/г, что близко к показателям коммерческого образца (37–44,2 мАч/г). Таким образом, проведенное исследование позволило определить оптимальные условия синтеза Ti_2AlC с высоким выходом и подтвердило возможность его эффективного преобразования в MXene-материал с перспективными электрохимическими свойствами.

Благодарность

Работа выполнена в рамках программно-целевого финансирования Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант № BR21882200).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Backes C. et al. Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation // Chem. Mater. American Chemical Society. – 2017. – Vol. 29, No. 1. – P. 243–255.
2. Naguib M. et al. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 // Adv. Mater. John Wiley & Sons, Ltd. – 2011. – Vol. 23, No. 37. – P. 4248–4253.
3. 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.
4. Wei Y. et al. Advances in the Synthesis of 2D MXenes // Adv. Mater. John Wiley & Sons, Ltd. – 2021. – Vol. 33, No. 39. – P. 2103148.
5. Fu L., Xia W. MAX Phases as Nanolaminate Materials: Chemical Composition, Microstructure, Synthesis, Properties, and Applications // Adv. Eng. Mater. John Wiley & Sons, Ltd. – 2021. – Vol. 23, No. 4. – P. 2001191.
6. Naguib M. et al. 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials // Adv. Mater. John Wiley & Sons, Ltd. – 2014. – Vol. 26, No. 7. – P. 992–1005.
7. Lukatskaya M.R. et al. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides // Nat. Energy. – 2017. – Vol. 2, No. 8. – P. 17105.
8. Seh Z.W. et al. Two-Dimensional Molybdenum Carbide (MXene) as an Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution // ACS Energy Lett. American Chemical Society. – 2016. – Vol. 1, No. 3. – P. 589–594.
9. Delgado S. et al. Catalytic activity of 2D MXenes toward electroreduction processes: Oxygen reduction and hydrogen evolution reactions // Int. J. Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 55. – P. 1050–1061.
10. Barsoum M.W. The MN+1AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates // Prog. Solid State Chem. – 2000. – Vol. 28, No. 1. – P. 201–281.
11. Skakov M. et al. Effect of a High-Temperature Treatment on Structural-Phase State and Mechanical Properties of IMC of the Ti-25Al-25Nb at.% System // Materials. – 2022. – Vol. 15, No. 16.
12. Sun Z. et al. Calculated elastic properties of M_2AlC ($M=Ti, V, Cr, Nb$ and Ta) // Solid State Commun. – 2004. – Vol. 129, No. 9. – P. 589–592.
13. Lei W. et al. Direct synthesis and characterization of single-phase tantalum nitride (Ta_2N) nanocrystallites by dc arc discharge // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 459, No. 1. – P. 298–301.
14. Starodubtseva A. et al. Evaluation of perspectives for the synthesis of Ti_3AlC_2 in Kazakhstan for supercapacitor application // Chem. Bull. Kazakh Nat. Univ. – 2024. – Vol. 113, No. 4 SE-Inorganic Chemistry.
15. Zhou A. 2 - Methods of MAX-phase synthesis and densification – II / ed. Low I.M.B.T.-A. in S. and T. of M.P. Woodhead Publishing. – 2012. P. 21–46.
16. Khan M.U. et al. Factors influencing synthesis and properties of MAX phases // Sci. China Mater. – 2024. – Vol. 67, No. 11. – P. 3427–3455.
17. Toby B.H., Von Dreele R.B. GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package // J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography. – 2013. – Vol. 46, No. 2. – P. 544–549.
18. Ghidui M. et al. Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance // Nature. – 2014. – Vol. 516, No. 7529. – P. 78–81.
19. Haemers J., Gusmão R., Sofer Z. Synthesis Protocols of the Most Common Layered Carbide and Nitride MAX Phases // Small Methods. – 2020. – Vol. 4, No. 3.
20. Gauthier-Brunet V. et al. Reaction synthesis of layered ternary Ti_2AlC ceramic // J. Eur. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 29, No. 1. – P. 187–194.
21. <https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-12990/>
22. Kurra N. et al. Mapping (Pseudo)Capacitive Charge Storage Dynamics in Titanium Carbide MXene Electrodes in Aqueous Electrolytes Using 3D Bode Analysis // Energy Storage Materials. – 2021. – Vol. 39. – P. 347–353.

**ҚАЗАҚСТАНДЫҚ ПРЕКУРСОРЛАРДЫ ҚОЛДАНА ОТЫРЫП,
 Ti_2AlC СИНТЕЗ ПРОЦЕСІН КӨПДЕНГЕЙЛІ ОҢТАЙЛАНДЫРУ**

**Қ. М. Жұмаділ¹, Т. В. Кан¹, С. Д. Мәлік¹, М. К. Скаков², А. Ж. Миниязов³,
Н. М. Мухамедова³, Ғ. Қ. Жанболатова³, Ф. И. Мальчик^{1*}**

¹ *Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан*

² *«Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы» РМК, Курчатов, Қазақстан*

³ *ҚР ҰЯО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан*

** Байланыс үшін e-mail: frodo-007@mail.ru*

2D MXene материалдары өзінің көпфункционалдылығымен қолданылуына байланысты айтарлықтай қызығушылық тудырады. MXene материалдары тиісті MAX фазалардан алынады, олардың синтезі әртүрлі жоғары температуралық әдістермен (1100-ден 1450 °C-қа дейін) жүзеге асырылады. Ti_2AlC – сәйкес 2D материалын шығаратын MAX фазаларының өкілдерінің бірі- Ti_2C . Ti_2C -тің ең көп тараған қолданылуы суперконденсаторлардың белсенді электрод материалы және сутегі бөліну реакцияларының катализаторлары үшін матрица ретінде кездеседі.

Бұл жұмыста біз Ti_2AlC материалының синтезін зерттеп, соңғы өнімнің массасы бойынша ең үлкен шығымдылыққа қол жеткізу үшін процесті көп деңгейлі оңтайландыруды жүргіземіз. Зерттеу нәтижелері бойынша оңтайлы температура мен синтез уақыты сәйкесінше 1350 °C және 2 сағатты құрады. Бұл жұмыстың ерекшеліктерінің бірі – Қазақстандық прекурсорларды пайдалану және процесті масштабтаумен эксперименттер жүргізу (1-ден 100 г өнімге дейін), бұл болашақта Ti_2AlC материалының коммерциялық синтезін жүзеге асыруға мүмкіндік береді. Оңтайлы жағдайда синтезделген Ti_2AlC -тен Ti_2C сәтті алынды, ол суперконденсатор үшін электрод материалы ретінде пайдаланылды және коммерциялық Ti_2C -мен салыстыруға болатын электрохимиялық сипаттамаларды көрсетті.

Түйін сөздер: MAX фаза, MXene, Ti_2AlC , Ti_2C , жоғары температуралық синтез.

**MULTILEVEL OPTIMIZATION OF Ti_2AlC SYNTHESIS PROCESS
USING PRECURSORS OF KAZAKHSTAN ORIGIN**

**Q. M. Zhumadil¹, T. V. Kan¹, S. D. Malik¹, M. K. Skakov², A. Zh. Miniyazov³,
N. M. Mukhamedova³, G. K. Zhanbolatova³, F. I. Malchik^{1*}**

¹ *Al-Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan*

² *RSE “National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan”, Kurchatov, Kazakhstan*

³ *Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan*

** E-mail for contacts: frodo-007@mail.ru*

2D materials of the MXene family have attracted significant interest due to their multifunctional applications. MXene materials are derived from corresponding MAX phases, which are synthesized using various high-temperature methods (ranging from 1100 to 1450 °C). Ti_2AlC is one of the representatives of MAX phases, from which the corresponding 2D material, Ti_2C , is obtained. The most common applications of Ti_2C include its use as an active electrode material for supercapacitors and as a matrix for hydrogen evolution reaction catalysts.

In this work, we conduct a study on the synthesis of Ti_2AlC material, with multi-level optimization of the process to achieve the highest yield of the final product by mass. Based on the results of the study, the optimal synthesis temperature and time were determined to be 1350 °C and 2 hours, respectively. One of the distinctive features of this work is the use of precursors of Kazakhstan origin and the scaling up of the process (from 1 to 100 g of product), which will enable the commercial synthesis of Ti_2AlC material in the future. From the Ti_2AlC synthesized under optimal conditions, Ti_2C was successfully obtained and used as an electrode material for a supercapacitor, demonstrating electrochemical performance comparable to that of commercial Ti_2C .

Keywords: MAX phase, MXene, Ti_2AlC , Ti_2C , high temperature synthesis.