

М. Әліпұлы*, Ш. Султахан, Е. Есжан, У. Жантیکеев, К. Шакенов
Satbayev Univeristy,
050013, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22
*e-mail: mukhtaralipuly@gmail.com

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НАНОКОМПОЗИТОВ $Ti_3C_2T_x/Si$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Аннотация: Настоящее исследование посвящено изучению фундаментальных закономерностей формирования гетероструктур на основе двумерных карбидов титана ($Ti_3C_2T_x$ MXene) и кремнийсодержащих модификаторов различного генезиса. Актуальность работы обусловлена необходимостью создания стабильных анодных материалов, способных нивелировать значительные объемные изменения кремния в процессах электрохимического циклирования. В качестве прекурсоров были исследованы кристаллический кремний, биогенный кремний из рисовой шелухи и аморфный диоксид кремния с варьируемой дисперсностью. Синтез наноконкомпозитов осуществлялся методом высокоэнергетической механохимической активации в восстановительной среде этанола. Комплексный анализ методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии позволил установить, что использование биогенных аморфных модификаторов обеспечивает наиболее прецизионную однородность покрытия ламелей MXene. Выявлено, что ключевым фактором стабилизации интерфейса является формирование ковалентных мостиковых связей $Si-O-Ti$, иницируемое наличием активных гидроксильных групп на поверхности биогенного сырья. Установлено, что применение этанола в качестве дисперсионной среды эффективно предотвращает деградацию и окисление титановой матрицы, способствуя сохранению ламеллярной архитектуры композита. Полученные результаты расширяют научно-технологическую базу для разработки высокоэффективных электродов нового поколения для литий-ионных систем хранения энергии и функциональных каталитических покрытий.

Ключевые слова: MXene, $Ti_3C_2T_x$, наноконкомпозиты, кремний, биогенный диоксид кремния, рисовая шелуха, мокрое шаровое измельчение, электронная микроскопия.

Введение

Ландшафт наноструктурированных материалов претерпевает значительные изменения благодаря интеграции композитов MXene и кремния (Si), что обусловлено их существенным потенциалом в области электрохимии и катализа. MXene, класс двумерных (2D) материалов, обычно получаемых из карбидов, нитридов или карбонитридов переходных металлов, демонстрируют исключительную проводимость, механическую прочность и большую площадь поверхности, что является преимуществом для приложений хранения энергии, в частности, в литий-ионных аккумуляторах и суперконденсаторах [1]. Кроме того, кремний признан перспективным анодным материалом благодаря своей высокой теоретической емкости (примерно 4200 мАч/г) для хранения лития [2]. Однако создание композитов MXene/Si предлагает инновационный подход к смягчению некоторых присущих кремниевым электродам недостатков, в частности, значительных объемных изменений во время циклов, которые приводят к быстрому падению емкости [1-3]. Взаимодействие между этими материалами способно значительно улучшить электрохимические характеристики и стабильность, открывая путь для передовых технологий хранения энергии.

Несмотря на многообещающие характеристики композитов MXene/Si, сохраняются проблемы, касающиеся эффективного распределения порошков кремния по поверхности MXene. Поскольку кремниевые аноды подвергаются значительному расширению и сжатию во время электрохимического циклирования, обеспечение равномерной дисперсии частиц кремния на матрице MXene имеет решающее значение для поддержания эффективных электронных путей и снижения риска агрегации и окисления. Исследования показывают, что эффективность кремния в этих композитах в значительной степени зависит от природы

используемого прекурсора, который может представлять собой кристаллический кремний или биогенные источники, такие как кремний, полученный из рисовой шелухи [4-6]. Эти материалы обладают уникальным составом, который потенциально может улучшить межфазную химию и структурную целостность композитов MXene.

Основной целью данного исследования является изучение того, как характеристики кремниевых прекурсоров, в частности их кристалличность и происхождение, влияют на структурные и композиционные параметры нанокompозитов MXene/Si, полученных методом мокрого шарового измельчения (wet ball milling). В данной работе особое внимание уделяется роли жидкой среды в процессе механохимического синтеза. Использование этанола в качестве дисперсионной среды призвано не только предотвратить агломерацию, но и выступить в качестве мягкого восстановителя, минимизирующего окисление компонентов.

В то время как кристаллический кремний (c-Si) традиционно известен своей стабильностью при циклировании, биогенный кремний из рисовой шелухи привлекает внимание своей экологической устойчивостью и уникальными свойствами (высокая удельная поверхность, наличие активных поверхностных групп), которые могут сделать его конкурентоспособной альтернативой [4, 6]. В рамках исследования проводится сравнительный анализ четырех типов модификаторов: кристаллического Si высокой чистоты, чистого Si из рисовой шелухи и аморфных форм SiO₂. Работа направлена на выявление корреляций между природой кремниевых прекурсоров и результирующими свойствами интерфейса внутри композитов MXene, что внесет вклад в более широкое понимание и оптимизацию материалов для хранения энергии нового поколения.

Стабилизация анодов на основе кремния требует прецизионного проектирования гетерофазных границ, способных выдерживать значительные градиенты напряжений и сохранять пути транспорта зарядов. Даже в модельных структурах кристаллический кремний / аморфный SiO₂ наблюдается структурно измененная переходная зона, обусловленная интерфейсным напряжением, что может существенно влиять на показатели межфазного переноса [7]. Учитывая, что кремний остается ключевым объектом для разработки высокочастотных анодов [8], мы предполагаем, что использование биогенного кремния, полученного из рисовой шелухи, может обеспечить формирование более реакционноспособного интерфейса. В отличие от традиционного кристаллического кремния, биогенный кремнезем (преимущественно аморфный при контролируемой термообработке) обладает поверхностью, склонной к гидроксильной модификации, что способствует возникновению ковалентных связей Si–O–Ti на границе с MXene [9, 10]. Данная гипотеза также подкрепляется существующими различиями в структуре кристаллических и аморфных силикатов, которые определяют плотность дефектов и способность к аккомодации напряжений в нагруженных гетероструктурах [11].

Методологически использование мокрой механохимической обработки в среде этанола обосновано тем, что высокоэнергетическое измельчение в реакционноспособной жидкой среде позволяет совместить диспергирование с *in situ* пассивацией и функционализацией поверхности [12, 13]. Такой контроль поверхности критически важен, так как образование изолирующих оксидных фаз может подавлять межфазный перенос заряда [14]. Следовательно, сравнительный анализ кристаллического Si, биогенного кремния и аморфного SiO₂ необходим для понимания того, как баланс аморфной и кристаллической фаз влияет на связывание и компенсацию напряжений [9, 15]. Конечной целью является определение условий, обеспечивающих максимальную прочность связи Si–O–Ti при сохранении ламеллярной морфологии и эффективного буферного эффекта против накопления механических напряжений [10, 16].

Таким образом, разработка нанокompозитов MXene/Si представляет собой значительные возможности и вызовы, требующие тщательного изучения. Данное исследование призвано предоставить ценные сведения о том, как выбор прекурсора кремния и условия механохимической обработки влияют на эффективность композита и формирование межфазных границ (в том числе связей Si–O–Ti), что в конечном итоге может способствовать прогрессу в создании экологически чистых и эффективных технологий хранения энергии.

Материалы и методы

Исходные материалы

В качестве прекурсора для формирования двумерной матрицы использовался супернатант карбида титана ($Ti_3C_2T_x$), полученный после стадии кислотного травления Ti_3AlC_2 и последующего расслоения. Для удаления непрореагировавших частиц МАХ-фазы смесь подвергалась отстаиванию и центрифугированию, после чего отбиралась верхняя фракция (супернатант), содержащая диспергированные моно- и малослойные фрагменты MXene.

Для модификации поверхности MXene были использованы четыре типа кремнийсодержащих материалов, различающихся степенью кристалличности и происхождением:

1. Кристаллический кремний (c-Si) высокой чистоты – в качестве референсного образца.
2. Биогенный кремний, полученный из рисовой шелухи (чистый Si).
3. Аморфный диоксид кремния (SiO_2), синтезированный из рисовой шелухи при соотношении сырья к щелочи (Rice Husk:NaOH) равном 1:10.
4. Аморфный диоксид кремния (SiO_2), синтезированный из рисовой шелухи при соотношении сырья к щелочи (Rice Husk:NaOH) равном 1:2.

Выбор материалов на основе рисовой шелухи обусловлен их развитой удельной поверхностью и наличием поверхностных гидроксильных групп (-OH), способствующих химическому взаимодействию с функциональными группами MXene.

Методика синтеза композитов

Синтез нанокомпозитов $Ti_3C_2T_x/Si$ осуществлялся методом механохимической активации (мокрое шаровое измельчение).

Процедура синтеза включала следующие этапы (рис. 1):

1. Подготовка реакционной смеси: В стаканы из диоксида циркония (ZrO_2) помещался отобранный объем супернатанта MXene и соответствующий кремнийсодержащий модификатор.

2. Выбор дисперсионной среды: В систему добавлялся этанол до общего объема жидкой фазы 10 мл. Этанол использовался для создания стабильной суспензии, снижения поверхностного натяжения и предотвращения агломерации наночастиц. Кроме того, этанол выступал в роли мягкого восстановителя и защитного агента, препятствующего окислению $Ti_3C_2T_x$ и кремния в процессе механической обработки.

3. Параметры помола: Механохимическая обработка проводилась в присутствии мелющих шаров из ZrO_2 . Массовое отношение мелющих тел к порошку (Ball-to-Powder Ratio, BPR) составляло 10:1. Скорость вращения стаканов была установлена на уровне 350 об/мин. Продолжительность синтеза составляла 3 часа.

4. Постобработка: Полученную суспензию промывали для удаления остаточных реагентов и центрифугировали. Финальный осадок подвергался вакуумной сушке при температуре 80 °C в течение 12 часов.



Рисунок 1 – Схематическое изображение процесса синтеза нанокомпозитов

Методы исследования

Морфология полученных образцов и особенности распределения частиц кремния на поверхности MXene изучались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Элементный состав и наличие химических связей оценивались методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

Результаты и обсуждение

Морфологические особенности композитов $Ti_3C_2T_x/Si$ и их элементный состав

В результате применения метода мокрого шарового измельчения (wet ball milling) было установлено, что все исследуемые образцы успешно сохранили свою фундаментальную многослойную и ламеллярную морфологию, характерную для фазы MXene, что отчетливо

подтверждается полученными СЭМ-изображениями. Тем не менее, в процессе механохимической активации микрорельеф поверхности двумерных пластин претерпел качественные изменения: наблюдается заметное увеличение шероховатости и появление многочисленных мелкодисперсных включений. Данные структурные элементы представляют собой частицы кремнийсодержащих материалов, которые в ходе синтеза были равномерно и гомогенно распределены по всей доступной площади поверхности матричного материала $Ti_3C_2T_x$, формируя развитый интерфейс композита.

Детальный анализ микрофотографий, полученных при увеличениях 1000× и 2000×, позволяет идентифицировать присутствие плотных частиц округлой формы, локализованных на поверхности матричного материала (рис. 2). При более высоком разрешении (увеличение 2000×) отчетливо визуализируется частичная инкорпорация отдельных частиц кремния в межпакетные пространства ламелей $Ti_3C_2T_x$, что ведет к формированию зон плотного межфазного контакта. Данный морфологический признак подтверждает превалирование механизмов механического закрепления частиц Si, обусловленных интенсивными ударно-истирающими воздействиями в процессе высокоэнергетического шарового помола.

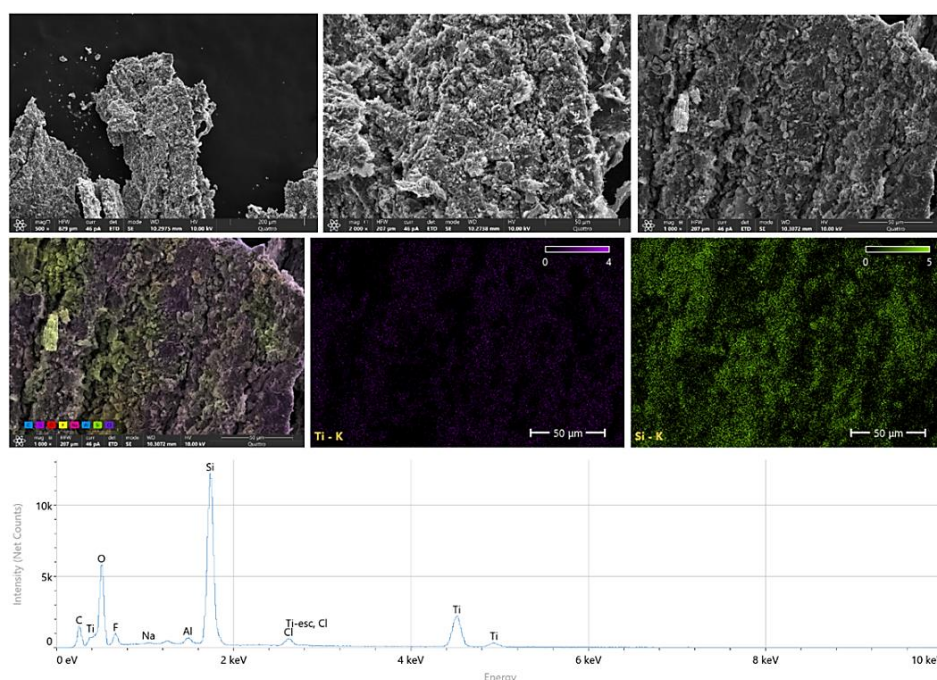


Рисунок 2 – СЭМ-изображение и ЭДС-спектр нанокompозита $Ti_3C_2T_x$ с кристаллическим кремнием (c-Si)

На локальных участках фиксируется повышение микрошероховатости поверхности MXene, свидетельствующее о частичной деформации атомарных слоев под влиянием приложенной механической энергии, при этом базовая структурная целостность двумерного материала остается ненарушенной. Согласно данным энергодисперсионного микроанализа (ЭДС), в составе исследуемого образца присутствуют характеристические элементы Ti, C, O, F и Si. Массовая доля кремния достигает 27,8%, что указывает на высокую эффективность адгезии кристаллических прекурсоров к проводящей подложке.

Результаты картирования распределения элементов демонстрируют преимущественную концентрацию Si вдоль границ пластин и по периферии частиц $Ti_3C_2T_x$ – в зонах наиболее активной адсорбции и потенциального формирования химических связей типа Si–O–Ti. Увеличение процентного содержания кислорода относительно исходного (немодифицированного) MXene косвенно подтверждает гипотезу о формировании переходного оксидного слоя на границе раздела фаз Ti и Si, что характерно для гетероструктур подобного типа.

При малом увеличении (100×) на СЭМ-микрофотографиях поверхность слоев MXene характеризуется однородной, слегка зернистой текстурой без видимых признаков крупнодисперсных фаз (рис. 3). Однако повышение разрешающей способности до 500× и

выше позволяет визуализировать наличие многочисленных наноразмерных сферических гранул. Данные структурные элементы формируют дискретные островковые кластеры, характеризующиеся высокой адгезией к базальным плоскостям $Ti_3C_2T_x$, что свидетельствует о преобладании адсорбционного механизма фиксации модификатора.

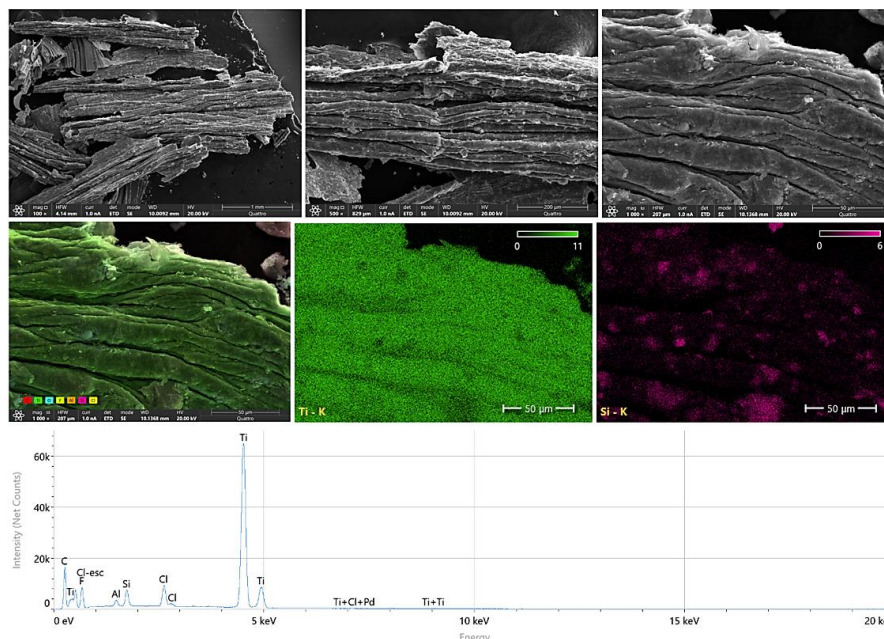


Рисунок 3 – СЭМ-изображение и ЭДС-спектр нанокompозита $Ti_3C_2T_x$ с биогенным кремнием из рисовой шелухи

Согласно результатам энергодисперсионного микроанализа (ЭДС), содержание кремния в данном образце составляет порядка 2,1% масс. при значительном содержании титана (52,0% масс.). Столь умеренная концентрация кремния указывает на ограниченную степень инкорпорации частиц SiO_2 и относительно невысокую интенсивность химического взаимодействия с поверхностью матрицы. Тем не менее, данные карт распределения элементов (mapping) подтверждают гомогенность осаждения кремнийсодержащих фаз на поверхности $Ti_3C_2T_x$, что доказывает эффективность совместной механохимической обработки даже для аморфных прекурсоров.

Относительно низкое содержание кремния в составе композита может быть обусловлено спецификой реакционной способности аморфного диоксида кремния. Взаимодействие между компонентами в данной системе носит преимущественно физический характер и реализуется за счет сил Ван-дер-Ваальса, без существенного формирования ковалентных мостиковых связей, что подтверждается сохранением элементного баланса матрицы».

При анализе СЭМ-микрофотографий образца с малым увеличением (100×) визуализируется морфологически стабильная поверхность MXene, характеризующаяся наличием гомогенного слоя мелкодисперсных фаз (рис. 4). Детальное изучение при увеличениях 500× и 1000× позволяет идентифицировать округлые пористые наноструктуры диаметром 50-100 нм, которые равномерно распределены по базальным плоскостям материала. Несмотря на сохранение типичной ламеллярной структуры $Ti_3C_2T_x$, отмечается выраженное снижение гладкости поверхности, что свидетельствует о формировании тонкого наноразмерного покрытия из аморфных фаз кремния или его диоксида.

Согласно результатам энергодисперсионного анализа (ЭДС), в элементном составе композита присутствуют Ti, C, O, F и Si. Количественный анализ фиксирует массовую долю кремния на уровне 6,5 % при содержании титана 77,6 %. Сочетание относительно невысокой концентрации Si с исключительной однородностью его распределения подтверждает гипотезу о том, что кремнийсодержащий модификатор присутствует на поверхности матрицы в виде ультратонкого аморфного слоя, а не в форме изолированных макроскопических агрегатов.

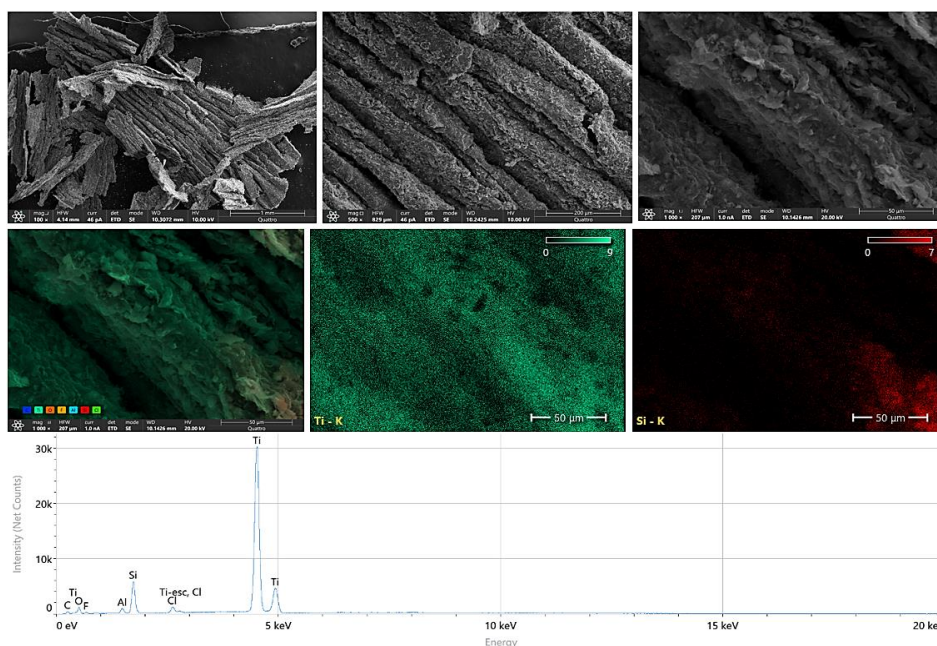


Рисунок 4 – СЭМ-изображение и ЭДС-спектр нанокompозита $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ с аморфным SiO_2 (соотношение 1:10)

Результаты элементного картирования демонстрируют сплошное покрытие поверхности МХене кремнием с минимальной локальной агломерацией. Подобный характер распределения обусловлен высокой степенью дисперсности биогенного прекурсора из рисовой шелухи и наличием активных поверхностных гидроксильных групп. Данные группы способны вступать в химическое взаимодействие с функциональными фрагментами Ti-OH и Ti-O-F на поверхности МХене еще на стадии предварительной обработки и травления.

Дополнительным фактором, обеспечивающим структурную стабильность, выступило использование этанола в процессе механохимического помола. Среда этанола эффективно снизила поверхностную энергию частиц, предотвращая их коалесценцию и обеспечивая равномерную седиментацию на матрице. Таким образом, данный метод модификации позволяет достичь прецизионного изменения свойств поверхности МХене без нарушения его исходной двумерной морфологии.

Исследуемый образец (рис. 5) характеризуется наиболее выраженным развитием микрорельефа поверхности среди всей серии синтезированных материалов.

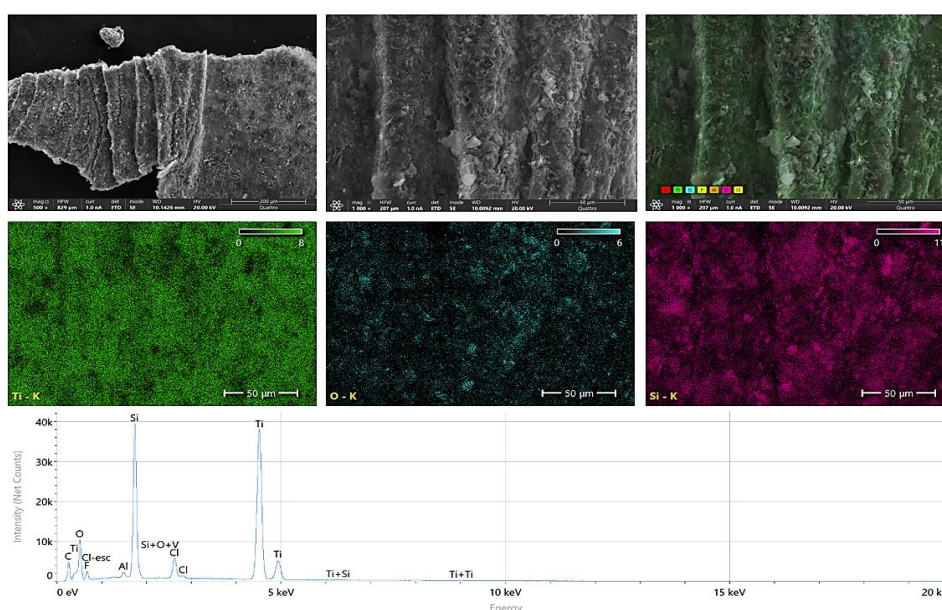


Рисунок 5 – СЭМ-изображение и ЭДС-спектр нанокompозита $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ с аморфным SiO_2 (соотношение 1:2)

При умеренном увеличении ($500\times$) визуализируется плотная сеть нанодисперсных фаз, демонстрирующих высокую степень адгезии к базальным плоскостям MXene. Детальная микроскопия при разрешении $1000\times$ позволяет установить, что модифицирующие частицы обладают неправильной аморфной формой с характерным размерным диапазоном 70-150 нм. Несмотря на тенденцию к образованию локальных агрегатов, крупные макроскопические агломераты отсутствуют, что свидетельствует о высокой эффективности диспергирования. В ряде областей частицы формируют развитую пористую архитектуру, представляющую собой аморфный диоксид кремния, гомогенно осажденный на поверхность проводящей подложки.

Данные энергодисперсионного анализа (ЭДС) фиксируют содержание кремния на уровне 16,2 % масс. при значительной доле кислорода (27,5% масс.), что однозначно верифицирует присутствие SiO_2 в составе поверхностного слоя. Относительный избыток кислорода в сравнении с другими образцами указывает на частичное окисление кремниевого прекурсора в процессе травления или интенсивной механохимической активации. При этом значительная часть Si–O связей, вероятно, трансформировалась в устойчивые гетероядерные мостики типа Si–O–Ti, обеспечивающие прочную химическую фиксацию аморфных фаз на поверхности $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Результаты элементного картирования подтверждают прецизионную однородность распределения кремния по всей площади образца без формирования зон градиентной концентрации. Сравнительный анализ с предыдущим образцом (1:10) показывает, что варьирование доли кремния в исходной реакционной смеси (переход к соотношению 1:2) позволяет управлять плотностью формируемого покрытия и итоговым содержанием активной фазы в композите.

Обобщающий сравнительный анализ всей серии из четырех образцов демонстрирует жесткую детерминированность характера модификации от природы выбранного кремнийсодержащего материала. Установлено, что кристаллический кремний (c-Si) обеспечивает достижение максимальной массовой концентрации целевого элемента, однако сопровождается образованием изолированных крупнодисперсных частиц. В свою очередь, аморфные формы диоксида кремния способствуют формированию сплошных и равномерных покрытий, хотя и при более низком суммарном содержании Si. Наиболее сбалансированные структурные характеристики были достигнуты при использовании биогенных прекурсоров из рисовой шелухи, где кремний представлен мелкодисперсными аморфными частицами с оптимальным сочетанием гомогенности распределения и химической связанности с матрицей.

Наличие характеристических сигналов Si во всех зарегистрированных ЭДС-спектрах служит неоспоримым доказательством успешности модификации поверхности MXene. Возникновение интенсивных пиков Si $K\alpha$ в энергетическом диапазоне 1,73-1,75 кэВ, коррелирующее со снижением интенсивности фона титана и ростом содержания кислорода, прямо указывает на формирование межфазных слоев Si–O–Ti и SiO_2 , типичных для данных гетерогенных систем. Таким образом, разработанный протокол модификации обеспечил надежное закрепление кремнийсодержащих компонентов на поверхности $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ посредством комбинированных механизмов: физической адсорбции, механической инкорпорации и образования ковалентных Si–O–Ti мостиков.

Резюмируя полученные данные, можно утверждать, что предложенная методология, сочетающая *in-situ* модификацию на стадии травления с последующим высокоэнергетическим мокрым помолотом в среде этанола, является эффективным инструментом создания устойчивых нанокомпозитов Si–MXene. Роль этанола в данном процессе многогранна: он не только обеспечивает качественное диспергирование компонентов, но и функционирует как мягкий восстановитель и антиоксидант, нивелируя деградацию структуры $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Полученная архитектура материалов – многослойные пластины MXene с развитым интерфейсом и равномерно распределенными частицами Si/ SiO_2 – определяет их высокую перспективность для применения в передовых электрохимических устройствах хранения энергии, каталитических процессах и в качестве компонентов многофункциональных защитных покрытий».

Заключение

На основании проведенного комплексного исследования по разработке и характеристике нанокомпозитов системы $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /Si можно сделать следующие выводы. Была продемонстрирована высокая эффективность предложенной методики, сочетающей *in-situ* модификацию на стадии травления MAX-фазы с последующей механохимической

активацией в среде этанола. Данный подход позволил обеспечить стабильную инкорпорацию кремнийсодержащих добавок при полном сохранении уникальной многослойной морфологии MXene.

Установлено, что природа и фазовый состав кремниевых прекурсоров являются определяющими факторами в формировании микрорельефа поверхности композита. Кристаллический кремний (с-Si) обеспечивает максимальную концентрацию активного компонента (до 27,8% масс.), однако характеризуется образованием крупных изолированных агломератов. В свою очередь, использование биогенных источников из рисовой шелухи (аморфный SiO₂ и чистый Si) способствует созданию прецизионно равномерных, тонких покрытий с развитой удельной поверхностью.

Данные энергодисперсионного микроанализа (ЭДС) и картирования подтвердили наличие комбинированного механизма фиксации частиц, включающего как физическую адсорбцию и механическое внедрение в межпакетные промежутки, так и химическое взаимодействие с образованием гетероядерных мостиковых связей Si–O–Ti. Подтверждена критическая роль этанола как защитного агента и мягкого восстановителя, предотвращающего деградацию матрицы до диоксида титана (TiO₂). Таким образом, полученные материалы, сочетающие высокую проводимость MXene с функциональными свойствами кремния, обладают значительным потенциалом для применения в высокоэнергоемких анодах литий-ионных аккумуляторов и каталитических системах нового поколения.

Список литературы

1. Burgeoning Silicon/MXene Nanocomposites for Lithium Ion Batteries: A Review / P. Zhang et al // *Advanced Functional Materials*. – 2024. – № 34(37). <https://doi.org/10.1002/adfm.202402307>.
2. MXene/Si@SiOx@C Layer-by-Layer Superstructure with Autoadjustable Function for Superior Stable Lithium Storage / Y. Zhang et al // *ACS Nano* – 2019. – № 13(2). – P. 2167-2175. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b08821>.
3. Ti₃C₂T_x MXene Nanosheets as a Robust and Conductive Tight on Si Anodes Significantly Enhance Electrochemical Lithium Storage Performance / M. Xia et al // *ACS Nano*. – 2020. – № 14(4). – P. 5111-5120. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01976>.
4. Sun L. Silicon-Based Materials from Rice Husks and Their Applications / L. Sun, K. Gong // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2001. – № 40(25). – P. 5861-5877. <https://doi.org/10.1021/ie010284b>.
5. MXene Frameworks Promote the Growth and Stability of LiF-Rich Solid–Electrolyte Interphases on Silicon Nanoparticle Bundles / Y. Yan et al // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – № 12(16). – P. 18541-18550. <https://doi.org/10.1021/acsaami.0c01959>.
6. Oboh I. Use of Rice Husk and Rice Husk Ash for Metallurgical Grade Silicon: The Production, Purification and Upgrade / I. Oboh, A. Ihom, I. Markson // *International Journal of Engineering and Modern Technology*. – 2023. – № 9(1). – P. 83-99. <https://doi.org/10.56201/ijemt.v9.no1.2023.pg83.99>.
7. Electromagnetic characteristics of biosilica from rice husk / V. Buz'ko et al // *E3s Web of Conferences*. – 2021. – № 263. – P. 01013. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126301013>.
8. Chen J. Thermal contact resistance across nanoscale silicon dioxide and silicon interface / J. Chen, G. Zhang, B. Li // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – № 112(6). <https://doi.org/10.1063/1.4754513>.
9. 5L-Scale Magnesio-Milling Reduction of Nanostructured SiO₂ for High Capacity Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries / W. Cho et al // *Nano Letters*. – 2016. – № 16(11). – P. 7261-7269. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03762>.
10. Fiber-cement composite using rice stalk fiber and rice husk ash: Mechanical and physical properties / M. Ghofrani et al // *Journal of Composite Materials*. – 2014. – № 49(26). – P. 3317-3322. <https://doi.org/10.1177/0021998314561813>.
11. Hallmann S. The Mechanochemical Formation of Functionalized Semiconductor Nanoparticles for Biological / S. Hallmann, M. Fink, B. Mitchell // *Electronic and Superhydrophobic Surface Applications*. – 2011. – P. 129-142. <https://doi.org/10.1002/9781118144602.ch13>.
12. Heintz A. Silicon nanoparticles with chemically tailored surfaces. / A. Heintz et al // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2004. – № 24(3). – P. 236-240. <https://doi.org/10.1002/aoc.1602>.

13. Spectroscopic characterization of quantum-sized TiO₂ supported on silica: influence of size and TiO₂-SiO₂ interface composition / G. Lassaletta et al // The Journal of Physical Chemistry. – 1995. – № 99(5). – P. 1484-1490. <https://doi.org/10.1021/j100005a019>.
14. A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes / D. Nair et al // Cement and Concrete Research. – 2008. – № 38(6). – P. 861-869. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.004>.
15. Enhancing Effect of SiO_x Monolayer Coverage of TiO₂ on the Photoinduced Oxidation of Rhodamine 6G in Aqueous Media / H. Tada et al // The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – № 102(33). – P. 6360-6366. <https://doi.org/10.1021/jp980892d>.
16. Comparison of high temperature chars of wheat straw and rice husk with respect to chemistry, morphology and reactivity / A. Trubetskaya et al // Biomass and Bioenergy. – 2016. – № 86. – P. 76-87. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.01.017>.

Информация о финансировании: исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR24992873 «Разработка эффективных наноконкомпозитов на основе MXene для создания нового поколения устройств накопления электрической энергии»).

М. Әліпұлы*, Ш. Султахан, Е. Есжан, Ұ. Жантикеев, Қ. Шакенов

Satbayev Univeristy,
050013, Қазақстан Республикасы, Алматы қ., Сатпаев к-сі, 22
*e-mail: mukhtaralipuly@gmail.com

МЕХАНОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН АЛЫНҒАН Ti₃C₂T_x/SI НАНОКОМПОЗИТТЕРІНІҢ САЛЫСТЫРМАЛЫ ТАЛДАУЫ

Аңдатпа: Бұл зерттеу әртүрлі генезистегі кремний құрамды модификаторлар мен екі өлшемді титан карбидтері (Ti₃C₂T_x MXene) негізіндегі гетероқұрылымдардың түзілуінің іргелі заңдылықтарын зерттеуге арналған. Жұмыстың өзектілігі электрохимиялық циклдеу процестерінде кремнийдің едәуір көлемдік өзгерістерін төмендетуге қабілетті тұрақты анодтық материалдарды жасау қажеттілігімен байланысты. Прекурсорлар ретінде кристалды кремний, күріш қауызынан алынған биогенді кремний және дисперстілігі түрлі аморфты кремний диоксиді зерттелді. Наноконкомпозиттер синтезі этанолдың тотықсыздандырғыш ортасында жоғары энергиялы механохимиялық активтендіру әдісімен жүзеге асырылды. Сканирлеуші электрондық микроскопия және энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия әдістерімен жүргізілген кешенді талдау биогенді аморфты модификаторларды қолдану MXene ламеллаларының жабынының барынша дәл біртектілігін қамтамасыз ететінін көрсетті. Интерфейсті тұрақтандырудың негізгі факторы биогенді шикізат бетіндегі белсенді гидроксил топтарының болуымен инициацияланатын ковалентті Si–O–Ti көпірлік байланыстарының түзілуі екендігі анықталды. Этанолды дисперсиялық орта ретінде қолдану титан матрицасының деградациясы мен тотығуын тиімді болдырмай, композиттің ламеллярлы архитектурасының сақталуына ықпал ететіні дәлелденді. Алынған нәтижелер литий-ионды энергия сақтау жүйелері мен функционалды каталитикалық жабындар үшін жоғары тиімді жаңа буын электродтарын жасаудың ғылыми-технологиялық базасын кеңейтеді.

Түйін сөздер: MXene, Ti₃C₂T_x, наноконкомпозиттер, кремний, биогенді кремний диоксиді, күріш қауызы, дымқыл шарлы ұнтақтау, электрондық микроскопия.

M. Alipuly*, S. Sultakhan, Y. Yeszhan, U. Zhantikeev, K. Shakenov

Satbayev Univeristy,
050013, Republic of Kazakhstan, Almaty, 22 Satbayev street
*e-mail: mukhtaralipuly@gmail.com

COMPARATIVE ANALYSIS OF Ti₃C₂T_x/SI NANOCOMPOSITES OBTAINED BY A MECHANOCHEMICAL METHOD

This study investigates the fundamental regularities of heterostructure formation based on two-dimensional titanium carbides (Ti₃C₂T_x MXene) and silicon-containing modifiers of various origins. The relevance of the work is driven by the necessity to develop stable anode materials capable of mitigating the significant volume changes of silicon during electrochemical cycling. Crystalline silicon, biogenic silicon derived from rice husks, and amorphous silicon dioxide with variable dispersity were examined as precursors. The synthesis of nanocomposites was carried out using high-energy mechanochemical activation in a reducing ethanol medium. A comprehensive analysis using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy revealed that the use of biogenic amorphous modifiers provides the most precise coating

uniformity of MXene lamellae. It was found that the key factor in interface stabilization is the formation of covalent Si–O–Ti bridge bonds, initiated by the presence of active hydroxyl groups on the surface of the biogenic raw material. It was established that the use of ethanol as a dispersion medium effectively prevents degradation and oxidation of the titanium matrix, contributing to the preservation of the composite's lamellar architecture. The results obtained expand the scientific and technological base for the development of high-performance next-generation electrodes for lithium-ion energy storage systems and functional catalytic coatings.

Key words: MXene, $Ti_3C_2T_x$, nanocomposites, silicon, biogenic silicon dioxide, rice husk, wet ball milling, electron microscopy.

Сведения об авторах

Мұхтар Әліпұлы* – докторант кафедры «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика», Satbayev Univeristy, Республика Казахстан; e-mail: mukhtaralipuly@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6265-6238>.

Шыңғысхан Султахан – магистр технических наук, научный сотрудник, Satbayev Univeristy, Республика Казахстан; e-mail: shynggyskhan.1@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2195-755X>.

Елриза Есжан – докторант кафедры «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика», Satbayev Univeristy, Республика Казахстан; e-mail: yelriza.yeszhan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4523-1211>.

Улан Жантикеев – докторант кафедры «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика», Satbayev Univeristy, Республика Казахстан; e-mail: nurlybekov.ulan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1200-2340>.

Калижан Шакенов – PhD, ассоциированный профессор, кафедра «Энергетика», Satbayev University, Республика Казахстан; e-mail: k.shakenov@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9722-1605>.

Авторлар туралы мәліметтер

Мұхтар Әліпұлы* – «Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасының докторанты, Satbayev Univeristy, Қазақстан Республикасы; e-mail: mukhtaralipuly@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6265-6238>.

Шыңғысхан Султахан – техникалық ғылымдар магистрі, ғылыми қызметкер, Satbayev Univeristy, Қазақстан Республикасы; e-mail: shynggyskhan.1@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2195-755X>.

Елриза Есжан – «Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасының докторанты, Satbayev Univeristy, Қазақстан Республикасы; e-mail: yelriza.yeszhan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4523-1211>.

Улан Жантикеев – «Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасының докторанты, Satbayev Univeristy, Қазақстан Республикасы; e-mail: nurlybekov.ulan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1200-2340>.

Калижан Шакенов – PhD, қауымдастырылған профессор, «Энергетика» кафедра, Satbayev University, Қазақстан Республикасы; e-mail: k.shakenov@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9722-1605>.

Information about the authors

Mukhtar Alipuly* – doctoral student of the department «Materials science, nanotechnology and engineering physics», Satbayev Univeristy, Republic of Kazakhstan; e-mail: mukhtaralipuly@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6265-6238>.

Shynggyskhan Sultakhan – master in technical sciences, researcher; Satbayev Univeristy, Republic of Kazakhstan; e-mail: shynggyskhan.1@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2195-755X>.

Yelriza Yeszhan – doctoral student of the department «Materials science, nanotechnology and engineering physics», Satbayev Univeristy, Republic of Kazakhstan; e-mail: yelriza.yeszhan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4523-1211>.

Ulan Zhantikeev – doctoral student of the department «Materials science, nanotechnology and engineering physics», Satbayev Univeristy, Republic of Kazakhstan; e-mail: nurlybekov.ulan@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1200-2340>.

Kalizhan Shakenov – PhD, associated professor, Department of Power Engineering, Satbayev Univeristy, Republic of Kazakhstan; e-mail: k.shakenov@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9722-1605>.

Поступила в редакцию 08.01.2026

Поступила после доработки 05.03.2026

Принята к публикации 06.03.2026