

СИНТЕЗ Ti_2AlC В РАСПЛАВЕ KBr : ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

© 2024 г. Е. П. Симоненко^{a, *}, И. А. Нагорнов^a, А. С. Мокрушин^a,
В. М. Сапронова^{a, b}, Ф. Ю. Горобцов^a, Н. П. Симоненко^a, Н. Т. Кузнецов^a

^a Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^b Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 04.07.2024 г.

После доработки 15.07.2024 г.

Принята к публикации 23.07.2024 г.

МАХ-фазы различного состава в последнее время находят все более широкое применение благодаря своей слоистой структуре и свойствам, характерным для керамических материалов и металлов. Поэтому большое значение имеет разработка легко масштабируемых методов получения данных соединений, характеризующихся повышенной фазовой чистотой. В работе изучено влияние на состав и свойства такой МАХ-фазы, как Ti_2AlC , условий ее получения с применением защитного расплава солей (на примере KBr), в частности, соотношений исходных реагентов ($n(Ti):n(Al):n(C)$), температуры и длительности термической обработки. Установлено, что при температуре $1100^\circ C$ наибольший выход Ti_2AlC (94.4%) достигается при мольном соотношении $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1.1:0.9$. Показано, что при температурах синтеза от 900 до $1100^\circ C$ содержание целевой МАХ-фазы изменяется незначительно (от 94 до 96%), максимальное содержание Ti_2AlC установлено при получении образца при температуре $1000^\circ C$. Изучено также влияние температуры синтеза (900 , 1100 и $1200^\circ C$) на микроструктуру, термическое поведение в токе воздуха и величину работы выхода электрона.

Ключевые слова: МАХ-фаза, синтез в расплаве солей, окисление, работа выхода электрона

DOI: 10.31857/S0044457X24110128, **EDN:** JKJOHO

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все больше расширяется интерес к МАХ-фазам, в первую очередь к Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC [1–9], причем информации о синтезе и свойствах последнего соединения (со структурой 211) значительно меньше, чем для соединений со структурой 312. Во многом это связано с разработками на их основе методов получения новейшего класса двумерных наноматериалов — максенов, для которых прогнозируется чрезвычайно широкое практическое применение (компоненты устройств генерации и хранения энергии [10–12], газовые и биосенсоры [13–19], катализ [20–22] и др. [23]). Однако и сами по себе МАХ-фазы, включая Ti_2AlC , являются перспективными керамическими материалами для различных сфер [24], поскольку благодаря особенностям своего строения обладают высокой

прочностью, относительно низкой плотностью, хорошей коррозионной устойчивостью, высокими тепло- и электропроводностью, термостойкостью и другими положительными свойствами, сочетающимися в себе параметры керамики и металла. Так, согласно [25–27], МАХ-фазы могут найти применение в атомной энергетике как обладающие достаточно высокой стойкостью к коррозии, в том числе при воздействии нейтронного излучения. В работе [28] изучена возможность использования Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 и Cr_2AlC в качестве компонентов солнечных коллекторов. Активно исследуется перспектива применения титансодержащих карбидных МАХ-фаз для соединения керамических и композиционных материалов (SiC , SiC_f/SiC и C_f/SiC) [29–35]. В исследовании [36] показано, что добавка 15 об. % МАХ-фазы состава Ti_3AlC_2 позволяет снизить чувствительность электропроводности карбидо-

кремниевой керамики к изменению температуры в интервале 20–400 °С, это позволяет предложить ее для изготовления резисторов постоянного сопротивления.

Получение карбидных МАХ-фаз возможно с применением различных подходов, среди которых преобладают спекание из элементов без давления [37–40], горячее прессование [41–44] и искровое плазменное спекание [39, 45–47]. Однако в последнее десятилетие активно развивается такая методика, как синтез тугоплавких фаз в защитном расплаве солей [37, 48–55]. Последний метод [56], помимо возможности проведения термической обработки без инертной атмосферы и вакуумирования, обладает некоторыми существенными преимуществами, так как жидкая фаза повышает скорость диффузии компонентов и, соответственно, химических реакций и в некоторых случаях позволяет уменьшить температуру синтеза. В связи с этим разработка новых методов синтеза с применением защитного расплава солей практически значимых МАХ-фаз (в том числе Ti_2AlC), которые имеют высокий потенциал масштабирования, является актуальной и важной задачей.

Как известно, получение МАХ-фаз, не загрязненных карбидом переходного металла, непрореагировавшими исходными металлами, интерметаллидами или МАХ-фазой другого состава, практически невозможно реализовать из-за узкой области гомогенности. Однако минимизация присутствия примесных компонентов в веществе является чрезвычайно практически значимой задачей, так как они могут оказывать негативное влияние на свойства получаемых керамических и композиционных материалов, например на радиационную стойкость, а также на ход и условия их изготовления.

Целью настоящей работы является изучение особенностей синтеза МАХ-фазы Ti_2AlC в расплаве бромида калия при варьировании соотношений исходных компонентов, температуры и длительности термической обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов МАХ-фазы Ti_2AlC использовали порошки титана (>99%, ООО “Снабтехмет”), алюминия (≥98%, ООО “РусХим”), графита (>99.99%, ООО “Особо чистые вещества”), KBr (х. ч., ООО “РусХим”).

Основной алгоритм получения МАХ-фазы Ti_2AlC подробно описан в предыдущих исследованиях [1, 15, 16, 57]. В частности, для этого применяли метод синтеза в защитном расплаве солей [37, 49, 51, 52, 55, 58–60], а в качестве солевого компонента использовали бромид калия. Для изучения влияния соотношения исходных компонентов $n(\text{Ti}):n(\text{Al})$ варьировали от 2:1 до 2:1.2, а $n(\text{Ti}):n(\text{C})$ – от 2:0.8 до стехиометрического соотношения 2:1. Соотношение $m(\text{Ti}+\text{Al}+\text{C}):m(\text{KBr})$ во всех экспериментах составляло 1:1. После смешения, гомогенизации (планетарная мельница, размольный стакан и мелющие тела из ZrO_2 , в среде этанола, 400 об/мин) и сушки выполняли холодное прессование образцов в виде цилиндров диаметром 10 мм и толщиной от 1 до 2.5 см. Термическую обработку образцов проводили в трубчатой печи в атмосфере аргона при температурах 900–1200 °С в течение 5 ч, а затем охлаждали вместе с печью. Далее образцы промывали от бромида калия горячей дистиллированной водой и сушили при температуре 90 °С до прекращения изменения массы.

Термическое поведение полученных образцов МАХ-фаз Ti_2AlC в токе воздуха (скорость потока 250 мл/мин) изучали с применением синхронного ДСК/ДТА/ТГА-анализатора SDT-Q600 (TA Instruments) в корундовых тиглях со скоростью нагрева 10 град/мин в диапазоне температур 25–1000 °С.

Рентгенограммы продуктов регистрировали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ проводили с помощью программы MATCH! – Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Германия) с использованием базы данных Crystallography Open Database.

Для изучения микроструктуры образцов методом растровой электронной микроскопии использовали двулучевой сканирующий электронно-ионный микроскоп FIB-SEM TESCAN AMBER (Tescan s.r.o., Чехия), ускоряющее напряжение составляло 2 кВ.

Работу выхода электрона с поверхности материалов определяли с помощью Кельвинзондовой силовой микроскопии (КЗСМ) на атомно-силовом микроскопе Solver PRO-M

(NT-MDT, Россия) по формуле:

$$\Phi_{(обр)} = \Phi_{tip} - \Phi_{срд}, \quad (1)$$

где $\Phi_{(обр)}$ — работа выхода материала, Φ_{tip} — работа выхода зонда (определена заранее при его калибровке с помощью высокоориентированного пиролитического графита), $\Phi_{срд}$ — средняя контактная разность потенциалов между участком поверхности образца и кончиком кантилевера. Зонд принадлежал к серии проводящих зондов ETALON HA-HR/W2C+ (ScanSens, Германия). Все измерения проводили на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние соотношения исходных порошков $n(Ti):n(Al):n(C)$

Для исследования влияния соотношения исходных компонентов были выполнены серии экспериментов при фиксированной температуре $1100^\circ C$ и длительности термической обработки 5 ч. При этом мольное соотношение $n(Ti):n(Al)$ составляло 2:1, 2:1.1 и 2:1.2, а соотношение $n(Ti):n(C)$ — 2:0.8, 2:0.9 и 2:1. Для полученных продуктов после удаления бромида калия промывкой горячей дистиллированной водой были записаны рентгенограммы, представленные на рис. 1. Обобщение зависимости содержания целевой фазы Ti_2AlC от соотношения исходных порошков показано на рис. 2, из которого видно, что по мере удаления от стехиометрического состава $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1:1$ при повышении содержания алюминия наблюдается рост содержания целевой фазы Ti_2AlC с 74 до 79.7% (для соотношения $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1.1:1$) с дальнейшим незначительным уменьшением до 79.1% для наибольшего содержания алюминия (за счет повышения содержания примесей вторичной МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и интерметаллида $TiAl$). Подобную тенденцию можно наблюдать и для соотношений $n(Ti):n(C)$, равных 2:0.9 и 2:0.8, а именно: при повышении количества алюминия в исходной смеси до 2:1.1 количество Ti_2AlC растет, а при $n(Ti):n(Al) = 1.2$ вновь значительно снижается, прежде всего за счет повышения количества Ti_3AlC_2 . Минимальное содержание примесных фаз всех типов (монокарбида титана, МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , интерметаллидов $TiAl$ и Ti_3Al) можно констатировать при соотношении $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1.1:0.9$. При этом

варьирование в исходной смеси содержания углерода приводит к более значимому изменению количества целевой фазы по сравнению с варьированием $n(Ti):n(Al)$. Для выбранного оптимального соотношения далее исследовали влияние на состав продуктов температуры синтеза и длительности выдержки.

Влияние температуры и длительности синтеза при фиксации соотношения $n(Ti):n(Al):n(C)$

Для выбранного состава $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1.1:0.9$, который позволяет получить наибольшее содержание в образце целевой фазы Ti_2AlC при температуре $1100^\circ C$, изучена эффективность изменения длительности выдержки при данной температуре синтеза (рис. 3). Так, сокращение времени выдержки с 5 до 2 ч приводит к сокращению содержания Ti_2AlC с 94.4 до 86.4%, а также к появлению примеси второй МАХ-фазы Ti_3AlC_2 . Кроме того, отмечается более высокое содержание монокарида титана по сравнению с образцом, синтезированным при более длительной термической обработке (5 ч). Таким образом, отмечена важность достаточно длительной выдержки для полного протекания синтеза в среде расплавленного бромида калия.

Проведение синтеза в защитном расплаве KBr при различных температурах (900 – $1200^\circ C$, рис. 4) показало, что формирование фазы Ti_2AlC происходит даже при наиболее мягких условиях ($900^\circ C$), причем ее содержание превышает 94%. Среди основных примесей необходимо отметить монокарбид титана (3.7%) и интерметаллиды $TiAl$ и Ti_3Al , формирование побочной МАХ-фазы Ti_3AlC_2 не отмечено. Наибольшее содержание основного вещества ($>96\%$) зафиксировано в продукте, полученном при $1000^\circ C$. Повышение температуры процесса до $1200^\circ C$ приводит к резкому снижению выхода Ti_2AlC до 82–83% за счет появления Ti_3AlC_2 , а также резкого повышения количества TiC и Ti_3Al , вероятно, из-за деструкции фазы Ti_2AlC .

Таким образом, оптимальными условиями для синтеза Ti_2AlC в защитном расплаве KBr при использовании мольного соотношения $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1.1:0.9$ являются температуры в интервале 900 – $1100^\circ C$ (содержание основного вещества составляло 94–96%) в течение 5 ч.

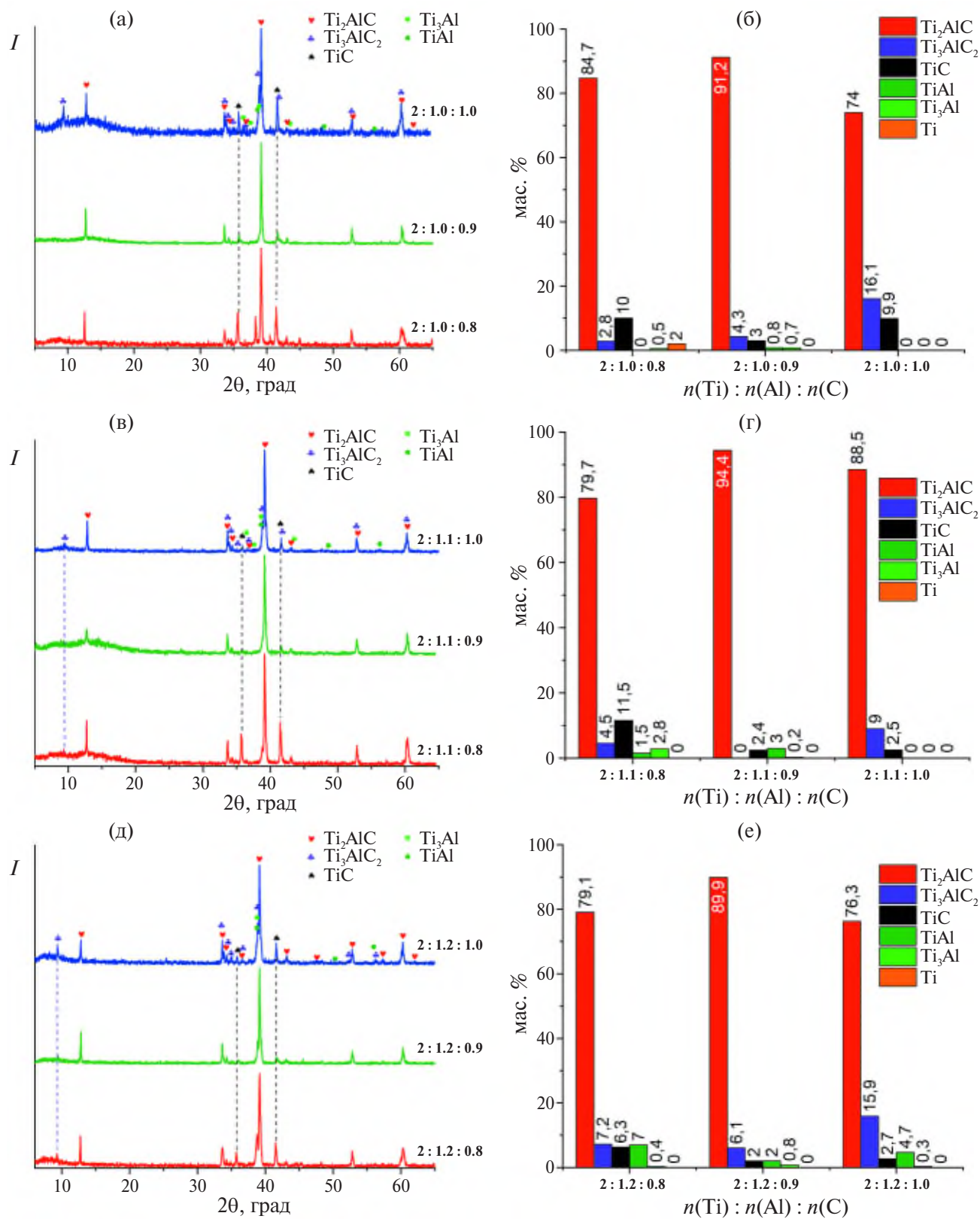


Рис. 1. Рентгенограммы (а, в, д) и фазовый состав продуктов (б, г, е), полученных при варьировании соотношений $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C})$ (температура синтеза 1100°C , длительность 5 ч).

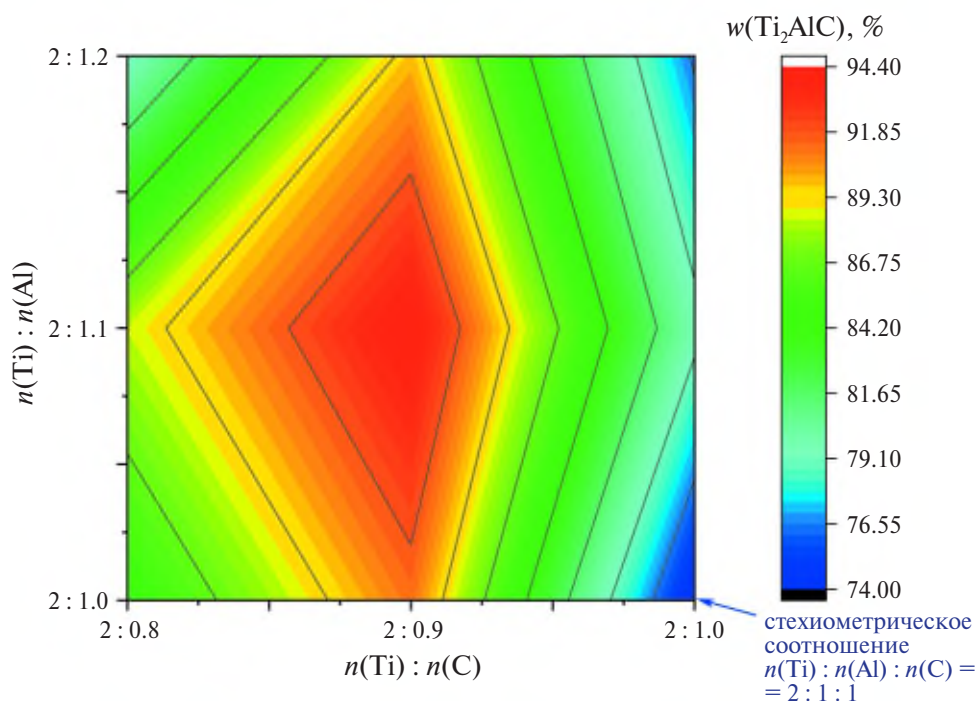


Рис. 2. Изменение массового содержания (w) МАХ-фазы Ti_2AlC в зависимости от мольного соотношения $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C})$ (температура синтеза 1100°C , длительность 5 ч).

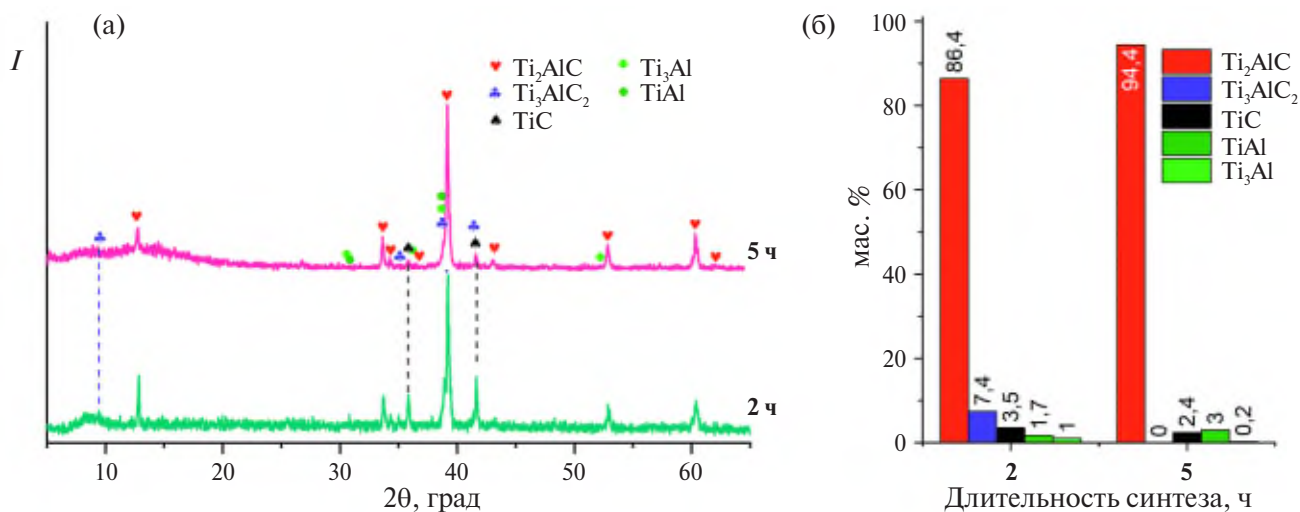


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов, полученных в результате синтеза при температуре 1100°C в течение 2 и 5 ч с соотношением $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C}) = 2:1.1:0.9$ (а), и их фазовый состав (б).

Исследование некоторых свойств полученных продуктов: термическое поведение в токе воздуха и работа выхода электрона в продуктах Ti_2AlC , синтезированных при различных условиях

Для образцов, полученных на основе исходного состава $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C}) = 2:1.1:0.9$ при температурах 900 , 1100 и 1200°C , изучены особенности микроструктуры (рис. 5). Установлено, что в порошке, полученном при минимальной температуре 900°C , преобладают сростки достаточно дисперсных плоских частиц осколочной фор-

мы толщиной $\sim 200\text{--}300$ нм. Для более высокотемпературного продукта, синтезированного при 1100°C , отмечается укрупнение зерен, составляющих сростки, до $0.4\text{--}1$ мкм. Кроме того, заметна слоистая структура (обозначена зелеными стрелками), свойственная для МАХ-фаз. Из особенностей также необходимо отметить наличие в объеме зерна Ti_2AlC сферических пустотелых дефектов диаметром $< 100\text{--}200$ нм (выделены желтыми стрелками), которые далее сохраняются в слоях максенов Ti_2ST_x при получении их с применением травящей системы $\text{NaF}\text{--}\text{HCl}$ [15, 61].

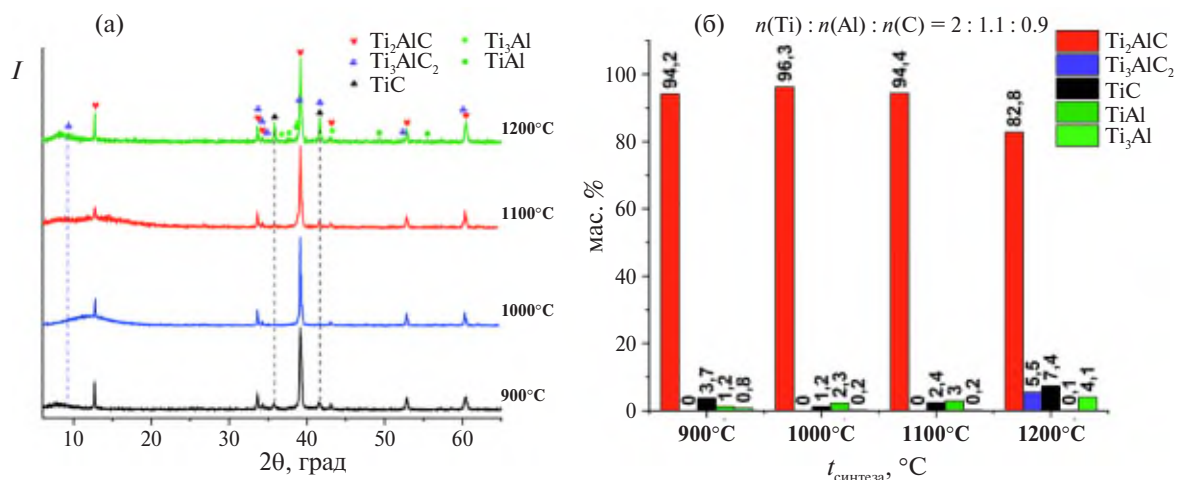


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов, полученных в результате синтеза при температурах 900–1200°C с соотношением $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C}) = 2:1.1:0.9$ (а), и их фазовый состав (б).

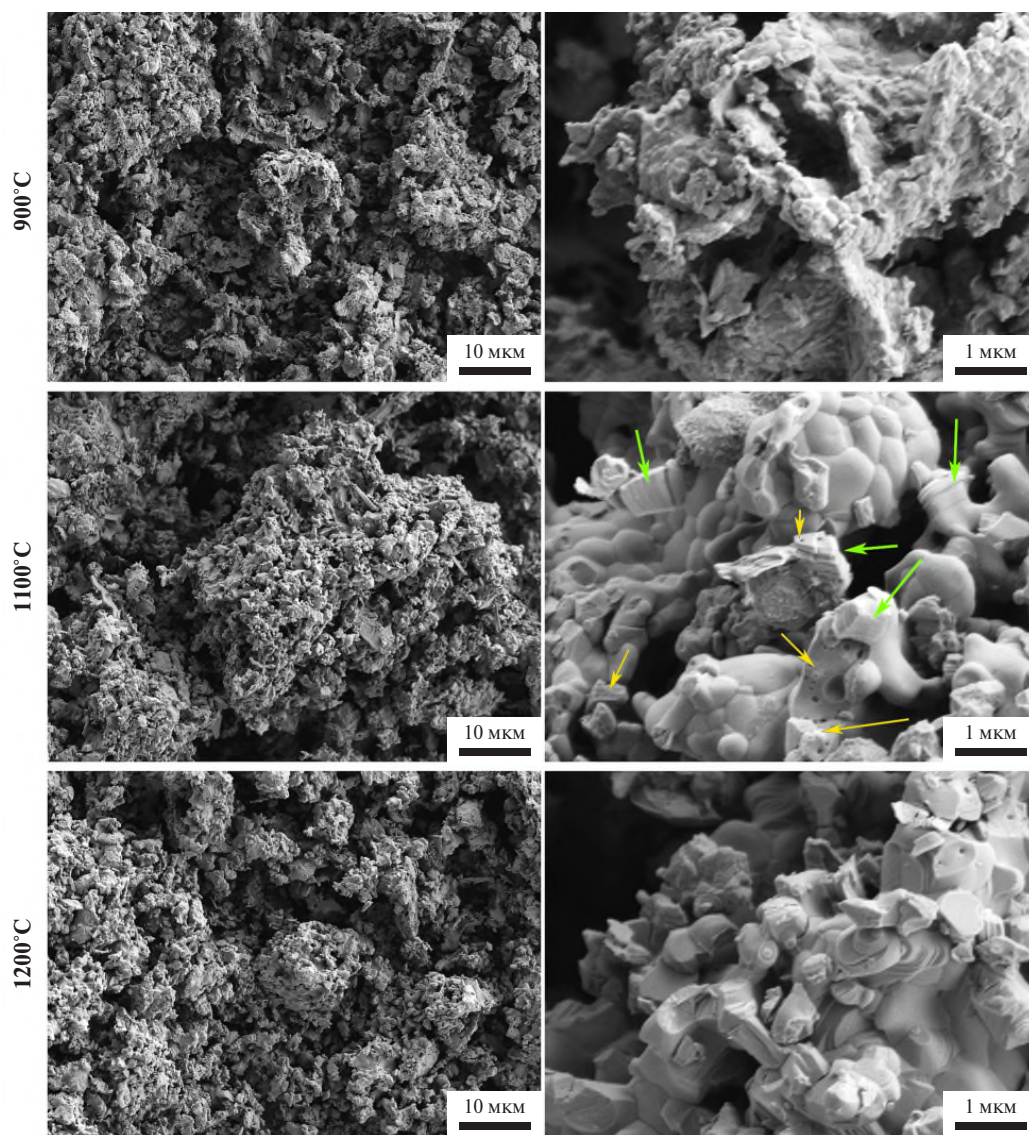


Рис. 5. Микроструктура продуктов, полученных в результате синтеза при температурах 900, 1100 и 1200°C (5 ч) образцов с исходным соотношением $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C}) = 2:1.1:0.9$; зеленые стрелки акцентируют внимание на слоистой структуре порошка, желтые — на имеющихся в объеме сферических дефектах.

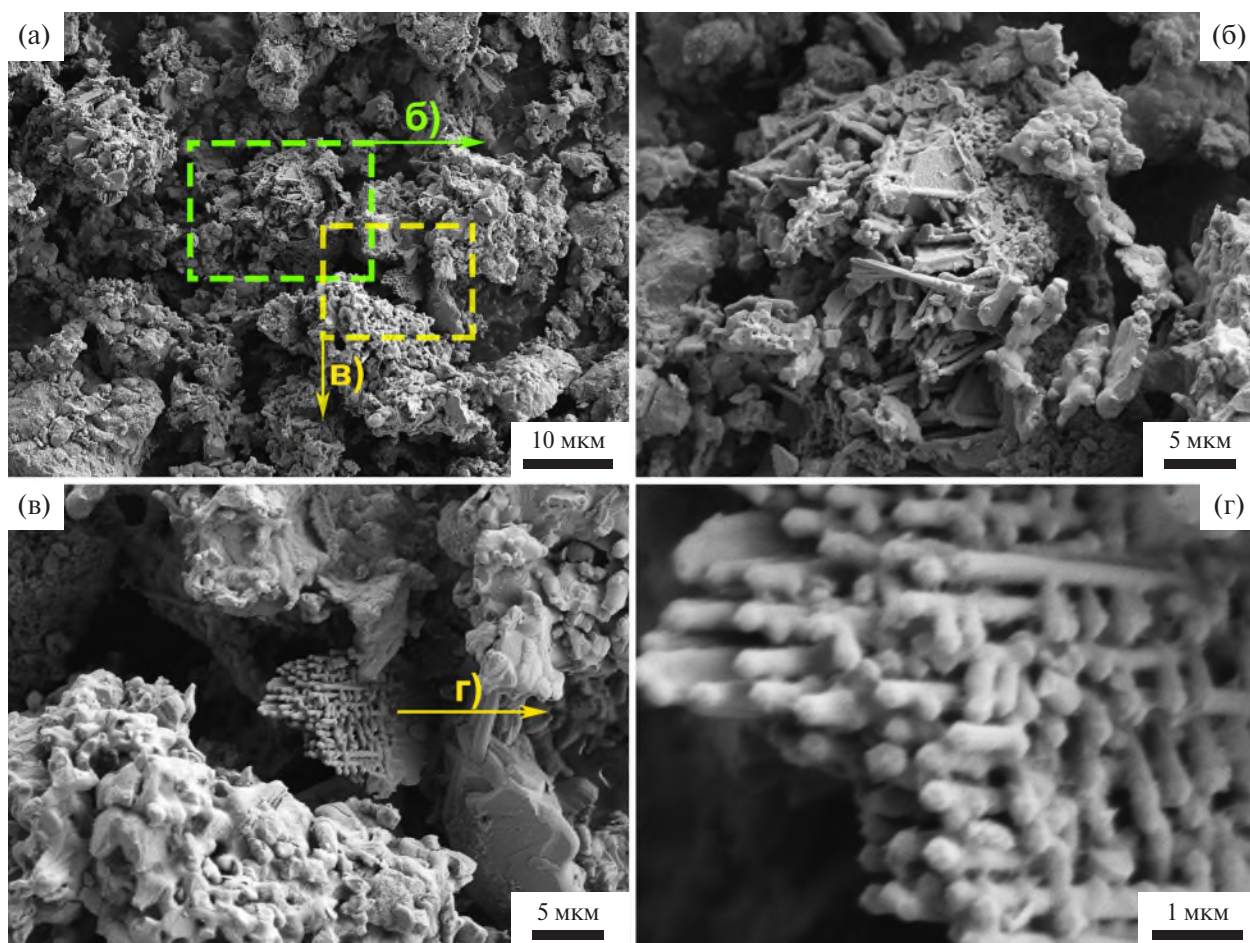


Рис. 6. Микроструктура продукта, полученного в результате термической обработки образца с исходным соотношением $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C}) = 2:1:1$ при температуре 1100°C (5 ч).

Дальнейшее повышение температуры синтеза до 1200°C приводит к еще большему проявлению слоистой структуры соединения.

Для сравнения изучена микроструктура образца, синтезированного при стехиометрическом мольном соотношении $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C}) = 2:1:1$ и температуре 1100°C (рис. 6), для которого установлено минимальное содержание целевой фазы Ti_2AlC (74%) и максимальное — побочных фаз Ti_3AlC_2 (16%) и TiC (~10%). Фазовая неоднородность выражается также в значительном разнообразии форм присутствующих в продукте частиц: помимо крупных сростков ограниченных частиц со слоистой структурой отмечается наличие иерархически организованных образований, собранных из стержнеообразных первичных частиц.

Изучение термического поведения образцов, полученных при различных температурах, при нагреве в токе воздуха проводили в интервале температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ (рис. 7). Из рис. 7 видно, что во всех трех случаях общая картина окисле-

ния сходная: наблюдаются две большие ступени прироста массы, сопровождаемые экзотермическими процессами с максимумами в интервалах температур $500\text{--}700$ и $800\text{--}900^\circ\text{C}$, однако имеются и некоторые отличия. Так, для образца, полученного при минимальной температуре 900°C , можно отметить существенно меньшую температуру начала роста массы: приросту массы на 1% соответствует температура 341°C , в то время как при температуре синтеза 1100°C этот процесс начинается при 451°C . Вероятно, это связано с тем, что в первом случае дисперсность образовавшегося образца была значительно выше, при температуре синтеза 1100°C наблюдалось заметное укрупнение зерен. Для образца, полученного при максимальной температуре 1200°C , отмечается некоторое снижение температур как начала окисления (прирост массы на 1% происходит при 412°C), так и максимумов соответствующих тепловых эффектов. Это может быть связано с синтезом в данных условиях более реакционно-

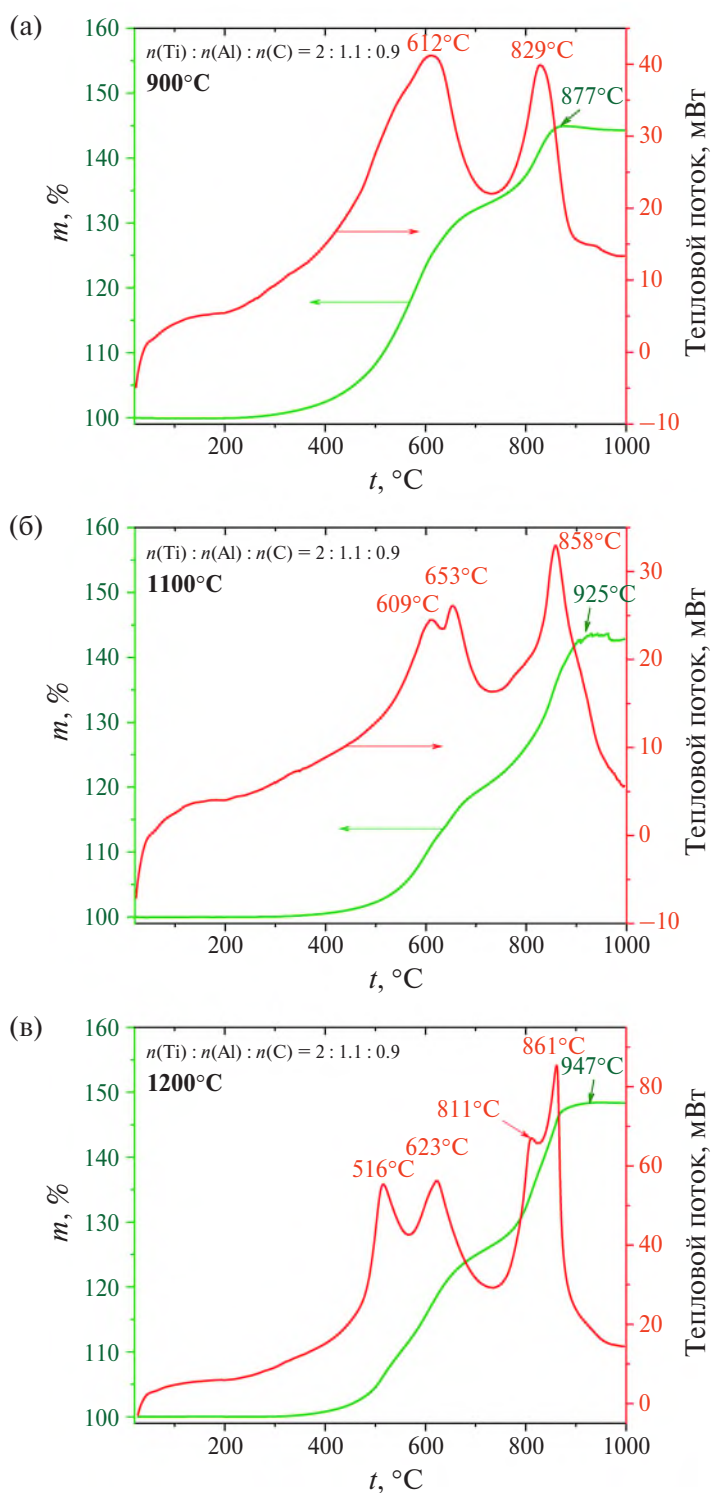


Рис. 7. Кривые ДСК (красные) и ТГА (зеленые) образцов Ti_2AlC , синтезированных при температурах 900 , 1100 и 1200°C (5 ч) и исходном соотношении $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C}) = 2:1.1:0.9$.

способных фаз в довольно высоком количестве, в частности дисперсных TiC и Ti_3Al , т.е. можно констатировать получение наиболее стойкого к окислению порошка Ti_2AlC при промежуточной температуре 1100°C .

КЗСМ для образцов с исходным соотношением $n(\text{Ti}):n(\text{Al}):n(\text{C}) = 2:1.1:0.9$ показала, что работа выхода снижается по мере увеличения температуры синтеза с 4.85 ± 0.06 эВ (900°C) до 4.76 ± 0.06 эВ (1100°C) и 4.58 ± 0.05 эВ (1200°C).

Это хорошо коррелирует с изменениями в составе материалов. Так, при температурах 900 и 1100°C составы весьма близки и значения работы выхода для них отличаются мало, практически в пределах погрешности. Однако синтез при 1200°C приводит к появлению дополнительных примесей в достаточно больших количествах и значительному падению содержания целевой МАХ-фазы Ti_2AlC , этим же, вероятно, объясняется заметное снижение величины работы выхода электрона: возникает наноккомпозит со множеством переходов между хорошо проводящими фазами, из-за чего электроны начинают демонстрировать повышенную подвижность и в большей степени концентрируются в зонах проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние соотношений исходных реагентов ($n(Ti):n(Al):n(C)$), температуры и длительности термической обработки на синтез в защитном расплаве солей (в присутствии KBr) перспективной МАХ-фазы Ti_2AlC , содержащей минимальное количество примесей (Ti_3AlC_2 , TiC , $TiAl$, Ti_3Al , Ti). Установлено, что при температуре 1100°C (время выдержки 5 ч) наибольшего выхода целевой МАХ-фазы (94.4%) удастся добиться при использовании умеренного (10%) недостатка углерода и избытка алюминия по сравнению со стехиометрическим соотношением, т.е. оптимальным в данных условиях признано соотношение $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1.1:0.9$. При этом минимальное содержание Ti_2AlC (74.0%) отмечено именно для соотношения $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1:1$. Дальнейшее повышение содержания алюминия и снижение количества углерода приводит не к смещению равновесия в пользу получения Ti_2AlC , а к образованию прежде всего побочной МАХ-фазы Ti_3AlC_2 .

Снижение длительности нагрева с 5 до 2 ч также способствует уменьшению содержания Ti_2AlC за счет образования в продукте Ti_3AlC_2 и большего количества остаточного TiC .

Исследование значения температуры синтеза показало, что высокое содержание (94–96%) целевой МАХ-фазы образуется при 900–1100°C (длительность 5 ч), дальнейшее увеличение температуры до 1200°C приводит к уменьшению содержания Ti_2AlC до ~83% и повышению в составе продукта количества TiC (до 7.4%), Ti_3AlC_2 (до

5.5%) и Ti_3Al (до 4.1%). Наибольшее содержание Ti_2AlC зафиксировано в результате его синтеза при температуре 1000°C.

Анализ микроструктуры показал, что при минимальной температуре получения Ti_2AlC 900°C продукт представляет собой относительно мелкие агрегаты относительно плоских частиц, для образца же, синтезированного при 1100°C, наблюдается значительное укрупнение, появляются признаки слоистой структуры. Это отражается и на термическом поведении порошков: для более дисперсного образца температура начала окисления более чем на 100°C выше по сравнению с таковой для существенно спеченного образца, синтезированного при температуре 1100°C. Применение температуры синтеза 1200°C приводит к снижению содержания основного вещества, что отражается более разнообразной микроструктурой за счет выделения побочных фаз TiC , Ti_3AlC_2 и Ti_3Al , некоторые из которых являются менее стойкими к окислению по сравнению с Ti_2AlC .

Методом КЗСМ установлено, что фазовая чистота продукта значительно влияет и на такое свойство материала, как работа выхода электрона. Так, для образцов, синтезированных при соотношении $n(Ti):n(Al):n(C) = 2:1.1:0.9$ и температурах 900 и 1100°C, с близким содержанием основной фазы (94.2 и 94.4% соответственно) получены также близкие значения работы выхода: 4.85 ± 0.06 и 4.76 ± 0.06 эВ соответственно, в то время как для образца, полученного при температуре 1200°C, работа выхода значительно отличается и составляет 4.58 ± 0.05 эВ.

Таким образом, оптимизация состава исходных смесей, температуры и длительности синтеза с расплавом солей (на примере KBr) позволяет получить МАХ-фазу Ti_2AlC с чистотой до 96%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-23-00561), <https://rscf.ru/project/24-23-00561/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 5. P. 705. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050187>
2. *Haftani M., Saeedi Heydari M., Baharvandi H.R. et al.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2016. V. 61. P. 51. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2016.07.006>
3. *Tallman D.J., Anasori B., Barsoum M.W.* // Mater. Res. Lett. 2013. V. 1. № 3. P. 115. <https://doi.org/10.1080/21663831.2013.806364>
4. *Elsenberg A., Busato M., Gartner F. et al.* // J. Therm. Spray Technol. 2021. V. 30. № 3. P. 617. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01110-w>
5. *Poulou A., Mellan T.A., Finnis M.W.* // Phys. Rev. Mater. 2021. V. 5. № 3. P. 033608. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.033608>
6. *Aydinyan S.* // Ceram. Int. 2024. V. 50. № 7. P. 12263. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.130>
7. *Li Z., Zhang Y., Wang K. et al.* // Corros. Sci. 2024. V. 228. P. 111820. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.111820>
8. *Liu P., Wang Z., Ye F. et al.* // Composites Part B: Eng. 2024. V. 273. P. 111259. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2024.111259>
9. *Lee H., Kim S.Y., Lee Y. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2023. V. 106. № 12. P. 7230. <https://doi.org/10.1111/jace.19217>
10. *Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y. et al.* // Materials (Basel). 2023. V. 16. № 18. P. 6133. <https://doi.org/10.3390/ma16186133>
11. *Bharti B., Kumar Y., Gupta M. et al.* // ECS Trans. 2022. V. 107. № 1. P. 1751. <https://doi.org/10.1149/10701.1751ecst>
12. *Aslam M.K., Xu M.* // Nanoscale. 2020. V. 12. № 30. P. 15993. <https://doi.org/10.1039/D0NR04111D>
13. *Cichero M.C., Zimnoch Dos Santos J.H.* // Mater. Res. Found. 2019. V. 51. P. 1. <https://doi.org/10.21741/9781644900253-1>
14. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al.* // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 5. P. 850. <https://doi.org/10.3390/nano13050850>
15. *Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al.* // Materials (Basel). 2023. V. 16. № 13. P. 4506. <https://doi.org/10.3390/ma16134506>
16. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1850. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601222>
17. *Ganesh P.-S., Kim S.-Y.* // J. Ind. Eng. Chem. 2022. V. 109. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.02.006>
18. *Sivasankarapillai V.S., Sharma T.S.K., Hwa K.-Y. et al.* // ES Energy Environ. 2022. V. 15. P. 4. <https://doi.org/10.30919/esee8c618>
19. *Alwarappan S., Nesakumar N., Sun D. et al.* // Biosens. Bioelectron. 2022. V. 205. P. 113943. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113943>
20. *Shah N., Wang X., Tian J.* // Mater. Chem. Front. 2023. V. 7. № 19. P. 4184. <https://doi.org/10.1039/D3QM00216K>
21. *Li K., Zhang S., Li Y. et al.* // Chinese J. Catal. 2021. V. 42. № 1. P. 3. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63630-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63630-0)
22. *Xie X., Zhang N.* // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 36. P. 2002528. <https://doi.org/10.1002/adfm.202002528>
23. *Liu Z., Sun C., Xu M. et al.* // Mater. Lett. 2024. V. 365. P. 136437. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136437>
24. *Wang W., Xu J., Zuo J. et al.* // Acta Metall. Sin. (English Lett). 2024. V. 37. № 4. P. 739. <https://doi.org/10.1007/s40195-023-01647-z>
25. *Perevislov S.N., Sokolova T.V., Stolyarova V.L.* // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 267. P. 124625. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124625>
26. *Hoffman E.N., Vinson D.W., Sindelar R.L. et al.* // Nucl. Eng. Des. 2012. V. 244. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.12.009>
27. *Qiu B., Wang J., Deng Y. et al.* // Nucl. Eng. Technol. 2020. V. 52. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.net.2019.07.030>
28. *Azina C., Badie S., Litnovsky A. et al.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2023. V. 259. P. 112433. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112433>
29. *Ma H.-B., Xue J.-X., Zhai J.-H. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 9. P. 14269. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.155>
30. *Fitriani P., Yoon D.-H.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 18. P. 22943. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.090>
31. *Fitriani P., Septiadi A., Hyuk J.D. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 10. P. 3433. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.006>
32. *Septiadi A., Fitriani P., Sharma A.S. et al.* // J. Korean Ceram. Soc. 2017. V. 54. № 4. P. 340. <https://doi.org/10.4191/kcers.2017.54.4.08>
33. *Jimenez C., Mergia K., Lagos M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 3. P. 443. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.038>
34. *Katoh Y., Snead L.L., Cheng T. et al.* // J. Nucl. Mater. 2014. V. 448. № 1–3. P. 497. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.10.002>
35. *Wu J., Yan J., Peng H. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2024. V. 44. № 6. P. 3777. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.12.097>
36. *Chen W., Chen J., Zhu M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 13. P. 6248. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.037>
37. *Badie S., Dash A., Sohn Y.J. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 4. P. 1669. <https://doi.org/10.1111/jace.17582>

38. Cai L., Huang Z., Hu W. et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2018. V. 15. № 5. P. 1212.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12902>
39. Naik Parrikar P., Benitez R., Gao H. et al. // Exp. Mech. 2017. V. 57. № 5. P. 675.
<https://doi.org/10.1007/s11340-017-0264-4>
40. Bei G., Pedimonte B., Fey T. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 5. P. 1359.
<https://doi.org/10.1111/jace.12358>
41. He G., Zhang Y., Yao P. et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2023. V. 137. P. 91.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.07.037>
42. Rangaraj L., Kashimatt V., Pooja et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2022.
<https://doi.org/10.1111/ijac.14064>
43. Podhurska V.Y., Ostash O.P., Vasylyv B.D. et al. // Wear Resistance of Ti–Al–C MAX Phases-Based Materials for Pantographs Inserts of Electric Vehicles. 2021. P. 607.
https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_42
44. Liu Z., Yang J., Qian Y. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 14. P. 22854.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.055>
45. Magnus C., Cooper D., Sharp J. et al. // Wear. 2019. V. 438–439. P. 203013.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203013>
46. Hu L., Kothalkar A., Proust G. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 610. P. 635.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.224>
47. Chen Y.L., Zhu X.Y., Lu P.J. et al. // Appl. Mech. Mater. 2014. V. 543–547. P. 3869.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.543-547.3869>
48. Liu X., Jia Q., Zhang S. et al. // Int. Mater. Rev. 2024. V. 69. № 2. P. 107.
<https://doi.org/10.1177/09506608231219864>
49. Galvin T., Hyatt N.C., Rainforth W.M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 14. P. 4585.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.034>
50. Dash A., Vaßen R., Guillon O. et al. // Nat. Mater. 2019. V. 18. № 5. P. 465.
<https://doi.org/10.1038/s41563-019-0328-1>
51. Luo W., Liu Y., Wang C. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 24. P. 7697.
<https://doi.org/10.1039/D1TC01338F>
52. Nadimi H., Soltanieh M., Sarpoolaky H. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 7. P. 9024.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.084>
53. Liu Z., Xu J., Xi X. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 1. P. 168.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.325>
54. Zhong Y., Liu Y., Jin N. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2023. V. 106. № 9. P. 5567.
<https://doi.org/10.1111/jace.19178>
55. Zhang Z., Zhou Y., Wu S. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 22. P. 36942.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.025>
56. Tan Y., Xia Y., Teng Z. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 8. P. 4658.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.027>
57. Simonenko E.P., Nagornov I.A., Mokrushin A.S. et al. // Micromachines. 2023. V. 14. № 4. P. 725.
<https://doi.org/10.3390/mi14040725>
58. Liu A., Yang Q., Ren X. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 5. P. 6934.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.008>
59. Roy C., Banerjee P., Bhattacharyya S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 3. P. 923.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.020>
60. Roy C., Banerjee P., Mondal S. et al. // Mater. Today Chem. 2022. V. 26. P. 101160.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101160>
61. Симоненко Е.П., Мокрушин А.С., Нагорнов И.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2024. № 9. добавить стр.

SYNTHESIS OF Ti_2AlC IN KBr MELT: EFFECT OF TEMPERATURE AND COMPONENT RATIO

E. P. Simonenko^{a, *}, I. A. Nagornov^a, A. S. Mokrushin^a, V. M. Sapronova^{a, b},
Ph. Yu. Gorobtsov^a, N. P. Simonenko^a, and N. T. Kuznetsov^a

^a Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991
Russia

^b Mendelev Russian University of Chemical Technology, Mendelev Russian Chemical and Technological
University, Moscow, 125047 Russia

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

MAX phases of various compositions have recently found increasing application due to their multilayer structure and properties that are characteristic of ceramic materials and metals. Therefore, the development of easily scalable methods for obtaining these compounds characterized by increased phase purity is of great importance. Within the framework of the work the influence on the composition and properties of such MAX phase, as Ti_2AlC , conditions of its preparation with the use of protective melt of salts (on the example of KBr), in particular, ratios of initial reagents ($n(\text{Ti}) : n(\text{Al}) : n(\text{C})$), temperature and duration of heat treatment has been studied. It was found that at the temperature 1100°C the highest yield of Ti_2AlC (94.4%) can be obtained in the case of using the molar ratio $n(\text{Ti}) : n(\text{Al}) : n(\text{C}) = 2 : 1.1 : 0.9$. It is shown that the use of synthesis temperatures from 900 to 1100°C changes the content of the target MAX phase insignificantly (from 94 to 96%), the maximum content of Ti_2AlC was found in the case of obtaining a sample at the temperature 1000°C . The influence of synthesis temperature (900, 1100 and 1200°C) on microstructure, thermal behavior in air current and the value of electron work function was also studied.

Keywords: MAX-phase, molten salt shielded synthesis, Ti_2AlC , KBr , oxidation, electron work function