Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

ӘОЖ 662 (043)

Қолжазба құқығында

КӨРКЕМБАЙ ЖӘНІБЕК

Аммоний перхлоратының жануын Ti_3C_2 (MXene) қосып үдету

8D07103 - Жарылғыш заттар мен пиротехникалық құралдардың химиялық технологиясы

Философия докторы (PhD) дәрежесін
алу үшін диссертация

Ғылыми кеңесшілер
Мансуров З.А.
х.ғ.д., профессор

Быков В. (Bykov V.)
PhD

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2025

МАЗМҰНЫ

	НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	
	БЕЛГІЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	
	КІРІСПЕ	7
1	ӘДЕБИ ШОЛУ	12
1.1	АП термиялық ыдырауы бойынша зерттеулердің қазіргі жағдайы	12
1.1.1	Аммоний перхлораты (NH_4ClO_4): құрылымы, қасиеттері және термиялық тұрақтылығы	12
1.1.2	АП - ның термиялық ыдырау механизімі	14
1.1.3	АП - ның ыдырауын катализдеу	17
1.1.4	АП - ның қатты зымыран отынындағы маңызы	18
1.2	MAX фазалар	20
1.3.	MXene туралы қысқаша түсінік	21
1.3.1	Максеннің құрылымдық қасиеттері	23
1.3.2	MXene синтезі	25
1.3.3	MXene қасиеттері бойынша қолданылу аясы	27
1.4.	Катализаторлар туралы қысқаша түсінік.	29
1.5.	MXene материалдарының каталитикалық қасиеттері	32
1.6.	Ti_3C_2 (Mxene) сипаттамаларын талдау әдістері	33
1.7	Қатты отынды зымыран	34
1.7.1	АП-ның композиттік отыны (АПКО)	36
1.7.2	АП-ның халықаралық ғарыш бағдарламаларындағы қолданылуы	41
1.8	Зерттеу міндеттері	43
2	ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ	44
2.1	Пайдаланылған реактивтер мен құрал-жабдықтар	44
2.2	Ti_3AlC_2 (MAX) - тың фторсутек қышқылымен (HF, 40%) әрекеттестіре отырып Ti_3C_2 (MXene) алу	45
2.3	Ti_3C_2(MXene)/АП композитін дайындау	51
2.4	АП негізінде дайындалған қатты отынның жану жылдамдығын анықтау	54
2.4.1	Ti_3C_2 (MXene)-нің әр түрлі массалық үлесінде композиттік отынды дайындау	54
2.4.2	Жоғары қысымды қондырғыда АП негізіндегі қатты отынды жағу	58
2.5.	Үлгілерді талдау әдістері	61
2.5.1.	СЭМ және ЭДРС талдау әдістері	61
2.5.2.	Дифференциалды термиялық талдау (ДТА) және термогравиметриялық талдау (ТГ)	63
2.5.3.	Рентгендік фазалық талдау (РФТ)	66
2.6	АП және Ti_3C_2 (MXene)/АП қоспасының термиялық ыдырау кинетикасын зерттеу	69
3	ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІНЕ ТАЛДАУ	74

3.1 Ti_3AlC_2 және Ti_3C_2 (MXene) материалдарының морфологиялық және элементтік талдауы (СЭМ және ЭДРС әдістері негізінде) 74
3.2 Ti_3C_2 (MXene)/АП композитін термогравиметриялық талдау 77
3.3. АП негізіндегі қатты отынның жану кинетикасы 87
3.4 АП негізіндегі қатты зымыран отынының каталитикалық жану механизмі 90
ҚОРЫТЫНДЫ 98
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ 99

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Ұсынылып отырылған диссертациялық жұмыста стандарттқа сәйкес келесі сілтемелер қолданылған:

1. МемСТ 7.32–2001 Ғылыми зерттеу жұмысының есебі. Рәсімдеудің
2. құрылымы мен ережелері.
3. МемСТ 7.1–2003 Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттама. Жалпы талаптар мен құрастыруережелері.
4. МемСТ 8.417–81 Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Физикалық өлшемдердіңбірліктері.
5. МемСТ 8.315–97 Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Заттар мен материалдардыңқұрамы мен қасиеттерінің стандартты үлгілері. Негізгі ережелер.
6. МемСТ 8.563–2009 Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Өлшеу әдістемелері.
7. МемСТ 29252–91 Зертханалық шыны ыдыс және жабдықтар. Бюреткалар. Жалпы талаптар.
8. МемСТ 12.1.008–77 Еңбек қауіпсіздігінің стандарттар жүйесі. Жалпы
9. талаптар. Техникалық шарттар.

АНЫҚТАМАЛАР

Ti_3C_2(MXene) – екі өлшемді материалдар класына жататын, MAX фазаларын селективті өңдеу нәтижесінде алынатын, қабатты құрылымды өткізгіш қосылыс. MXene негізінен жоғары өткізгіштікке ие көміртекті қабаттардан тұрады және олардың бетінде оттегі, гидроксил, фтор сияқты функционалды топтар орналасады. Ti_3C_2 құрамына титан мен көміртек атомдары кіреді, ал оның беткі қабатындағы функционалды топтар материалдың химиялық тұрақтылығын, гидрофильділігін және электрохимиялық қасиеттерін анықтайды. MXene материалдары энергия сақтау құрылғыларында (суперконденсаторлар, батареялар), сенсорларда, каталитикалық процестерде және биомедициналық қолданбаларда кеңінен зерттелуде.

Аммоний перхлораты (NH_4ClO_4) – бейорганикалық қосылыс, күшті тотықтырғыш қасиетке ие ақ түсті кристалды зат, ол аммоний тұздарының бірі болып табылады және перхлор қышқылының аммониймен әрекеттесуінен түзіледі, сондай-ақ қатты зымыран отындарында негізгі тотықтырғыш ретінде кеңінен қолданылады, себебі оның термиялық ыдырауы кезінде бөлінетін оттегі жану процесін қарқынды жүргізіп, жоғары энергия бөлуге мүмкіндік береді, сондықтан ол ғарыштық техникада, әскери мақсаттағы қатты отындарда және пиротехникалық қоспаларда ерекше маңызға ие.

Композитты отын – әртүрлі органикалық және бейорганикалық компоненттердің қоспасынан дайындалатын, жоғары энергия сыйымдылығына ие жасанды отын түрі. Ол негізінен қатты отындар класына жатады және құрамында жанғыш байланыстырғыш (көбіне полимерлер), тотықтырғыш (аммоний перхлораты, нитраттар), сондай-ақ жануды күшейтетін металл ұнтақтары (алюминий, магний және т.б.) болады.

Киссинджер графиктік әдісі – термиялық талдау деректерін пайдаланып реакцияның активтену энергиясын анықтауға арналған әдіс. Бұл тәсіл әртүрлі қыздыру жылдамдықтарында алынған деректерді графикке түсіру арқылы жүзеге асады және алынған сызықтық тәуелділіктің еңістігі бойынша активтену энергиясы есептеледі. Киссинджер графиктік әдісі қарапайымдылығы мен сенімділігі арқасында полимерлерді, катализдік жүйелерді және жаңа энергетикалық материалдарды зерттеуде маңызды құрал болып табылады.

Катализдеу – (грекше *katalysis* – «бұзу, ыдырату») химиялық реакцияның жылдамдығын катализатордың әсерінен өзгерту процесі. Бұл белгілі бір затты, яғни катализаторды реакцияға қосу арқылы химиялық реакцияның жылдамдығын арттыру немесе баяулату құбылысы болып табылады. Катализатор реакцияға қатысады, бірақ өзі көп мөлшерде жұмсалмайды және реакция соңында бастапқы қалпын сақтап қалады.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

АП	Аммоний перхлораты
ЖЖК	Жану жылдамдығының катализаторлары
ПУ	Полиуритан
АПКО	Аммоний перхлоратының композиттік отыны
АНКО	Аммоний нитратының композиттік отыны
LTD	Төмен температуралы ыдырау
HTD	Жоғары температуралы ыдырау шыңы
СЭМ	Сканерлеуші электрондық микроскоп
ЭДРС	энергиялық-дисперсиялық рентген спектроскопиясы
ДТА	Дифференциалды термиялық талдау
РФТ	Рентгендік фазалық талдау
ТГ(ТГТ)	Термогравиметриялық талдау
ҚОҚ	Қатты отынды қозғалтқыштар
БХТ	Будан химиялық тұндыру
ҚЗК	Қатты зымыран күшейткіші
мм	Миллиметр
мкм, μм	Микрометр
мл	Миллилитр
г	Грамм
л	Литр
нм	Нанометр

КІРІСПЕ

Тақырыптың өзектілігі: Ti_3C_2(MXene) - нің ерекше каталитикалық қасиеттерін ескере отырып, оларды АП негізіндегі қатты зымыран отындары үшін тиімді катализатор ретінде қолдану мүмкіндігін анықтауға бағытталған. Бұл зерттеулер АП негізіндегі қатты отынның жану процесін оңтайландыруға, температураны арттыруға және жану өнімдерінің сапасын жақсартуға мүмкіндік береді. Қатты отындардың ғарыштық тасымалдаудағы стратегиялық маңызы зор, сондықтан олардың тиімділігін арттыру, жаңа композицияларын әзірлеу және технологияларды жетілдіру аса өзекті. Қолданыстағы катализаторлардың белсенділігін күшейту жану кезінде тиімсіз жану жағдайларын азайтады. Осы тұрғыдан ерекше құрылымға ие екі өлшемді Ti_3C_2 (MXene) материалдарының каталитикалық қасиеттері ғылыми қауымдастықта үлкен қызығушылық тудырады. Ti_3C_2(MXene) - нің жоғары белсенділігі оларды дәстүрлі металл оксидтерін алмастыратын перспективалы катализатор ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. АП өздігінен жанатын тотықтырғыш: ыдырау кезінде аммиак пен тұз қышқылы бөлініп, газ фазасында шамамен 1400 К температура ұсталады. Сонымен қатар, АП қысым жағдайында төмен температурада ерекше ыдырау механизміне ие, ал жануда конденсацияланған фазалық реакциялар маңызды рөл атқарады. Осы қасиеттер жиынтығы АП-ны ғарыштық қозғалтқыштарда қолданылатын композитті қатты отындардың негізгі бөлігіне айналдырды. Алайда, олардың жану тиімділігін арттыру әлі де көптеген зерттеулерді қажет етеді. Қазіргі жоғары энергиялы қозғалтқыштарда қолданылатын отындар негізінен тотықтырғыштардан (65–70%), металл отындарынан (10–20%), байланыстырғыштардан (8–15%) және катализаторлардан (2–5%) тұрады. Тотықтырғыш ретінде көбінесе АП, ал металл отыны ретінде алюминий қолданылады. Ti_3C_2(MXene) катализаторы жануды жылдамдатып, температураның бөлінуін күшейтіп, қуатты әрі тиімді қозғалтқыштар жасауға серпін береді.

Жұмыстың мақсаты. титан карбиді (Ti_3C_2 (MXene)) катализаторының әсерін пайдалана отырып, аммоний перхлораты негізінде қатты зымыран отындарының жану процесін оңтайландыру, яғни жану жылдамдығын арттыру, жылу бөліну тиімділігін жоғарылату және реакция өнімдерінің түзілу сипатын бақылау арқылы отын жүйесінің энергетикалық және эксплуатациялық сипаттамаларын жақсарту.

Зерттеу міндеттері. Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер шешілді:

- Катализатор ретінде пайдаланылған титан карбидтерінің Ti_3C_2(MXene) элементтік құрамы мен құрылымдық ерекшеліктерін сипаттау.
- АП термиялық ыдырауына әсер ететін титан карбидінің Ti_3C_2(MXene) ең тиімді массалық үлесін анықтайтын құрамдарды әзірлеу, және олардың термиялық ыдырауының ДТА, ТГ талдауларын жасау.
- Анықталған титан карбидінің Ti_3C_2(MXene) массалық үлесі бойынша аммони перхлораты негізіндегі қатты зымыран отынының құрамын жасақтау.

- Жоғары қысымды құрылғыда композиттік қатты отынның жану үрдісін бақылау, тіркелген мәліметтер бойынша талдау жасау.

Зерттеу әдістері. Диссертация тақырыбы бойынша зерттеулер жүргізу үшін келесі заманауи талдау әдістері пайдаланылды:

- ТГ-ДТА термиялық талдау; аммоний перхлораты мен оның композиттік жүйелерінің термиялық тұрақтылығы мен фазалық ауысу температураларын бағалау үшін қолданылды.

- Рентген фазалы анализ (РФА); жанудан кейін түзілген қатты өнімдердің химиялық құрамын анықтау мақсатында жүргізілді.

- СЭМ (сканерлейтін электронды микроскопия); катализатор (Ti_3C_2(MXene)) бөлшектерінің морфологиясын, беткі құрылымын және агломерация дәрежесін зерттеу үшін пайдаланылды.

- Жану жылдамдығын қысымға байланысты бағалау; әртүрлі қысымда қатты отын үлгілерінің жану динамикасын салыстырмалы түрде зерттеу үшін жүргізілді.

- Киссенжер теңдеуін қолдану арқылы реакцияның кинетикалық параметрлері (Ea және A) есептелді; әртүрлі қыздыру жылдамдықтарында алынған ДТА нәтижелері негізінде активтену энергиясы сандық тұрғыдан бағаланды.

Зерттеу нысандары. Осы зерттеуде негізгі нысандар ретінде катализатор титан карбиді Ti_3C_2(MXene), тотықтырғыш аммоний перхлораты. аммоний перхлораты негізіндегі композиттік қатты зымыран отыны.

Зерттеу пәні. титан карбиды Ti_3C_2(MXene) катализаторын алу жане олармен аммоний перхлораты негізіндегі композиттік қоспаны катализдеу процестері.

Диссертацияны қорғаудың негізгі қағидаттары:

1. Фторсутек қышқылының қатысында Ti_3AlC_2 (MAX) фазасының құрамындағы алюминийді химиялық өңдеу арқылы AlF_3 қосылысы түрінде бөліп шығаруға болады. Бұл процесс нәтижесінде титан карбидінің Ti_3C_2 (MXene) құрылымы қабатты түрде ашылып, көпқабатты наножапырақшалар түзіледі. Осындай наножапырақшалы морфология материалдың беткі ауданын айтарлықтай ұлғайтады және белсенді орталықтардың санын көбейтеді.

2. Титан карбидының Ti_3C_2(MXene) массалық үлесі 1%, 2%, 5% және 10% болатын Ti_3C_2(MXene)/аммоний перхлораты (АП) композитті үлгілері дайындалды. Дифференциалды термиялық талдау (ДТА) және термогравиметриялық талдау (ТГ) нәтижелері бойынша, термиялық ыдырауды оңтайландыратын Ti_3C_2(MXene)-нің тиімді массалық үлесі 2% екені анықталды. Ал жоғары үлестерде (5–10%) бөлшектердің агломерациясы, яғни олардың топтасып қалуы мен жылу тасымалының теңсіздігі салдарынан катализдік тиімділік төмендейді.

3. Таза аммоний перхлораты және 2% Ti_3C_2(MXene)/АП композитінің 5°C/мин, 10°C/мин, 20°C/мин және 30°C/мин қыздыру жылдамдықтарындағы дифференциалды термиялық талдау (ДТА)

қисықтарының шың мәндерін пайдалана отырып, Киссинджер графиктік әдісімен активтену энергиясы есептелді. Нәтижесінде жоғары температуралы ыдырау сатысында (HTD) активтену энергиясы 75 кДж·моль$^{-1}$-ге төмендейтіні анықталды. Бұл катализдік тұрғыдан алғанда, Ti_3C_2(MXene) наножапырақшаларының кеңейтілген беткі қабаты реакцияға қатысатын молекулалардың адсорбциясын жеңілдетіп, электрондардың тасымалдануын жылдамдататынын көрсетеді.

4. 0%, 2%, 3% және 5% титан карбиды Ti_3C_2(MXene) қосылған аммоний перхлораты негізіндегі қатты отынды жоғары қысымды камерада жандырған кезде, 2% Ti_3C_2(MXene) қосылған қоспаның жану жылдамдығы мен тіркелген температурасы басқа құрамдарға қарағанда жоғары болғаны байқалды. Бұл құбылысты Ti_3C_2(MXene)-нің жоғары температуралық аумақта экзотермиялық процеске қатысып, бастапқы құрылымын сақтай отырып каталитикалық белсенді TiO_2, TiC және TiN қосылыстарын түзуімен түсіндіруге болады.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы:

- Синтезделген Ti_3C_2 (MXene) көпқабатты наножапырақшалы үлкен меншікті бет ауданы мен белсенді орталықтарға ие, бұл қасиеттері оны катализатор ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.
- Аммоний перхлоратының термиялық ыдырау процесінде, Ti_3C_2 (MXene) -нің 2% массалық үлесі ең жоғары каталитикалық белсенділік көрсететіні анықталды.
- Аммоний перхлораты негізіндегі қатты зымыран отынының жануында Ti_3C_2 (MXene) жоғары температуралы аймақта Аммоний перхлоратының термиялық ыдырау өнімдерімен әрекеттесіп, каталитикалық белсенді TiO_2, TiC, TiN қосылыстарын түзеді.
- Ti_3C_2 (MXene) - нің термиялық ыдырау және жану кезеңдеріндегі каталитикалық белсенділігі нәтижесінде Аммоний перхлораты негізіндегі қатты зымыран отынының жану жылдамдығы артып, жоғары температуралық өсім тіркелді.

Зерттеудің теориялық және практикалық маңыздылығы. Бұл зерттеу жұмысы АП негізіндегі композиттік қатты зымыран отынының термохимиялық және кинетикалық ерекшеліктерінің Ti_3C_2(MXene) катализаторымен модификациялау арқылы жану процесінің тиімділігін арттыру мәселесін қозғайды. Зерттеу нәтижелері қатты отынды жүйелердің жану механизмін тереңірек түсінуге, протон тасымалдау мен тотығу-тотықсыздану процестерін молекулалық деңгейде сипаттауға мүмкіндік береді. Бұл теориялық негіздер қазіргі заманғы катализдік жүйелерді жобалау мен оңтайландыруға үлес қосады. Практикалық тұрғыдан, алынған мәліметтер зымыран және энергетикалық құрылғыларда қолданылатын қатты отындардың тиімділігін жоғарылатуға, жану жылдамдығы мен жылу шығымын басқару жолдарын жетілдіруге мүмкіндік береді. Аталған нәтижелер зымыран отынын жобалау, өндіріс және қауіпсіз пайдалану кезінде маңызды техникалық шешімдер қабылдауға септігін тигізеді.

Докторанттың жеке үлесі. Докторант зерттеу барысында өз бетімен әдеби дереккөздерді іздестіріп, отандық және шетелдік ғылыми еңбектерді салыстырмалы талдаудан өткізді. Қойылған мақсат пен міндеттерге сәйкес тәжірибелік әдістемені таңдады, зерттеу нысандарын синтездеп, үлгілер дайындап, олардың термиялық, құрылымдық және каталитикалық қасиеттерін тәжірибелік түрде анықтады. Сонымен қатар, алынған нәтижелерге термохимиялық, кинетикалық және құрылымдық тұрғыдан теориялық талдау жасап, оларды ғылыми негізде жүйелеп, диссертациялық жұмыс құрылымына сәйкестендіріп жазды. Докторанттың жұмысы зерттеудің барлық кезеңдерін қамти отырып, оның жеке ғылыми ізденісінің нәтижесі ретінде қалыптасты.

Жарияланымдар. Диссертациялық зерттеу нәтижелері бойынша барлығы 6 ғылыми еңбек жарияланды, оның ішінде 2 мақала - Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған ғылыми журналдарда, 2 мақала - Scopus және Web of Science халықаралық деректер базасына енген журналдарда, ал қалған 2 мақала - халықаралық және республикалық ғылыми конференция материалдарында жарық көрді.

ҚР Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым сапасын қамтамасыз ету комитеті (БжҒСҚК) ұсынған ғылыми басылымда

1. Коркембай Ж., Тоштай К., Алипбаев, А., Атаманов М., & Мальчик, Ф. (2023). Влияние добавок Ti_3C_2(MXene) на разложение перхлората аммония . *Горение и плазмохимия*, *21*(4), 257–263. https://doi.org/10.18321/cpc21(4)257-263
2. Ж. Коркембай*, А.Н. Алипбаев, З.А. Мансуров. Процесс сгорания в присутствии твердотопливного катализатора Ti_3C_2(MXene) на основеперхлората аммония. Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің ХАБАРШЫСЫ. Vol. 149 No. 4 (2024) 67-78. DOI: https://doi.org/10.32523/2616-6771-2024-149-4-67-78

Scopus және Web of science базаларына кіретін нөльдік емес импакт–факторы бар басылымдар

1. Korkembay, Z., Auyelkhankyzy, M., Atamanov, M., Mansurov, Z., & Bykov, V. (2025). Mechanism of Catalytic Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of Ti_3C_2. Eurasian Chemico-Technological Journal, 27(3), 173–179. https://doi.org/10.18321/ectj1664
2. Zh. Korkembay, K. Toshtay, M. Atamanov, F. Malchik, R. Amrousse, Y. Merkibayev, A. Z. Mansurov. Determination of the Catalytic Activity of the MXene in the Combustion of Amonium Perchlotrate //Journal of Engineering Physics and Thermophysics. Vol. 97, P. 985–992, (2024). doi:10.1007/s10891-024-02968-1

Халықаралық және отандық конференциялардағы жарияланымдар.

1. Zh. Korkembay, F. Malchik, Z. A. Mansurov, V. V. Bykov. (2024) The catalytic effect of Ti_3C_2(MXene) on the thermal decomposition of ammonium perchlorate. “Combustion and plasma chemistry. Physics and chemistry of carbon and nano energetic materials” dedicated to the 95th anniversary of the birth of Professor G.I. Ksandopulo and to the memory of Academician of the Russian Academy of Science Professor Z.R. Ismagilov, pages 182–184

2. Zh. Korkembay, M. Atamanov, S. Tursynbek, Z.A. Mansurov. (2025) Combustion process in the presence of Ti_3C_2(MXene) as a solid fuel catalyst based on ammonium perchlorate (AP). Proceedings of the IX International Student Scientific and Practical Conference on «Chemical physics and nanomaterials», dedicated to the memory of three-time Hero of Socialist Labour, Corresponding Member K.I. Shchelkin. P.133–135.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс 110 (қосымшаны қоспағанда) бетте орындалды және 19 сурет пен 12 кестеден тұрады. Жұмыс кіріспеден, әдебиеттерге шолудан, эксперимент әдістемесінен, нәтижелер мен талқылаулардан, қорытындыдан және 146 атауды қамтитын пайдаланылған дереккөздердің тізімінен тұрады.

1. ӘДЕБИЕТТЕРДІ ШОЛУ

1.1. АП термиялық ыдырауы бойынша зерттеулердің қазіргі жағдайы

Металл катиондары бар бейорганикалық перхлораттардың жылулық ыдырауы жөнінде өте аз зерттеулер жүргізілген, ал олардың кинетикасы жөнінде мүлде деректер жоқ. Жуырда Мартин мен Вулавер (1945) кейбір перхлораттар, калий, натрий және литий перхлораттары қыздырылған кезде хлорид пен оттегін түзетінін көрсетті. Ал магний, кальций, үш валентті темір және алюминий перхлораттары қыздырылғанда, сәйкесінше, оксид немесе гидроксид, перхлор қышқылы және су түзеді.

Аммоний перхлоратының ыдырауы бұрын Наум мен Ауфшлагер (1924) тарапынан зерттелген. Олар жарылыс өнімдері Cl_2, N_2, O_2, H_2O және HCl екенін, ал баяу ыдырау кезінде қызған қызыл температурада хлордың оксидтері де түзілетінін атап өтті. Кейінірек Дод (1935, 1938) жылулық ыдырау өнімдерінің табиғатын қайта зерттеген. Оның жұмысы негізінен сапалық сипатта болды: өнімдерді әртүрлі температура аралығында талдау және температураның аммиактың тотығу өнімдеріне әсері туралы пікірталас жүргізілді[1].

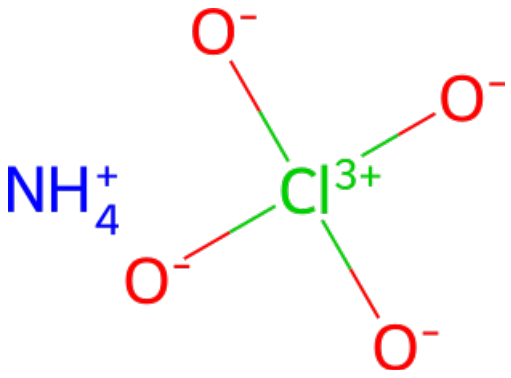
Додтың зерттеуінде аммоний перхлораты 110 °C температурада тұрақты күйінде қалатыны көрсетілген. Бірақ 130 °C-та, вакуум жағдайында, зат сублимацияланып, жылдам термиялық ыдырауға ұшырай бастайды. Осы сәттен бастап байқалған масса жоғалту — сублимация мен ыдыраудың біріктірілген әсері. Қазіргі зерттеу нәтижелері бойынша 200 °C-қа дейін бұл екі процесс елеусіз. Дод ыдыраудан туындаған масса жоғалтуды әртүрлі температурада 1 сағат бойы өлшеп, график құрған. Графикте шамамен 230 °C маңында қалыптан тыс ауытқу байқалып, ол 240 °C-та жүретін кристалдық фазалық өзгеріспен байланысты деп сипатталған. Бұл тұжырым қазіргі зерттеуде расталып, түрлену дәл 240 °C-та жүретіні анықталды.

Температура артқан сайын Доде сублимация процесі біртіндеп тежеліп, ыдырау басым бола бастағанын байқаған. Ол тіпті 400 °C-та сублимация мүлде тоқтағанын атап өткен. Ал осы зерттеуде, вакуум ортасында, температура жоғарылаған сайын сублимация қарқыны ыдырау қарқынынан да шапшаң өсіп отырды. Бұдан бөлек, Доде 0,2–0,3 г көлеміндегі тұздың 380 немесе 390 °C-та қарқынды жануға әкелетінін мәлімдеген, ал қазіргі зерттеу 450 °C-та да ыдыраудың баяу жүретінін көрсетті, бұл кезде ешқандай жану байқалмаған [2].

1.1.1. АП құрылымы, қасиеттері және термиялық тұрақтылығы

АП - ның химиялық формуласы NH_4ClO_4 болатын бейорганикалық қосылыс, аммоний катионы (NH_4^+) мен перхлорат анионынан (ClO_4^-) тұрады. Бұл қосылыс ақ немесе түссіз ромбоэдрлік кристалдар түрінде түзіледі. Оның физикалық қасиеттеріне жоғары ерігіштігі, тығыз құрылымы, және тұрақты кристалл торы жатады. Су және көптеген органикалық еріткіштерде жақсы

ериді, бұл оны зертханалық және өндірістік процестерде қолдануға ыңғайлы етеді.



1 - сурет. Аммоний перхлоратының химиялық құрылымы

1 - суретте көрсетілген химиялық құрылымы АП молекуласындағы химиялық байланыстарды былай сипаттауға болады:

- NH_4^+ (аммоний): Тетраэдрлік құрылымда азот пен сутек арасында ковалентті және координациялық байланыстар бар
- ClO_4^- (перхлорат): Хлор төрт оттекпен ковалентті, симметриялы және тұрақты
- NH_4^+ мен ClO_4^-: Иондық байланыс - электростатикалық тартылыс арқылы кристалл тор түзеді. Бұл байланыстар АП-ға жоғары балқу температурасы, суда ерігіштік, және термиялық тұрақсыздық қасиеттерін береді.

1 - кесте. Аммоний перхлоратының химиялық құрамы

Таңба	Элемент	атом салмағы	атомдар саны	масса пайызы
H	Сутегі	1.008	4	3.4 %
Cl	Хлор	35.45	1	30.2 %
N	Азот	14.007	1	11.9 %
O	Оттегі	15.999	4	54.5 %

Химиялық тұрғыдан алғанда, АП өте күшті тотықтырғыш. Ол тотықтырғыш-тотықсыздандырғыш реакцияларында белсенді түрде қатысады және жанғыш материалдармен әрекеттескенде жылдам энергия бөлінуіне себеп болады. Осы қасиеті арқасында аммоний перхлораты кеңінен қолданылады:

- Пиротехникада, от шашулар мен фейерверктердің құрамында, жарылыс қарқындылығын арттыру үшін.

- Қатты зымыран отындарында, отын құрамындағы жанғыш затты тотықтырушы компонент ретінде, мысалы, полиуретан немесе алюминий ұнтағы сияқты отындармен бірге қолданылады.

- Жарылғыш құрылғыларда, жоғары энергия шығару қасиеттері үшін, әсіресе әскери және өнеркәсіптік мақсатта.

- Аналитикалық химияда, оттегіні босату және тотықтыру процесін зерттеуде.

Аммоний перхлоратын өңдеу және сақтау барысында қауіпсіздік шараларын қатаң сақтау қажет. Себебі ол термиялық тұрақсыз және механикалық әсерлерге сезімтал. Қыздырғанда немесе қышқылдармен әрекеттескенде экзотермиялық ыдырау жүріп, үлкен көлемде газ бөлінуі мүмкін, бұл жарылыс қаупін тудырады [3, 4].

2 - кесте. Аммоний перхлораты келесі сипаттамалармен ерекшеленеді:

Қасиеттері	
Химиялық формула	NH_4ClO_4
Молярлық масса	117.49 г/моль
Түсі	Ақ кристалды
Тығыздығы	1.95 г/см^3
Балқу температурасы	200°C температурада балқу алдында экзотермиялық ыдырау
Суда ерігіштігі	11.56 г/100 мл (0 °C) 20.85 г/100 мл (20 °C) 57.01 г/100 мл (100 °C)
Ерігіштігі	Метанолда еритін, ацетонда, этанолда ішінара ериді, эфирде ерімейді
Құрлымы	
Кристалды құрылым	Орторомбалық (< 513 К) Текше (>513 К)

1.1.2. АП - ның термиялық ыдырау механизімі

АП заманауи энергетикалық материалдарда кең қолданылатын жоғары тиімді тотықтырғыш. Оның оттек сыйымдылығы мен термохимиялық тұрақтылығы алюминий мен органикалық байланыстырғыштардың толық тотығуына мүмкіндік береді. АП-ның оттегі балансы +34 %, бұл көрсеткіш тотықтырғыштар ішінде ең жоғары деңгейге жақын. Сонымен қатар, құрамындағы сутегі атомдары жану кезінде су буын түзіп, энтропияны арттырады, нәтижесінде жану энергиясы жоғары болып, зымыран жүйелерінің тиімділігін көтереді [5].

АП-ның негізгі термохимиялық сипаттамалары келесідей:

- Қалыпты түзілу энтальпиясы: –2536 кДж/кг

- Газ түзілу көлемі: 0,929 м³/кг

- Жану жылуы: 4587 кДж/кг
- Жарылыс жылуы: ≈3720 кДж/кг
- Ыдырау температурасы:>400 °C

Бұл мәндер АП негізіндегі тотықтырғыш жүйелердің энергетикалық тығыздығы, жоғары отын/оттегі реактивтігі және термиялық сенімділігі бойынша бәсекелес материалдардан басым екенін айғақтайды.

АП зымыран отындарында бірнеше мақсатта қолданылады:
- Негізгі тотықтырғыш компонент ретінде (мысалы, алюминий қосылған композиттік жүйелерде);
- Қосымша оттек көзі ретінде (оттегінің жетіспеуін толтыру үшін);
- Жану жылдамдығын, қысым профилін немесе жану симметриясын басқару үшін модификатор ретінде.

Әсіресе, нитратты эфирмен пластиктендірілген полиэфирлі отындарда яғни энергетикалық сипаттамасы жоғары, бірақ оттек тепе-теңдігі шектелген жүйелерде АП 7–15 % көлемінде қосылады. Бұл жану жылдамдығын оңтайлы деңгейге реттеу, оттек балансын толықтыру, әрі жану камерасындағы қысым жүктемелерін басқару үшін қажет. Мұндай жүйелерде АП-ны енгізу отынның термохимиялық көрсеткіштерін теңгеріп, жану өнімдерінің толықтығын арттырады [6].

Ғылыми-зерттеулер мен модификациялау бағыттары

Соңғы екі онжылдықта АП немесе АП негізіндегі отын жүйелерінің термиялық ыдырау механизмдерін, жану динамикасын және катализ арқылы өнімділікті арттыру жолдарын зерделеу бойынша ондаған ғылыми зерттеулер жүргізілді.

Бұл ізденістер бірнеше бағыттарды қамтыды:

1. Термодеструкция температурасын төмендету жүйенің тұтану оңтайлығын арттыру үшін;
2. Жану жылдамдығын арттыру қысқа уақыт ішінде үлкен қуатты реактив түзу үшін;
3. Катализаторлар енгізу арқылы термиялық энергияны басқару – энергия шығару профилін өзгерту үшін;
4. Экологиялық тұрғыдан тұрақты жану өнімдерін қалыптастыру – HCl түзілуін азайту және озон бұзатын әсерді төмендету мақсатында.

Бұл бағытта металл оксидтері, металл нанобөлшектері, органикалық катализдік қоспалар, тіпті 2D материалдар (мысалы, MXene) енгізу арқылы АП негізіндегі жүйелердің өнімділігін оңтайландыру үлкен қызығушылық тудырып келеді [7]. Аммоний перхлоратының (АП) термиялық ыдырауын жеделдету үшін нано Fe_2O_3, CuO, NiO сынды металл оксидтері мен нано Fe, Zn, Cu, Ni сияқты металл бөлшектері қолданылған. Алайда АП-ның ең күрделі кемшілігі, құрамындағы жоғары мөлшердегі хлор (30,2 %) болып табылады, жану кезінде түзілетін сутек хлориді озон қабатын зақымдайды.

АП-ның жылу түзілуі –2536 кДж/кг, ал жарылыс жылуы 3720 кДж/кг болғандықтан, оның негізіндегі отынның энергетикалық өнімділігі жоғары. Жану жылдамдығы шамамен 10 мм/с (7 МПа қысымда), әрі төмен қысымда да жану мүмкіндігі бар.

Көптеген катализаторлар инертті болып келеді, яғни АП ыдырауына елеулі әсер етпейді. Ал наноөлшемді металл бөлшектері экзотермиялық реакциялар арқылы ыдырауды белсенді түрде жылдамдата алады. Дегенмен, металл ұнтақтарын қоспаға енгізу отынның жалпы энергетикалық тиімділігін төмендетуі мүмкін. Сондықтан АП термолизін төмен температурада тиімді индукциялайтын, жылу бөлу қабілеті жоғары әрі энергетикалық өнімділікке зиян келтірмейтін катализатор табу маңызды. Айта кету керек, дәстүрлі жарылғыш заттар, тринитротолуол, гексоген, октоген, АП-мен араласқанда өз бетінше ыдырап, АП ыдырауына әсер ете алмайды[8].

АП-ның екі кристалдық модификациясы ромбтық және кубтық. Ромбтық құрылым 240 °C-тан төмен, ал кубтық 240 °C-тан жоғары температурада тұрақты. Бұл ауысу 11,3 кДж/моль жылу шығара отырып жүреді, және температура сәл артқанда зат балқуға ұшырайды.

ДТА зерттеулері АП-ның екі экзотермиялық процесті көрсетеді:

- 303–330 °C аралығында , төмен температуралы ыдырау
- 378–421 °C аралығында, жоғары температуралы ыдырау

Екеуінде де газ өнімдері: N_2O, NO_2, HCl, H_2O, NOCl, сонымен қатар аздаған NO және $HClO_4$ түзіледі [9].

Айтарлықтай NH_3 газы байқалмайды, себебі NH_4ClO_4 алдымен NH_3 және $HClO_4$-ке диссоциацияланып, кейін радикалдар арқылы тез тотығады. Шамадан тыс NH_3 адсорбциясы АП ыдырауын тоқтатып, реакцияны баяулатады. Төмен температурада тотығу-тотықсыздану жылдамдығы мен жылу бөлуі жеткіліксіз, сондықтан $HClO_4$ ыдырау өнімдерін белсендіру маңызды. NH_3-ке қарағанда оңай тотығатын материалдарды енгізу арқылы АП-ның термолизін төмен температурада жеделдетуге болады [10]. Аммоний перхлоратының (АП) термиялық ыдырауы бірқатар ерекше қасиеттерімен сипатталады, бұл тек қолданбалы емес, ғылыми тұрғыдан да қызығушылық туғызады. АП фазалық ауысуға байланысты: 240 °C-тан төмен ромбтық құрылымда, ал жоғары температурада текше құрылымда болады. Төмен температуралы термолиз кристалдың тарихына, қоспаларға, алдын ала механикалық өңдеуге және сәулеленуге өте сезімтал. Оксидтік катализаторлар қарапайым және күрделі термолиз жылдамдығына айтарлықтай әсер етеді [11]. Бірақ толық ыдырау жүрмейді, керісінше NH_4ClO_4 қалдықтарынан реакциялық ядролар түзіледі. Қатты өнімдер түзілмейтіндіктен, АП үшін ыдырауды автоматты түрде локализациялайтын стандартты модель жарамсыз, сондықтан басқа кері байланыс схемасы қажет. Сондай-ақ, ыдырау 240 °C-тан төмен тоқтайтыны ерекше құбылыс болып табылады [12].

АП термолизі мультисатылы процесс, ол кристалдық трансформация, сублимация, диффузия, адсорбция-десорбция сияқты физика-химиялық құбылыстармен қатар, азот, оттегі, сутегі және хлордың қатысуымен өтетін күрделі химиялық реакциялардан тұрады [13]. Бұл үдерісті түсінуді

қиындататын басты фактор эндотермиялық сублимация мен экзотермиялық химиялық реакциялар қатар жүретін энергетикалық қайшылықтар. Бұған қоса, ыдырау 5 $K \cdot мин^{-1}$-ден 10^6 $K \cdot с^{-1}$-ге дейінгі жылдамдықта өтуі мүмкін, бұл реакция жолдарының алуандығын арттырады.

АП термиялық ыдырауы үш режимге бөлінеді [14]:

- Төмен температуралы режим (LTD): 260 – 330 °C.
- Жоғары температуралы режим (HTD): 370 – 420 °C.
- Аралық режим (ITD): LTD мен HTD аралығында орналасады.

Әр режимнің реакция механизмі, өнімдер құрамы және энергетикалық сипаттамасы әртүрлі. Сондықтан АП-ның термиялық ыдырауын толық түсіну үшін осы режимдер жеке қарастырылуы тиіс.

1.1.3. АП -ның ыдырауын катализдеу

Жоғары температура жағдайында АП-ның фазалық түрленуі орын алған кезде эндотермиялық сипаттағы термиялық шың тіркеледі, бұл оның кристалдық құрылымының өзгерісіне байланысты. Сонымен қатар, АП термиялық ыдырауына жататын негізгі экзотермиялық реакция шыңы 267–287 °C аралығында орналасады және дәл осы температура диапазонында энергияның қарқынды бөлінуімен сипатталатын бастапқы термодеструкция процесі басталады.

Шын мәнінде, ғылыми әдебиеттерде АП термиялық ыдырауының катализаторлары немесе үдеткіштері туралы баяндалатын сілтемелердің басым көпшілігінде АП ыдырау температурасын 300 °C-тан едәуір төменге түсіру мүмкіндігі өте сирек кездеседі. Бұл АП-ның химиялық тұрақтылығы мен жоғары активтендіру энергиясына ие болуымен түсіндіріледі. Ерекше жағдай ретінде Гуо есімді зерттеушінің жұмысы көрсетілген, ол жоғары белсенділікке ие катализатор ретінде $K_2Pb[Co(NO_2)_6]$ энергетикалық иондық тұзын синтездеп, оны АП термиялық ыдырауын катализдеу мақсатында қолданған. Бұл қосылыс АП үлгісіне енгізілген кезде, АП-ның ыдырау температурасы 295,9 °C-қа дейін төмендегені анықталды. Бұл ретте, $K_2Pb[Co(NO_2)_6]$ қосылысының өзі алдымен 272,8 °C температурада ыдырап, бөлінген өнімдер арқылы АП термолизін индукциялағаны байқалды[15].

Айта кету керек, АП өздігінен термиялық ыдырауға ұшырамайды, яғни, процестің басталуы үшін белгілі бір сыртқы энергия көзі қыздыру қажет. Бұл факт активтендіру энтальпиясы ($\Delta H\neq$) бар екенімен және жалпы жағдайда Гиббс энергиясы ($\Delta G\neq$) оң мәнге ие болатынымен түсіндіріледі. Яғни, барлық $\Delta G\neq$ оң мәндер АП ыдырауының спонтанды жүрмейтінін растайды, әрі оны іске қосу үшін активациялық тосқауылдан өту қажет. Сонымен қатар, активтендіру энтропиясының мәндері ($\Delta S\neq$) көмегімен де процестің термодинамикалық сипатын анықтауға болады. Есептеулерге сәйкес, барлық $\Delta S\neq$ мәндері оң болғаны анықталған, бұл $-T\Delta S\neq$ терминінің Гиббс энергиясы теңдеуінде ($\Delta G\neq = \Delta H\neq - T\Delta S\neq$) теріс мәнге айналуына алып келеді. Нәтижесінде, температура артқан сайын $\Delta G\neq$ мәні азаяды, демек ыдырау процесінің ықтималдығы арта түседі. Сонымен қатар, $\Delta S\neq$-нің оң мәні молекулалардың активтенуі барысында жүйенің бейтараптығының немесе

ретсіздігінің артуына, яғни энтропиялық бұзылудың жоғарылауына сәйкес келеді, бұл да термохимиялық тұрғыдан түсінікті құбылыс болып табылады.

$$\ln\frac{\beta}{T_p^2} = \ln\frac{RA_k}{E_k} - \frac{E_k}{R}\frac{1}{T_p} \quad (1)$$

$$K = A_k \exp\left(-\frac{E_k}{T_p R}\right) \quad (2)$$

$$A\exp\left(-\frac{E_k}{RT_p}\right) = \frac{K_B T_p}{h}\exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT_p}\right) \quad (3)$$

$$\Delta H^{\neq} = E_k - RT_p \quad (4)$$

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T_p \Delta S^{\neq} \quad (5)$$

Таза аммоний перхлоратының (АП) екі экзотермиялық процесі бар. 303–330 °C аралығында байқалатын процесс төмен температуралы ыдыраумен байланысты, онда сублимация, молекулалық қайта құрылу және алдын ала реакциялар жүреді. 378–421 °C аралығында тіркелетін негізгі экзотермиялық шың жоғары температуралы ыдырауға сәйкес келеді және қарқынды жылу бөлінуімен сипатталады. Екі процестің де ортақ белгісі – газ тәрізді өнімдердің түзілуі, бұл термогравиметриялық және масс-спектрометриялық талдаулармен дәлелденген. Негізгі өнімдер: N_2O, NO_2, HCl, H_2O және NOCl. Қосымша түрде аз мөлшерде NO және $HClO_4$ қалдығы анықталған, бірақ олардың концентрациясы төмен болғандықтан жалпы процестерге елеулі әсер етпейді. Бұл өнімдер АП термолизінің ерекшелігін және оның газ түзу әлеуетін айқындайды[16].

АП негізіндегі отынның жану жылдамдығын модификациялау үшін негізінен өтпелі металл оксидтері (Fe_2O_3, Co_2O_3, MnO_2, CuO) және аралас оксидтер (мысалы, мыс хромиті) қолданылады[17]. Олардың каталитикалық белсенділігі бөлшек мөлшері, беткі аудан, кристалдық ақаулар, тотығу дәрежесі мен химиялық құрамға тәуелді. АП ыдырауында металл оксидтері гетерогенді катализатор ретінде әрекет етіп, перхлорат/қышқылдың ыдырауын жеңілдетеді. Белсенділікті арттыру үшін катализатордың беткі ауданы үлкен, бөлшек өлшемі кіші болуы қажет. Наноөлшемді катализаторлар белсенді учаскелерді көбейтіп, реактивтермен тиімді әрекеттесуді қамтамасыз етеді, сондықтан олар жану жылдамдығын арттыруда қолайлы. Ғарыштық қолданбаларда катализатор мөлшерін азайту үшін аса белсенді түрлері қажет. Катализаторлар тұтандырғыш және эвакуациялық қозғалтқыш отындарында да жоғары жану жылдамдығын қамтамасыз ету үшін қолданылады. Әдебиеттерде модификацияланған катализаторлар арқылы жану жылдамдығын арттыруға талпыныстар бар, бірақ нәтижелер әлі толық қанағаттанарлық емес. Жоғары температурада АП ыдырауының ертерек басталуы катализатор әсерін көрсетеді, ал гибридті катализаторлар жеке

компоненттерге қарағанда тиімдірек [18]. Мысалы, графен электрондық қасиеттері арқылы ClO_4^-, NH_4^+ және O_2 арасындағы электрон тасымалын жылдамдатады. Дегенмен, нанокатализаторлардың жоғары беткі ауданы қатты отынның механикалық қасиеттеріне кері әсер етуі мүмкін. Барлық беттерді толық жабу үшін байланыстырғыштың көп мөлшері қажет, бұл отынның беріктігін төмендетуі ықтимал. Графен парақтарының үлкен беткі ауданы катализдеуде тиімді болғанымен, отынды дайындауда қиындықтар туғызады [19].

1.1.4. АП -ның қатты зымыран отынындағы маңызы

1. Тотықтырғыш ретіндегі басты рөл:

Аммоний перхлораты қатты зымыран отыны құрамында кеңінен қолданылатын, жоғары тиімділігімен ерекшеленетін бейорганикалық тотықтырғыш. Ол органикалық байланыстырғыштар мен жанғыш металл ұнтақтарымен (мысалы, алюминий сияқты ұшқын тудыратын агенттермен) бірге әрекеттесе отырып, жану кезінде оттегіні белсенді түрде бөліп шығарады. Бұл өз кезегінде жоғары температуралы және өте қарқынды тотығу-тотықсыздану реакцияларын қамтамасыз етеді, нәтижесінде зымыран қозғалтқышының камерасында қажетті итергіш күш пен жану импульсі түзіледі [20]. Осы реакциялар толық жану мен энергияның толық босап шығуын қамтамасыз етіп, жүйенің тиімділігін арттырады.

2. Энергия тығыздығының жоғары болуы:

Аммоний перхлоратының энергетикалық сипаттамалары едәуір жоғары болып табылады, әсіресе басқа бейорганикалық тотықтырғыштармен салыстырғанда. Ол гравиметриялық (массалық) және көлемдік энергия тығыздығын тиімді түрде арттыра алады, бұл оны жоғары энергетикалық тиімділікке ие отын жасауға өте қолайлы компонент етеді. Оның отынмен үйлесімділігі жанғыш компоненттермен тұрақты және біркелкі араласуға бейімділігі қуатты әрі салыстырмалы түрде жеңіл құрылым жасауға мүмкіндік береді, бұл қасиет әсіресе ғарыш аппараттарының масса-өлшем параметрлерін оңтайландыру кезінде, яғни пайдалы жүктемені орбитаға жеткізу тиімділігін арттыруда маңызды рөл атқарады [21].

3. Жоғары сақтау тұрақтылығы:

АП термиялық және химиялық тұрақтылығымен ерекшеленетін ерекше тұрақты қосылыс, яғни оны ұзақ уақыт бойы қауіпсіз күйде сақтау және тасымалдау мүмкіндігі бар. Ол ылғал сіңіргіштігі төмен материал болғандықтан қоршаған ортаның ылғалдылығы мен температура ауытқуларына аса сезімтал емес, сонымен қатар салыстырмалы түрде жоғары температураға дейін өзін-өзі тұтатпайтын қасиетке ие[22]. Мұндай сақтау тұрақтылығы оның ұзақ мерзімді миссиялар мен алдын ала дайындалған зымыран кешендерінде пайдаланылуын қауіпсіз әрі сенімді етеді, бұл фактор зымыран отынының қоймада және ұшыру алаңында тұрақты жұмыс істеуі үшін маңызды.

4. Жану жылдамдығын басқару мүмкіндігі:

АП негізіндегі отынның жану жылдамдығын түрлі әдістермен, мысалы бөлшек өлшемдерін өзгерту арқылы (яғни ұсақтау немесе ірілендіру), беткі активті заттармен (surfactants) қаптап, реакциялық бетті модификациялау арқылы, немесе катализаторлармен (мысалы, металл оксидтері, металл нанобөлшектері немесе MXene сияқты екі өлшемді материалдар) үйлестіру арқылы оңтайландыруға болады [23]. Бұл басқару мүмкіндігі зымыран жүйелерінің нақты техникалық талаптарына сай өнімділігін дәл реттеуге, мысалы, итергіш күштің уақыттық профилін, өсу қарқынын, қысым мен жылу шығу жылдамдығын орнатуға мүмкіндік береді. Бұл қасиет жану тұрақтылығын қамтамасыз етіп, жүйенің жауап беру жылдамдығын арттырады.

5. Кеңінен зерттелген және өндірісте дәлелденген материал:

АП онжылдықтар бойы әлемнің түрлі зертханаларында, әскери және азаматтық ғарыштық ұйымдарында терең зерттеліп келе жатқан материал. Осы уақыт ішінде оның физикалық-химиялық қасиеттері, термиялық ыдырау кинетикасы мен жану механизмдері жан-жақты зерттелген, бұл практикалық қолданыста айтарлықтай сенімділік береді. Бұл фактор инженерлер мен ғалымдарға сенімді компьютерлік модельдер құруға, жану симуляцияларын іске асыруға, материалдық құрамды болжауға және жаңа буындағы зымыран отындарын жобалау кезінде қолданылатын инженерлік шешімдер қабылдауға мүмкіндік береді [24]. Сонымен бірге, оның өндірістік масштабтағы дайындалуы мен стандартталған қасиеттері оны ғарыштық және әскери мақсаттағы жүйелер үшін өндірісте дәлелденген қауіпсіз шешімге айналдырып отыр.

1.2. MAX (Максималды) фазалар

MAX фазалар қабатты құрылымды, бір мезгілде керамикалық және металлдық қасиеттерді біріктіретін ерекше материалдар класы. Бұл материалдар карбидтер, нитридтер және карбонитридтер түрінде кездеседі, олардың жалпылама химиялық формуласы $M_{n+1}AX_n$ түрінде өрнектеледі. Мұнда:

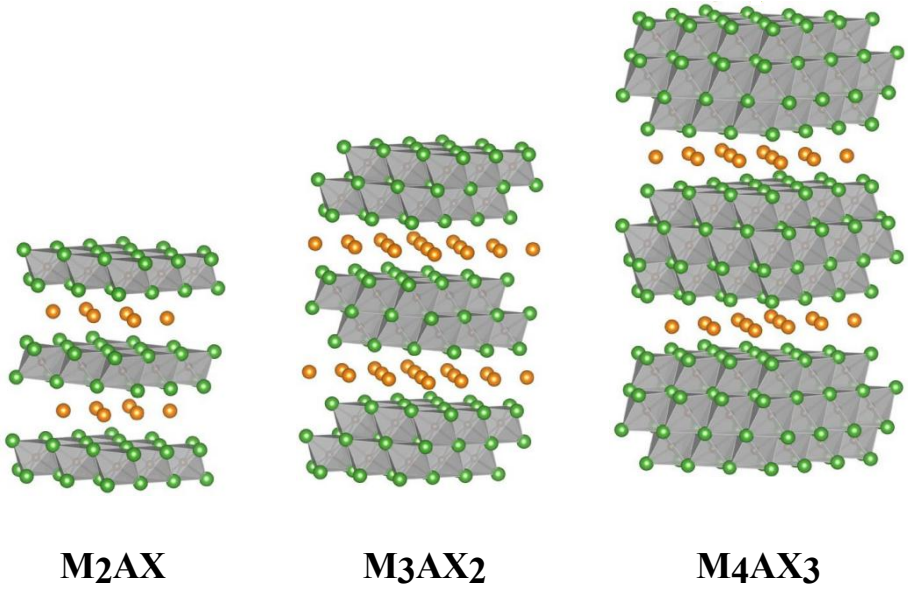
- M - IV–VI топтағы өтпелі металл (мысалы, Ti, V, Nb, Mo, т.б.),
- A - III–IVA топтарының элементтері (мысалы, Al, Si, Ge, т.б.),
- X - көміртек (C) немесе азот (N),
- n - бүтін сан, мәні 1–4 аралығында өзгереді.

Қабаттасу құрылымы M_6X октаэдрлерінің конфигурациясына байланысты күрделене түседі, ал фазалық атауы n мәніне қарай "211", "312", "413", "514" тәрізді ретпен өрбиді (Сурет 2-де келтірілген).

1960-жылдары Х. Новотный және әріптестері алғашқы қабатты үштік карбидтер мен нитридтерді анықтап, оларды "H-фазалар" деп атады [25]. Кейін олар "MAX фазалары" ретінде жіктелді, ал Ti_3SiC_2 ("312") сияқты жаңа құрылымдар металл мен керамиканың қасиеттерін біріктіретіні анықталды. 1996 жылы М. Барсум және Т. Эль-Раги фазалық таза Ti_3SiC_2 синтездеп, оның жоғары беріктік, электр және жылу өткізгіштік қасиеттерін көрсетті[26]. Кейін

Ti_4AlN_3 ("413") және 2020 жылы Mo_4VAlC_4 ("514") фазалары ашылып, MAX фазаларының кең әрі әртарапты топ екенін дәлелдеді [27].

MAX фазалар иондық, коваленттік және металлдық байланыстардың үйлесімі арқасында жоғары электр және жылу өткізгіштікке, химиялық тұрақтылыққа, термиялық соққыға төзімділікке және серпімділікке ие. Олар металдар мен керамиканың үздік қасиеттерін біріктіретін перспективалы материалдар ретінде қарастырылады. Көптеген зерттеулер Ti_3SiC_2, Ti_2AlC және Ti_3AlC_2 фазаларына бағытталған.



2 - сурет. 211, 312 және 413 MAX фазаларының кристалдық құрылымының схемалық иллюстрациясы [28].

Бүгінгі таңда шамамен 85-тен астам MAX фазалық қосылыстар белгілі. Олар табиғаттағы элементтердің кең спектрінен құралуы мүмкін:

- M-компонентіне Sc, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, Lu жатады,
- A-компонентіне Al, Si, P, S, Zn, Ga, Ge, As, Cd, In, Sn, Ir, Au, Tl, Pb сынды 15-тен астам элемент енгізілуі мүмкін.

2011 жылы ерітінділік өсу әдісі арқылы MAX-фазалы монокристалдар алынғаны көрсетіліп, олардың анизотропиялық қасиеттерін зерттеуге жол ашылды [29]. Қазіргі таңда қатты фазалық реакциялар, реактивті балқыма, CVD және плазмалық тығыздау сияқты әдістер қолданылып, құрылымдық тазалық пен масштабталу жетілдірілуде. Сонымен қатар, MAX фазалар негізінде гибридтік және композиттік материалдар әзірленіп, қосымша функционалдық қасиеттер енгізілуде [30].

1.3. MXene туралы қысқаша түсінік

Соңғы онжылдықтарда екі өлшемді (2D) материалдар, олардың ерекше электрондық, оптикалық және механикалық қасиеттеріне байланысты материалтану және құрылғыларды жобалау салаларында ғылыми қауымдастықтың назарын ерекше аударып келеді. Әсіресе, 2004 жылы

графеннің графиттен механикалық қабыршақтану әдісі арқылы оқшауланууы [31] және оның керемет өткізгіштік, беріктік және икемділік қасиеттерінің анықталуы материалтану ғылымының жаңа кезеңін бастады. Содан бері әлемнің түкпір-түкпіріндегі зерттеу топтары графеннің аналогы немесе балама 2D материалдарын табу, әзірлеу және қолдану бағытында белсенді жұмыс жүргізіп келеді.

Бастапқыда көптеген 2D құрылымдар ван-дер-Ваальс қабаттарымен байланысқан 3D құрылымдардың механикалық қабыршақтануы арқылы алынды. Бұл әдістеме арасындағы өзара әрекеттесу әлсіз болған жүйелерде жақсы нәтиже берді — мысалы, слюда, саз, MoS_2 және WS_2 тәрізді қабатталған материалдарда. Уақыт өте келе 2D материалдарының алуан түрлілігі кеңейе түсті: бір элементтен тұратын құрылымдар (мысалы, фосфорен, борофен), екілік қосылыстар (мысалы, MoS_2, BN), және күрделі көп компонентті фазалар зерттеліп, олардан жаңа қасиеттер анықталды [32].

Осы бағыттағы үлкен ғылыми жаңалықтардың бірі — 2011 жылы Дрексел университетінің профессорлары Мишель Барсум, Юрий Гогоци және олардың әріптестері алғаш рет "MXene" терминін енгізіп, қабыршақты морфологиялы 2D титан карбиді $Ti_3C_2T_x$-ті сипаттаған еңбектері болды [33]. Бұл материалдың құрылымы аккордеон тәрізді болғандықтан, оның жоғары меншікті беткі ауданы және ерекше физикалық-химиялық қасиеттері оны бірден ғылыми назарға іліктірді.

Содан бері MXene атауы өтпелі металдардан алынған екі өлшемді карбидтер, нитридтер және карбонитридтер класына жалпыланып қолданылып келеді. Бұл материалдардың жалпы химиялық формуласы:

$$M_{(n+1)}X_nT_x$$

Мұндағы:

- M – өтпелі металл (мысалы: Ti, V, Nb, Cr, т.б.);
- X – көміртек (C), азот (N), немесе екеуінің комбинациясы;
- T_x – беткі функционалдық топтар, яғни –OH, –O, –F, –Cl, т.б.;
- n – бүтін сан (n = 1, 2, 3…).

Бүгінде Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta және W металдарынан алынған MXene құрылымдары эксперименттік түрде синтезделіп расталған. Ал кейбір элементтер (мысалы, Sc, Lu, Mn) үшін MXene түріндегі құрылымдарды алу эксперименттік жағынан әлі де күрделі және іске аспаған [34].

MXene құрылымдарын алу үшін әдетте "жоғарыдан төменге" тәсіл қолданылады, мұнда MAX фазаларынан "A" элементі химиялық травление әдісімен алынып тасталады. Нәтижесінде көп қабатты MXene құрылымдары түзіліп, оны кейіннен ультрадыбыстық немесе механикалық әдістермен жекелеген нано-жапырақтарға ажыратуға болады. Бұл жапырақтардың бетінде міндетті түрде функционалды ұштар (Tx) болады — олардың құрамы, саны және табиғаты материалдың қасиеттеріне тікелей әсер етеді.

MXene бетінің функционалды топтарын синтез тәсілін, реагент концентрациясын және кейінгі өңдеу шарттарын өзгерту арқылы басқаруға болады. Бұл оларды мақсатты түрде:

- Катализатор ретінде (мысалы, жану процестерінде),
- Сенсорлар мен газбен анықтау жүйелері үшін,
- Электрод материалдары, ион өткізгіштер, және
- Антибактериялық жабындар ретінде қолдануға мүмкіндік береді.

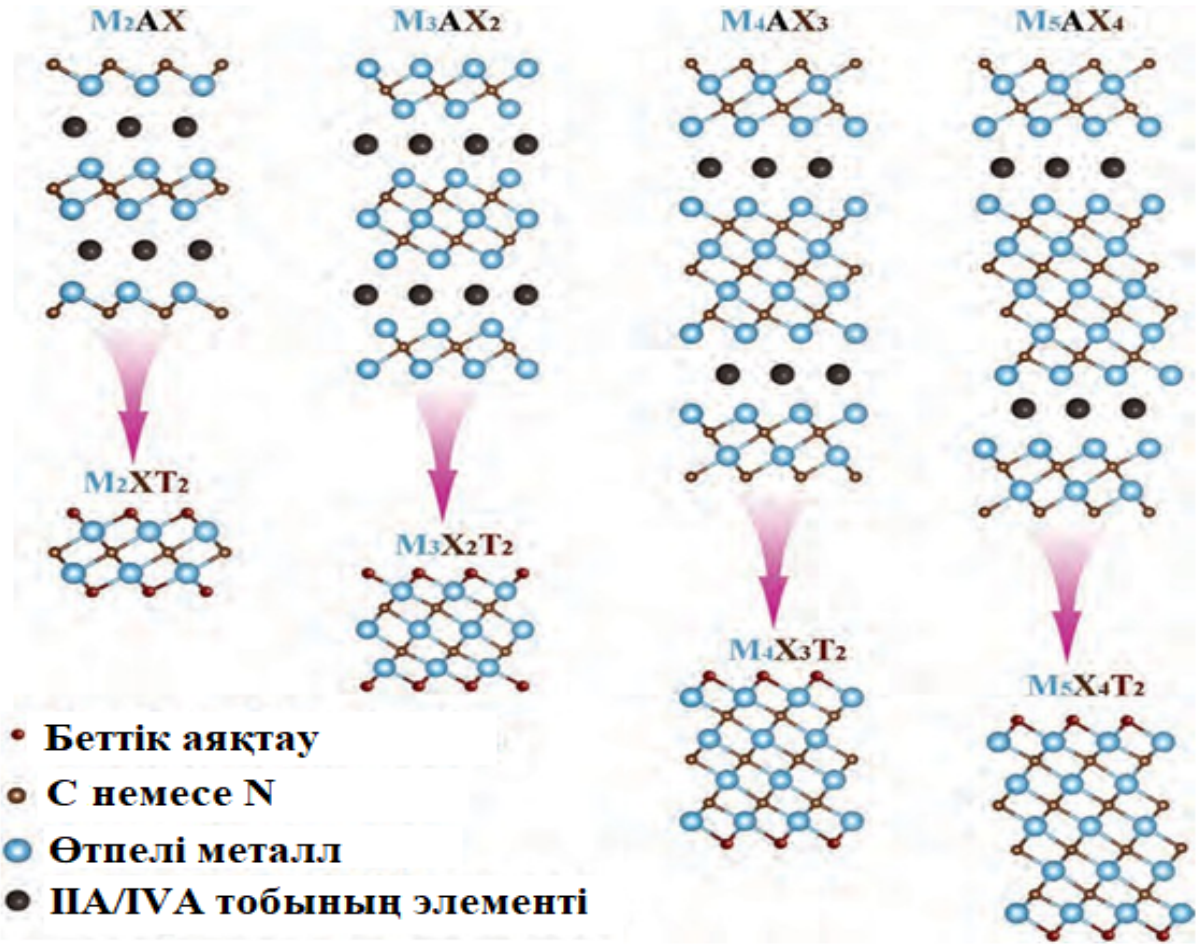
MXene құрылымдарына түрлі молекулалар адсорбцияланған кезде олардың электр өткізгіштігі, сыйымдылығы және беткі суланғыштығы (wettability) өзгереді. Бұл құбылысты түрлі газдарды, ылғалдылықты немесе химиялық заттарды "сезетін" сенсорлар жасау үшін пайдалануға болады. Осы қасиеттердің арқасында MXene негізіндегі сенсорлар — газ анализі, биохимиялық зондтау, ортаның өзгерістеріне жауап беру сияқты салаларда кең қолданыс тапты[35]. Сонымен қатар, зерттеушілер MXene–нің электрокаталитикалық, фотокаталитикалық, суперконденсаторлық, тіпті биомедициналық бағыттарда қолдану мүмкіндіктерін зерттеуде. Бұл оны материалтанудың ең қарқынды дамып жатқан және әлеуеті зор зерттеу бағыттарының біріне айналдырып отыр.

1.3.1. MXene-нің құрылымдық қасиеттері

MXene материалдарының қасиеттерін терең әрі жан-жақты зерттеу үшін олардың атомдық құрылым ерекшеліктері мен кристалдық тордағы конфигурациялық өзгерістерін мұқият түсіну қажет [36]. MAX фазаларынан "A" элементтерін (көбінесе Al) селективті түрде алып тастағаннан кейін, өтпелі металл атомдары (M) мен көміртек және/немесе азот (X) атомдары өзара байланысып, тұтастай алғанда алтыбұрышты тығыз оралған (HCP) кристалдық құрылымда сақталады. Бұл процесс нәтижесінде қабыршақты құрылымға ие MXene материалдары пайда болады, олар жоғары беттік ауданы және бірегей электрондық қасиеттерімен ерекшеленеді.

Құрылымдық тұрғыдан алғанда, M_2X, M_3X_2 және M_4X_3 конфигурацияларындағы атомдардың орналасу тәртібі әртүрлі болады. M_2X құрылымында атомдар ABABAB қаптама тәртібін ұстанса, ал M_3X_2 немесе M_4X_3 түрлерінде ABCABC типіндегі қабаттасу байқалады. Бұл реттіліктер атомдық ақаулардың пайда болу ықтималдығына, құрылым симметриясына және нәтижесінде электрондық және механикалық қасиеттерге әсер етеді. Сонымен қатар, синтез әдістері - "ойып тазалау" немесе "ертіндімен өңдеу процесінде қолданылатын реагенттің қасиеті, температуралық режим және ерітіндінің концентрациясы, MXene-нің әр түрінің атомдық торындағы ақау деңгейі мен кристалдық құрылымының реттелуіне елеулі әсер етеді[37]. Айта кететін маңызды жайт: "жалаңаш" (толық функционалды топтарсыз) MXene құрылымын тәжірибелік жолмен алу мүмкін емес. Себебі, ылғалды химиялық травление кезінде материалдың бетінде тұрақты түрде –O, –F, –OH немесе –H тәрізді гидрофильді функционалды топтар пайда болады. Бұл ұштар материалдың коллоидтық тұрақтылығын, беттік энергиясын және химиялық

реакцияларға түсу қабілетін анықтайды. ЯМР (ядролық магниттік резонанс) және нейтронды шашырату әдістері бұл беттік ұштардың бар екенін және олардың арақатынасы синтетикалық тәсіл мен кейінгі өңдеу әдістеріне байланысты өзгеретінін растаған [38]. Сондықтан, беткі функционалды ұштарды терең түсіну MXene қасиеттерін бақылау мен инженерлік тұрғыда бейімдеу үшін өте маңызды.

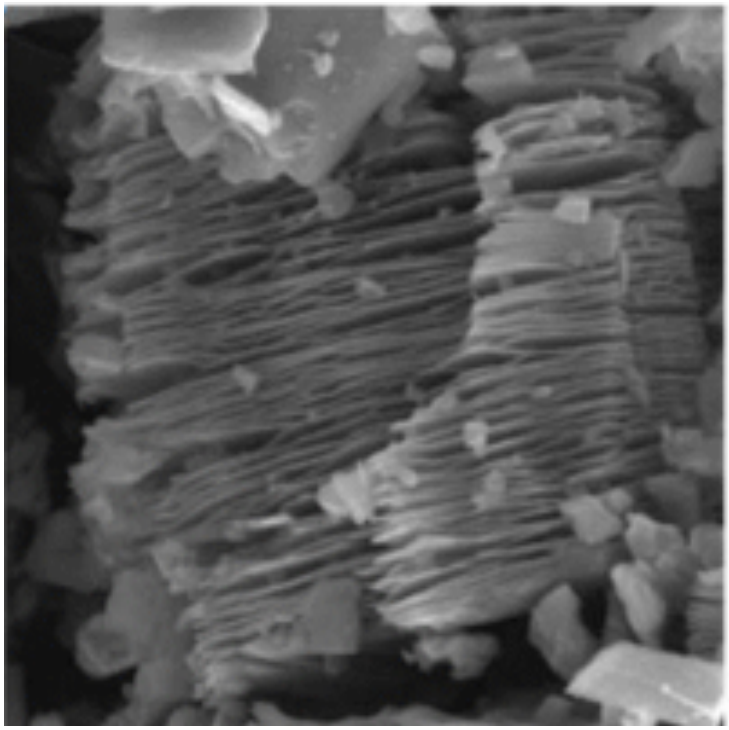


3 - сурет. Атомдық құрылымдар 2D Mxene-дер (M_2X, M_3X_2, M_4X_3 және M_5X_4) [39].

Зерттеушілердің пікірінше, MXene-нің басты функционалдық қасиеттері -электрөткізгіштік, жылуөткізгіштік, каталитикалық белсенділік, ион өткізгіштік - олардың атомдық құрылымы мен беткі ұштарының сипатына тікелей байланысты. Бұл параметрлер синтез әдісінен бөлек, кейінгі өңдеулер арқылы (мысалы, термиялық күйдіру, реагентпен пассивациялау) де басқарылуы мүмкін.

MXene материалдарын синтездеудің кең таралған жолы - “жоғарыдан төменге” әдісі. Бұл тәсілде MAX фазалы бастапқы материалдардың қабат аралығынан алюминий ионы селективті түрде алынып, нәтижесінде қабыршақты, аккордеонға ұқсас морфологиясы бар құрылым түзіледі[40]. Егер алынған MXene құрылымы бес қабаттан аз болса, бұл көп қабатты максен

(multilayered MXene, ML-MXene) немесе толық қабатты максен (few-layered MXene, FL-MXene) деп жіктеледі. Осыған байланысты, материалдың құрылымын сипаттау үшін Mn+1XnTx түріндегі жалпылама формула пайдаланылады, мұнда M - өтпелі металл, X - көміртек және/немесе азот, T - беттік функционалдық топтар (мысалы, –O, –F, –OH, –Cl), ал n – қабат саны [41].



4 - сурет. Көп қабатты MXene-нің СЭМ кескіні [42].

1.3.2. MXene синтезі

Дәстүрлі 2D материалдарын синтездеу тәсілдеріне ұқсас, MXene материалдарын алу үшін де екі негізгі стратегия қолданылады - "жоғарыдан төмен" (top-down) және "төменнен жоғары" (bottom-up) әдістер.

"Жоғарыдан төмен" тәсілі көбіне MAX фазаларынан немесе олардың аналогтарынан бастау алады. Бұл әдісте қабатты құрылымды бастапқы материалдан аралық "A" элементін селективті травление арқылы алып тастап, нәтижесінде көпқабатты немесе жекелеген MXene қабықшалары түзіледі. Мұндай жолмен алынған материалдар нанометрлік жапырақтардан бастап микрометрлік құрылымдарға дейінгі кең өлшемдер ауқымында болуы мүмкін [43]. Бұл әдістің артықшылығы - кеңінен зерттелген, қайталанатын синтез процесі және функционалдық топтардың (–OH, –F, –O) табиғи түрде түзілуі.

Керісінше, "төменнен жоғары" әдісі - белгілі бір атомдар мен молекулалардан материалды біртіндеп өсіруді білдіретін синтетикалық тәсіл. Мұндай процестер, мысалы, газ фазасынан химиялық тұндыру немесе атомдық қабаттық өсіру сияқты күрделі жағдайларда жүзеге асады. Ерекше сипаттама ретінде бұл әдіспен алынған MXene құрылымдарында көбіне функционалдық беттік ұштар болмайды, яғни "аяқталмаған" немесе

терминалсыз күйде болады. Бұл олардың химиялық реакцияларға түсу қабілетін өзгертеді және функционализацияны кейіннен мақсатты түрде жүргізуді қажет етеді.

Осылайша, әрбір әдістің артықшылықтары мен шектеулері бар:

«Жоғарыдан төменге» тәсілі. Құрылымдық құбылмалылық пен функциялық топтарға бай материалдар береді. Салыстырмалы түрде берік металл байланыстарына байланысты M A, MAX фазаларын механикалық тазарту арқылы MXene алынуы екіталай. M-A байланыстары M-X байланыстарына қарағанда химиялық реактивті болып келеді. Бұл «A» қабаттарын әртүрлі қышқылдармен селективті түрде өңдеуге мүмкіндік береді. MXene (Ti_3C_2) тобының алғашқы құрамын Ti_3AlC_2 прекурсорын концентрацияланған гидрофторлы қышқылмен (HF) өңдеу арқылы сәтті алынды [44]. Жалпы алғанда, MAX (M_3AX_2 мысалында) жоғары жиілікті фазалық өңдеу механизмін келесі теңдеулермен көрсетуге болады.

$$M_3AX_2 + 3\,HF \rightarrow AF_3 + (3/2)H_2 + M_3X_2 \quad (1)$$

$$M_3X_2 + 2H_2O \rightarrow M_3X_2(OH)_2 + H_2 \quad (2)$$

$$M_2X_3 + 2HF \rightarrow M_3X_2F_2 + H_2 \quad (3)$$

A элементі H^+ иондары үшін тотықсыздандырғыш ретінде әрекет етеді және реакциядан кейін (1) A^{3+} дейін тотықтырылуы мүмкін. (2) және (3) реакциялардағы H^+ иондарына келетін болсақ, олар реакциялардан кейін M^{3+} айналатын M^{2+} - де қалпына келтірілуі мүмкін. Сондықтан, Mxene беті әр түрлі топтарда (OH және F) жұмыс істей алады, бұл HF-мен өңделген MXenes гидрофильді сипатына әкеледі.

Улы HF қышқылын пайдаланбау үшін MAX фазаларын тазартуда жұмсақ бифторидтер (NH_4HF_2, $NaHF_2$, KHF_2) қолданылды. Ti_3AlC_2 MAX NH_4HF_2 көмегімен полярлы органикалық еріткіште уланатыны көрсетіліп, алынған MXene қабыршақтары фторидке бай болып, $Ti_3C_2T_x$-пен салыстырғанда Na-иондық батареяларда екі есе тиімділік көрсетті. Ли және т.б. Zn негізінде MAX фазаларын алу тәсілін әзірледі, ал $ZnCl_2$ мөлшерін арттыру арқылы хлорлы MXene алуға болатыны анықталды [45]. Льюис балқымасында қышқылмен өңдеу дәстүрлі емес MAX фазаларын зерттеуге және құрамында хлор бар MXene алуға экологиялық таза жол ұсынады. Фторидті қалдықтарды өңдеудің күрделілігіне байланысты фторсыз әдістерге назар аударылды. Сюань және т.б. тетраметиламмоний гидроксидін (TMAG) қолданып Al қабатын кетіріп, Ti_3C_2 стратификациясын жеңілдетті. Панг және т.б. Ti_2CT_x, Cr_2CT_x, V_2CT_x үшін электрохимиялық өңдеуді зерттеп, қышқылмен өңдеу уақыты артқанда Al және Ti қабаттарының кететіні және карбид көміртегінің пайда болатынын көрсетті [46].

«Төменнен жоғары» тәсіл де қолданылды. Халим және әріптестері Ti_3AlC_2 MAX фазасын сапфирге тікелей бүрку арқылы синтездеді, ал БХТ әдісі үлкен ауданы бар жоғары сапалы MXene жасауға мүмкіндік берді [47]. Сю және т.б. Cu/Mo фольгасында α-Mo_2C қабатын алды, әрі БХТ MXene негізіндегі гетероқұрылымдар жасауға қолданылды. Сяо және т.б. тұз

шаблондарын пайдаланып V_2N, W_2N, Mn_3N_2 синтездеді [48]. Жаңа Ti_4C_3 және Ti_5C_4 карбидтері TiC қабатын өсіру арқылы алынды.

MXene өндірісін масштабтау да зерттелуде. 2022 жылы Шак және әріптестері арнайы реакторда 1–50 г партияларды салыстырып, морфологиялық айырмашылықтардың аз екенін көрсетті [49]. Чен және т.б. CO_2 негізіндегі суперкритикалық ою әдісін әзірлеп, 1 кг-ға дейін жоғары сапалы өнім алды. Дайын MXene материалдары жоғары зарядтау/разрядтау сыйымдылығын және 100% кулондық тиімділікті көрсетті, бұл оларды суперконденсаторлар, аккумуляторлар және сенсорлар үшін перспективалы етеді.

1.3.3. MXene қасиеттері бойынша қолданылу аясы

MXenes – ауыспалы терминалдары бар өтпелі металдар карбидтері мен нитридтерінен тұратын материалдар. Олардың тұрақтылығы бірлік ұяшықтағы металл атомдарының санына байланысты, ал DFT есептеулері құрылымның қоршаған ортада жақсы сақталатынын көрсетеді. Көміртекті MXene азот негізіндегі түрлерге қарағанда берік байланыс энергиясына ие. Термиялық тұрақтылық химиялық құрам мен беттік атомдарға тәуелді: мысалы, Ti_2C O_2-мен әрекеттесіп TiO_2 түзеді. MXene қабатты құрылымына байланысты жоғары электр өткізгіштікке ие, титан негізіндегі түрлері өткізгіш, молибден негізіндегі жартылай өткізгіш [50]. Жылу өткізгіштігі электронды құрылғыларда жылуды тиімді таратады. Механикалық беріктігі графеннен жоғары, әсіресе оттегімен тоқтатылған MXene. Олар гидрофильді, суда тұрақты дисперсия түзеді, мөлдір және фотоэлектрондық қолданбаларға жарамды. Беттік функционалды топтары жоқ MXene магнетизм көрсетеді. Бұл қасиеттер энергия сақтау, катализ, экрандау және икемді электроникада кеңінен зерттелуде [51].

MXene синтезі MAX-тен A қабатын жою арқылы жүзеге асады, ал агентті таңдау материалдың қасиеттерін анықтайды. Қабыршақтандыру үшін полярлы еріткіштер (диметилсульфоксид, изопропанол) және ультрадыбыс қолданылады. Ti_3AlC_2 әртүрлі HF және $NaBF_4$ гидротермиялық әдістерімен өңделгенде –OH топтарының тоқтатылуы байқалды, ал гидротермиялық әдіспен алынған Ti_3C_2 суперконденсаторларда жақсы нәтиже көрсетті [52]. Пен және т.б. –OH топтарының фотокатализдегі рөлін зерттеді [53]. Кейбір жұмыстарда –OH топтары Li-ионды сақтау сыйымдылығын шектейтіні, ал күйдіру олардың конверсиясын арттыратыны айтылды [54]. ортасында күйдіру –F топтарын жоюға және ион тасымалдауды жақсартуға мүмкіндік береді [55]. Гидрофильді тоқтатулар $BiPiO_4/Ti_3C_2$ жартылай өткізгіштерінде ағынды суларды тазартуға көмектеседі. Сондай-ақ Ti_3C_2(MXene) кванттық нүктелері $TiO_2/g\text{-}C_3N_4$ негізінде фотокаталитикалық CO_2 тотықсыздану үшін қолданылды, MXene гетероқосылу қабілеті арқасында заряд тасымалдауды жеңілдетті [56].

3 - кесте. MXene синтетикалық стратегияларын өңдеу әдістерінің қысқаша мазмұны, олармен байланысты тоқтатулар, артықшылықтары, кемшіліктері және қолданылуы

Ою әдістері	Тоқтату	Артықшылықтары	Кемшіліктері	Маңыздылығы
HF ою	–F,–OH	Реттелетін өткізу қабілеті, жақсы өткізгіштігі және икемділігі	Жоғары коррозиялық, улы және экологиялық таза	Полимерлі композиттік толтырғыштар, LIBs, жалған конденсаторлар
Орнында HF ою	–Cl	Бір реттік тоқтату	Жоғары температураны қажет етеді	LIBs
Сілтілік негіздегі ою	–OH, =O	Уытты емес, коррозияға төзімділік, тамаша электр өткізгіштік	Төмен тиімділік, жоғары температураны қажет етеді	Электрохимиялық жүйеде катализаторды қолдау
Балқытылған тұзды ою	=O, –Cl	Көп қабатты Және аз қабатты MXene-ден қабыршақталған	Жоғарыда аталған	LIBs
Балқытылған тұзды ою, содан кейін KOH пен жуу	–F, –OH	Қауіпсіз, гидрофильділік	Жоғарыда аталған	Энергияны сақтау
Электрохимиялық көмекші ою	–OH, =O	Уытты емес, фторсыз	Төмен тиімділік	Супер конденсаторлар
Балдырларды экстракциялау	N/A	Экономикалық тиімді, қоршаған ортаға зиянсыз, өнімділігі жоғары	Жоғарыда аталған	Фототермиялық агенттер
Гидротермиялық әдіс	–OH	HF оюға қарағанда тиімдірек, қоршаған ортаға зиянсыз	Қымбат автоклав қажет	Жақсартылған сіңіру қасиеттері
Орнында ою	–OH, =O	Жақсартылған жылдамдық өнімділігі	Жоғарыда аталған	Жоғары өнімді асимметриялық суперконденсаторлар
Газ фазасы	–Cl	Жоғарыда аталған	Жоғарыда аталған	Энергияны сақтау

Аяқталу (тоқтату) топтары бар Ti_3C_2 көптеген қолданбалар үшін өте тиімді. Тоқтату туралы зерттеу Ti_3C_2 сипаттамалары мен тұрақтылығын арттыра алатын әртүрлі тоқтатулардың оңтайландырылған арақатынасына көбірек назар аударуды қажет етеді [57]. 3-кестеде MXene синтезі, тоқтату және синтетикалық әдістермен байланысты арнайы қолданбалар үшін хабарланған әртүрлі ою әдістерінің қысқаша мазмұны берілген. Сонымен қатар, 3-кестеде нақты қосымшалар үшін хабарланған әдістердің артықшылықтары мен кемшіліктері көрсетілген[58].

Соңғы жылдары MXene әртүрлі және қажетті қасиеттеріне байланысты қолданбалардың кең ауқымы үшін қолайлы таңдау болып табылды: тамаша электронды өткізгіштік, химиялық тұрақтылық, иондық интеркалация және морфология.Биомедицинада, энергияны сақтауда, датчиктерде, катализде, электромагниттік кедергілерден қорғауда, трибологияда, су процедураларында, отқа төзімділікте және талшықты-оптикалық лазерлік технологияларда MXene қолданылды[59].

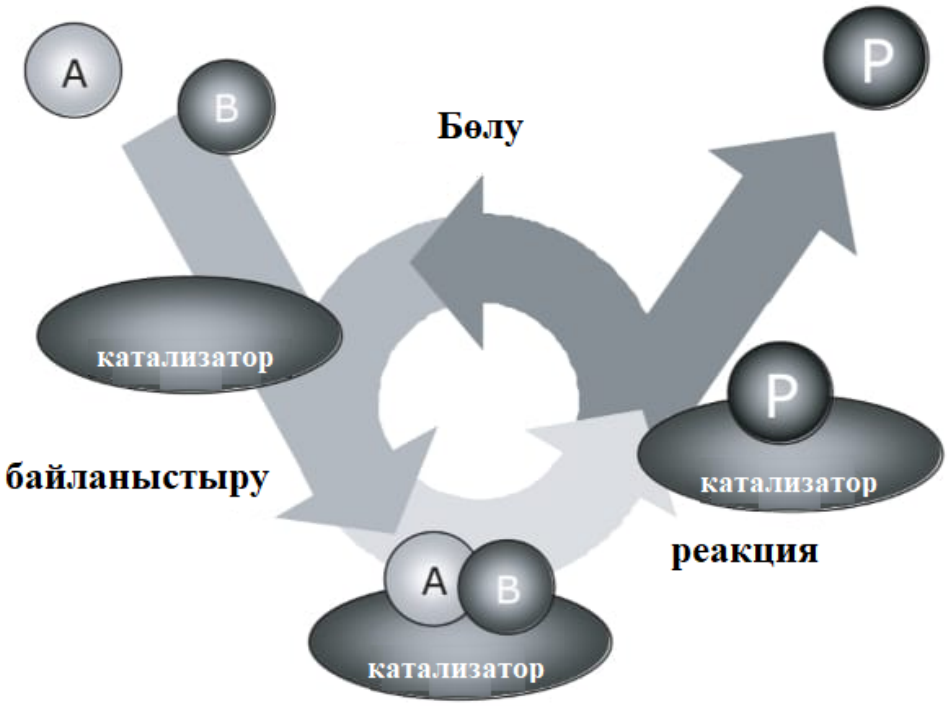
1.4. Катализаторлар туралы қысқаша түсінік.

Катализ - катализатор деп аталатын қосылған заттың әсерінен химиялық реакция жылдамдығының үдеуі. Катализаторлар реакцияға қатыспайды және одан кейін өзгеріссіз қалады егер реакция жылдам болса және катализатор тез қайта өңделсе, катализатордың өте аз мөлшері жеткілікті; араластыру [60], бетінің ауданы және температура реакция жылдамдығының маңызды факторлары болып табылады. Катализаторлар әдетте бір немесе бірнеше әрекеттесуші заттармен әрекеттесіп, катализаторды қалпына келтіру процесінде кейіннен соңғы реакция өнімін беретін аралық өнімдер түзеді.

Жылдамдықтың жоғарылауы катализатор реакцияның катализденбеген механизмге қарағанда әлдеқайда жылдам болуы мүмкін балама механизм арқылы жүруіне мүмкіндік беретіндіктен орын алады.

Катализді құрамдас бөліктері әрекеттесуші затпен бір фазада (әдетте газ тәрізді немесе сұйық) дисперсті болатын біртекті немесе құрамдас бөліктері бір фазада емес гетерогенді деп жіктеуге болады. Ферменттер және басқа биокатализаторлар көбінесе үшінші категория ретінде қарастырылады. Катализ химия өнеркәсібінің барлық түрлерінде кең таралған. Бағалаулар бойынша, барлық коммерциялық жолмен өндірілетін химиялық өнімдердің 90% - ы оларды өндіру процесінің белгілі бір кезеңінде катализаторларды пайдаланады. "Катализатор" термині грек тілінен шыққан, kataluein, "босату" немесе "шешу"деген мағынаны білдіреді. Катализ тұжырымдамасын химик Элизабет Фулхэм тотығу-тотықсыздану эксперименттеріндегі жаңа жұмысы негізінде ойлап тапты [61].

Шындығында, каталитикалық реакцияны катализатор қатысатын және циклдің соңында бастапқы күйінде қалпына келтірілетін циклдік оқиға ретінде сипаттауға болады. Р өнімін беру үшін А және В екі молекуласы арасындағы каталитикалық реакцияны қарастырайық, (5 - сурет). Цикл а және В молекулаларының катализатормен байланысуынан басталады. Содан кейін А және В осы кешеннің ішінде әрекеттесіп, Катализатормен байланысқан Р өнімін береді. Соңғы сатыда Р катализатордан бөлініп, реакция циклін бастапқы күйінде қалдырады [62].



5 - сурет. Әрбір каталитикалық реакция, бұл элементарлық сатылардың тізбегі, онда реагент молекулалары катализатормен байланысады, сол жерде реакцияға түсіп, кейін өнім катализатордан бөлініп шығады, осылайша катализатор келесі циклге дайын күйде қалады [62].

Катализатордың реакцияны қалай тездететінін көру үшін потенциалдық энергия диаграммасы төменде келтірілген (6 - сурет). Ол каталитикалық емес және каталитикалық реакцияны салыстырады. Каталитикалық емес реакция үшін бұл сурет Аррениус теңдеуін визуализациялаудың қарапайым тәсілі болып табылады: реакция А және В суреттердегі активтендіру кедергісін еңсеру үшін жеткілікті энергиямен соқтығысқанда жалғасады.

Каталитикалық реакция А және В әрекеттесуші заттардың катализатормен өздігінен әрекеттесуінен басталады. Демек, бұл кешеннің түзілуі экзотермиялық, ал бос энергия төмендейді. Содан кейін олар катализатормен байланысқан кезде А мен В арасындағы реакция жүреді. Бұл қадам активтендіру энергиясымен байланысты; дегенмен, ол катализденбеген реакцияға қарағанда айтарлықтай төмен. Соңында, Р өнімі катализатордан эндотермиялық сатыда бөлінеді. Реакцияға түсетін заттар, А + В және р өнімі арасындағы ΔG Гиббстің бос энергиясының өзгеруін құрайды.



6 - сурет. Гетерогенді каталитикалық реакцияның потенциалдық энергия диаграммасы, мұнда реагенттер мен өнімдер газ күйінде, ал катализатор қатты фазада болады. Катализаторсыз жүретін реакция едәуір жоғары энергия тосқауылын еңсеруді талап етеді, ал каталитикалық жолдағы энергия тосқауылдары әлдеқайда төмен болады [62].

Ескертпе катализденбеген реакция айтарлықтай энергетикалық кедергіні еңсеруі керек, ал каталитикалық жолдағы кедергілер әлдеқайда төмен.

6 - суретте көрсетілгендей энергетикалық диаграмма бірнеше маңызды сәттерді суреттейді:

- Катализатор реакцияның балама жолын ұсынады, ол күрделірек, бірақ энергетикалық жағынан әлдеқайда қолайлы.
- Каталитикалық реакцияның активтену энергиясы катализденбеген реакцияға қарағанда едәуір аз; демек, каталитикалық реакцияның жылдамдығы әлдеқайда үлкен
- Каталитикалық реакция үшін бос энергияның жалпы өзгерісі катализденбеген реакцияға тең. Демек, катализатор жалпы реакция үшін тепе-теңдік константасына әсер етпейді. Осылайша, егер реакция термодинамикалық тұрғыдан қолайсыз болса, катализатор бұл жағдайды өзгерте алмайды. Катализатор кинетиканы өзгертеді, бірақ термодинамиканы өзгертпейді.
- Катализатор алға және кері реакцияны бірдей дәрежеде жылдамдатады. Басқаша айтқанда, егер катализатор А және В-дан Р өнімінің түзілуін тездетсе, ол Р-ның А және В-ға ыдырауы үшін де солай жасайды.

Осы уақытқа дейін катализатордың әрекеттесуші заттармен немесе өнімдермен үйлесуі сәтті болмайтын жағдайлар да бар екені бірден байқалады:

- Егер әрекеттесуші заттар мен катализатор арасындағы байланыс тым әлсіз болса, онда А мен В-ның өнімдерге айналуы екіталай болады.
- Керісінше, егер катализатор мен әрекеттесуші заттардың бірі, айталық, А арасындағы байланыс тым күшті болса, катализатор негізінен А түрлерімен айналысады, ал В өнімді қалыптастыру үшін қол жетімді емес. Егер А және В екеуі де катализатормен берік байланыс түзсе, катализатордағы А немесе В-мен аралық жағдай соншалықты тұрақты болуы мүмкін, сондықтан реакция екіталай болады. 6 - сурет бойынша екінші деңгейдің тереңдігі соншалық, катализаторда Р түзілу үшін активтену энергиясы тым жоғары болады. Катализатор реакцияға түсетін заттардың бірімен уланған деп айтылады.
- Сол сияқты, Р өнімі бөліну үшін катализатормен тым қатты байланысқан болуы мүмкін. Бұл жағдайда өнім катализаторды уландырады.

Демек, біз катализатор мен реакцияның сәтті үйлесуі катализатор мен реакцияға түсетін түрлердің өзара әрекеттесуі тым әлсіз емес, сонымен бірге тым күшті емес екенін интуитивті түрде сезінеміз[63, 64].

1.5. MXene материалдарының каталитикалық қасиеттері

XXI ғасырдағы энергетикалық даму климаттық тұрақсыздық пен дәстүрлі энергия көздеріне тәуелділікті азайту қажеттілігімен қатар жүрді. Эпидемиядан кейін баламалы, экологиялық қауіпсіз шешімдерге сұраныс артты . Осы тұрғыда катализаторлар мен функционалдық материалдарды зерттеу маңызды бағытқа айналды. 2011 жылы алғаш рет Ti_3C_2Tx сипатталғаннан бері MXene материалдары ерекше физико-химиялық қасиеттерімен танылып, катализ, электрохимия, сенсорика және энергия сақтау салаларында кеңінен зерттелуде. MXene катализге жарамдылығы олардың жоғары электрондық өткізгіштігіне, беткі гидрофильділігіне, d-орбиталь электрон тығыздығына және Tx топтары арқылы функционализация мүмкіндігіне байланысты [65]. Электрокатализ саласында Ti_3C_2Tx, Mo_2CTx, Nb_2CTx және V_2CTx құрылымдары сутегінің эволюция реакциясы, оттегінің редукциясы және оттек бөлінуі сияқты негізгі процестерде зерттеліп, Pt және RuO_2 сияқты қымбат металл катализаторларымен салыстырмалы белсенділік көрсетті. Фотокатализде MXene TiO_2, CdS, ZnO сияқты жартылай өткізгіштермен гетероқұрылымдар түзіп, CO_2 тотықсыздандыру, органикалық ластағыштарды ыдырату, су фотолизі сияқты процестерде тиімділік береді[66, 67]. Термокатализде MXene жоғары температуралы реакцияларға бейім, ал Tx топтарының табиғаты селективтілікке әсер етеді[68].

Каталитикалық өнімділікке қабат саны мен беткі аудан, функционалдық топтардың табиғаты, ақаулар мен шеткі күйлер, металл немесе металл оксидімен модификация және гибридті жүйелердің синергетикалық әсері ықпал етеді[68, 69]. MXene материалдары арзан әрі қолжетімді металдардан дайындалып, синтез әдістері масштабтауға бейімделген және жаңартылатын энергия технологияларына интеграциялауға қолайлы. Олар катализатор

ретінде ғана емес, субстрат немесе байланыстырғыш платформа ретінде де маңызды рөл атқарады.

Қазіргі зерттеулер реакция механизмдерін DFT (DFT – бұл *Density Functional Theory* (тығыздық функционалы теориясы), кванттық химиядағы ең кең қолданылатын есептеу әдістерінің бірі) есептеулері арқылы болжауға, беттік модификация мен ақауларды инженерлеуге, тұрақтылық пен қайта қолдану циклдарын зерттеуге, HF қолданбайтын экологиялық таза синтез әдістерін дамытуға және MXene–наногибрид катализаторларын әзірлеуге бағытталған[70]. Осылайша, MXene негізіндегі катализаторлар дәстүрлі жүйелерге балама ғана емес, катализге жаңа көзқарас ұсынатын перспективалы материалдар болып отыр.

1.6. Ti_3C_2 (MXene) сипаттамаларын талдау әдістері

Ti_3C_2 (MXene) - ерекше электрондық, құрылымдық және беткі қасиеттерімен ерекшеленетін, кең ғылыми қызығушылық тудыратын екі өлшемді (2D) титан карбиді материалы. Бұл материалдың жоғары өткізгіштігі, үлкен беттік ауданы және функционалдық топтарға байлығы оны сенсорлар, электрокатализ, энергия сақтау және зымыран отындары құрамындағы катализдік жүйелерде қолдануға мүмкіндік береді. Оның құрылымдық-функционалдық сипаттамаларын жан-жақты талдау және толық бағалау мақсатында заманауи физикалық, спектроскопиялық және морфологиялық сипаттау әдістері кешені қолданылды, бұл материал қасиеттерін көпқырлы тұрғыдан зерттеуге жол ашты[71].

Ti_3C_2 (MXene) - нің кристалдық құрылымы мен фаза құрамын анықтау үшін рентгендік дифракция (РДӘ) әдісі қолданылды. Бұл мақсатта Cu-Kα сәулесімен жабдықталған Rigaku SmartLab дифрактометрі пайдаланылып, алынған дифрактограммалар негізінде материалдың фаза тазалығы, тор параметрлері, сондай-ақ дислокация тығыздығы мен кристаллографиялық бағыттылығы сияқты маңызды құрылымдық сипаттамалар анықталды [72].

Микроморфология мен элементтік таралуды зерттеу үшін бірнеше сканерлейтін электронды микроскопия (СЭМ) жүйелері қолданылды:

- JEOL JSM-7001F электронды микроскопы Oxford Instruments EDS жүйесімен бірге қолданылып, энергодисперстік спектроскопия (ЭТС) арқылы Ti, C, O сияқты негізгі элементтердің кеңістіктік таралуы мен концентрациясы жоғары дәлдікпен анықталды;
- Сонымен қатар, JEOL JCM-7000 NEOscope құрылғысы беткі микроқұрлымдар мен морфологиялық біртексіздікті визуализациялау және бөлшек өлшемін, пішінін бағалау мақсатында қолданылды [73].

Ti_3C_2 -нің жоғары рұқсаттағы морфологиясы мен қабаттық құрылымын нақтылау үшін жарықтандырғынш электронды микроскопия (ЖЭМ) әдісі қолданылды. Бұл әдіс үлпек қалыңдығын, қабаттар санын, қабыршақтану дәрежесін, сондай-ақ межелік ақаулар мен наноқұрылымдық бұзылу элементтерін сандық тұрғыда сипаттауға мүмкіндік берді.

Рентген фотоэлектрондық спектроскопия (РФЭС) талдауы Kratos AXIS Supra+ аспабында жүргізіліп, материалдың байланыстық күйін, сондай-ақ

беттік функционалдық топтардың табиғаты мен таралуын (Tx = –O, –F, –OH) егжей-тегжейлі анықтауға мүмкіндік берді. Бұл нәтижелер MXene материалының беттік химиясын модификациялау арқылы каталитикалық белсенділікті басқару перспективаларын бағалауға негіз болды [74].

Үлгінің көлденең қимасын алу және кеңістіктік рұқсат карталарын қалыптастыру мақсатында PFIB–SEM Tescan S8000X Xe плазмалық фокус ионды жүйесі пайдаланылды. Электрод бетіндегі қызығушылық аймағын сақтау және иондық сәуленің тікелей әсерінен қорғау үшін 5 мкм қалыңдықтағы көміртек бүрку әдісімен қорғау қабаты қалыптастырылды. Осыдан кейін, Xe^+ ионды сәулесі арқылы микрошлиф дайындалып, 3D морфологиялық құрылым туралы кеңейтілген ақпарат алу үшін 55° көлбеу бұрышта EDS деректері жинақталды, бұл кеңістіктік-талдау дәлдігін арттырды[75, 76]. Материалдағы атомаралық тербелістер мен химиялық байланыс түрлерін зерттеу мақсатында раман спектроскопиясы жүргізілді. Бұл әдіс 532 нм лазерлі қозу көзі бар Renishaw InVia конфокалды микроскоппен жүзеге асырылып, алынған спектрлерде Ti–C, C–O және Ti–O байланыстарына тән тербеліс жолақтары сенімді түрде идентификацияланды [77]. Бұл ақпарат материалдың құрамындағы химиялық топтардың нақты құрылымымен тығыз байланысты екенін көрсетті.

Ti_3C_2 - нің оптикалық қасиеттерін бағалау үшін ультракүлгін–көрінетін спектроскопия (UV-Vis) әдісі қолданылды. Бұл талдау Agilent Cary 60 спектрофотометрі көмегімен жүзеге асырылып, материалдың жарық жұтылу қабілетін, оптикалық тыйым салынған аймақтың ені (bandgap) мен электрондық ауысу сипатын сандық түрде бағалауға мүмкіндік берді [78, 79].

Сондай-ақ, материалдың электр өткізгіштігі жоғары дәлдіктегі төрт нүктелі зондтау әдісі арқылы өлшенді. Бұл мақсатта EverBeing C-2 зертханалық зондтау станциясы мен Keithley 2450 SourceMeter аспаптық кешені қолданылды. Зондтар арасындағы 1,2 мм арақашықтық қатаң сақталды, бұл өлшеу нәтижелерінің сенімділігі мен қайталану дәлдігін арттырды [80].

1.7. Қатты отынды зымыран

Қатты зымыран күшейткіші (ҚЗК) - бұл ғарыш аппараттарын алғашқы ұшырылымнан бастап бірінші көтерілуге дейін ұшыруды қамтамасыз ету үшін қолданылатын үлкен қатты отынды қозғалтқыш. Көптеген зымыран тасығыштар, соның ішінде Atlas V, SLS және Space Shuttle, зымыран тасығыштарға көлікті орбитаға орналастыру үшін қажетті күштің көп бөлігін беру үшін ҚЗК қолданды[81].

Қатты отынды зымыран немесе зымыран қатты отынды (отын/тотықтырғыш) пайдаланатын зымыран қозғалтқышы бар зымыран. Ең алғашқы зымырандар оқ-дәрімен жұмыс істейтін қатты отынмен жұмыс істейтін зымырандар болды; соғыс кезінде оқтұмсық зымырандарының пайда болуын ежелгі Қытайлықтарға жатқызуға болады, ал 13 ғасырда Моңғолдар олардың батысқа қарай қабылдануын жеңілдетуде шешуші рөл атқарды [82].

Барлық зымырандар сұйық отынды зымырандар тиімдірек және басқарылатын баламаларды ұсынған. 20 ғасырға дейін қатты немесе ұнтақты отынның қандай да бір түрін пайдаланды. Қарапайымдылығы мен сенімділігіне байланысты қатты зымырандар бүгінгі күнге дейін дүние жүзіндегі әскери қару-жарақтарда, модельдік зымырандарда, қатты зымыран күшейткіштерінде және үлкенірек қолданбаларда қолданылады[83].

Қатты зымыран қозғалтқышы зымыран қозғалтқышының тобына жатады және оның тарихын ежелгі де, соңғы да деп санауға болады. Қара ұнтақ қазіргі заманғы қатты отынның ізашары деп санауға болады: табиғи ингредиенттерден (күкірт, көмір және селитра) тұратын қара ұнтақ 13 ғасырдан бастап Азияда қозғалмалы дартс жасау үшін қолданылған, бұл, әрине, бірінші басқарылмайтын қару. Осы уақыттан бері қатты отынды жақсарту және оның жануын меңгеру бойынша көп жұмыс атқарылды, бірақ негізгі әскери қолдану екінші дүниежүзілік соғысқа дейін зеңбірек отындары болды. Екінші дүниежүзілік соғыс алғашқы аэронавигациялық қосымшаларды көрді. Әскери (зымырандық) және ғарыштық қызметтің (ұшыру қондырғыларының) негізгі әзірлемелері 1945 жылы басталды.

Ғарыштық қызметке қатысты алғашқы 1926 жылы 15 наурызда әлемдегі алғашқы сәтті ұшырылған зымыран сұйық отынмен жүзеге асырылды (Годдард Р., АҚШ) [84]. АҚШ-тың (Юпитер С., 1958 ж. қаңтар) сәтті ұшырылымы үшін алғашқы қатты отынды зымырандары қолданылды. Кішкентай Американдық Скаут бірінші қатты отынды ұшыру қондырғысы болды [85].

Қазіргі заманғы стратегиялық және тактикалық зымырандардың көпшілігі қатты отынды қозғалтқышты пайдаланады. Ғарыштық ұшыру қондырғылары батыс елдерінде және Жапонияда сұйық және қатты қозғалтқыш сатыларын құрастыруға негізделген.

Қатты отынды зымыран төрт негізгі компоненттен тұрады:

- Қатты отын және ішкі қысымға төтеп беретін операциялық корпус.
- Қатты отын заряды, ол әдетте корпустың ішкі қабырғасымен байланысады, және тұтану алдында оның көлемінің көп бөлігін алады. Жану кезінде қатты отын ыстық жану өнімдеріне айналды. Жану өнімдерінің алатын көлемі жану камерасы деп аталады.
- Саптама жану өнімдерінің разрядын жібереді және оның пішініне байланысты оларды дыбыстан жоғары жылдамдыққа дейін жылдамдатады.
- Пиротехникалық құрылғы немесе шағын зымыран болуы мүмкін тұтандырғыш зымыранды электр сигналы түскен кезде іске қосады.

Артықшылықтары.

Сұйық отынды зымырандармен салыстырғанда, қатты отынды қозғалтқыштар ҚЗК салыстырмалы түрде қарапайым конструкциясы бар үлкен көлемдегі тартымды қамтамасыз етуге қабілетті болды [86]. Олар тоңазытқыш пен оқшаулаудың маңызды талаптарынсыз үлкен тартымдылықты қамтамасыз етеді және олардың өлшемдері үшін көп мөлшерде тарту күшін шығарады. Көлік Құралына алынбалы белдіктерді қосу, сондай-ақ сатылы деп аталатын сұйық отынмен жұмыс істейтін

зымырандармен жұмыс істеу қажетті сұйық отынның мөлшерін азайтады және ұшыру қондырғысының массасын азайтады. Қатты күшейткіштерді жобалау, сынау және өндіру ұзақ мерзімді перспективада баламалы сұйық отынды күшейткіштермен салыстырғанда арзанырақ. Компоненттерді Бірнеше рейстерде қайта пайдалану мүмкіндігі, Шаттл құрастыру кезіндегідей, аппараттық құралдардың құнын да төмендетті [87]. ҚЗК ұсынатын өнімділіктің жоғарылауының бір мысалы-Ariane 4 зымыраны. Қосымша күшейткіштері жоқ негізгі 40 моделі геостационарлық тасымалдау орбитасына 4795 фунт (2,175 кг) пайдалы жүкті жеткізуге қабілетті болды. 44P моделі, 4 қатты күшейткіші бар, ол орбитаға 7,639 фунт (3,465 кг) жүктеме ала алады [88].

Кемшіліктері. Қатты отынды күшейткіштер басқарылмайды және әдетте сұйық отынды немесе суық газды қозғау жүйелерінен айырмашылығы, тұтанғаннан кейін сарқылғанға дейін жануы керек. Дегенмен, іске қосуды тоқтату жүйелері мен диапазондағы қауіпсіздікті жою жүйелері пішінді зарядтарды пайдалану арқылы отын ағынын тоқтатуға тырысуы мүмкін. 1986 жылғы жағдай бойынша ҚЗК ақауларының деңгейі 1000-нан 1-ден 100000-ға дейін өзгерді [89]. ҚЗК ассамблеялары кенеттен және апатты түрде сәтсіздікке ұшырады. Саптаманың бітелуі немесе деформациясы қысымның жоғарылауына немесе күштің төмендеуіне әкелуі мүмкін, ал күшейткіш корпусының немесе сатылы муфталардың ақаулары аэродинамикалық кернеулерді жоғарылату арқылы жинақтың бұзылуына әкелуі мүмкін. Ақаулықтың қосымша режимдеріне саңылаулардың тұншығуы және жанудың тұрақсыздығы жатады [90]. "Челленджер" ғарыш кемесінің оң жақ қатты зымыран тасығышындағы сақиналы тығыздағыштың істен шығуы ұшырылғаннан кейін көп ұзамай оның ыдырауына әкелді. Қатты зымыран қозғалтқыштары жерде жұмыс істеу қаупін тудыруы мүмкін, өйткені толық отынмен жұмыс істейтін күшейткіш кездейсоқ тұтану қаупін тудырады. Мұндай апат 2003 жылдың тамызында Бразилияның зымыран ұшыру алаңында Бразилиялық зымыранның жарылуы кезінде орын алып, 21 техник қаза тапты.

1.7.1. АП-ның композиттік отыны (АПКО)

Композиттік қатты зымыран отыны, әртүрлі фазадағы компоненттердің (әдетте, қатты тотықтырғыш пен металл ұнтағы) біртекті қоспасы болып табылады және арнайы полимерлі байланыстырғышпен бір массаға біріктіріледі. Бұл құрылым отынның пішінін сақтауға мүмкіндік беретіндей етіп иммобилизацияланады, әрі байланыстырғыштың өзі де жануға қатысатын энергетикалық компонент қызметін атқарады.

Композиттік қатты отындардың кең таралған түрлері - аммоний нитратына негізделген отын (АНКО) және аммоний перхлоратына негізделген отын (АПКО). Бұл екі жүйенің арасындағы басты айырмашылық - өнімділік деңгейі мен термохимиялық сипаттамалары.

- АНКО арзанырақ, бірақ салыстырмалы түрде төмен энергетикалық сипаттамаларға ие. Ол жиі магний немесе алюминиймен бірге қолданылады

және негізінен әуесқой зымыран техникасында немесе газ генераторларында пайдаланылады.

- АПКО алюминий ұнтағымен бірге қолданыла отырып, жоғары жану жылдамдығы мен энергия тығыздығын қамтамасыз етеді. Бұл жүйе заманауи ғарыштық және әскери платформаларда кең қолданыс табады [91].

Алюминий металл отыны ретінде таңдаулы болып табылады, өйткені:

- Оның меншікті энергия тығыздығы өте жоғары;
- Көлемдік энергия тығыздығы да тиімді;
- Кездейсоқ тұтануға төзімді, бұл қауіпсіздік тұрғысынан аса маңызды фактор.

АПКО құрамдас бөлігі ретінде тек химиялық ғана емес, технологиялық артықшылықтарға да ие. Ол қара ұнтақ немесе мырыш-күкірт тәрізді дәстүрлі жүйелерден өзінің пішінге құйылып өндірілуі арқылы ерекшеленеді, бұл өз кезегінде өндіріс процесінде жүйелілік пен қайталану мүмкіндігін қамтамасыз етеді. Қазіргі өндірістік жүйелерде отынды нақты геометриялық формада (мысалы, көпканалды цилиндрлік дәндер түрінде) дайындау қажеттілігі бар, бұл жану жылдамдығын басқаруға мүмкіндік береді.

Жанармай рецептурасындағы негізгі төрт компонент келесі түрде сипатталады:

- Байланыстырғыш: Гидроксилмен тоқтатылған полибутадиен - жанғыш әрі отын массасын біріктіретін икемді полимер;
- Қатайтқыш: Изофорон диизоцианаты - байланыстырғышпен реакцияға түсіп, серпімді, бірақ термиялық тұрақты құрылым түзеді;
- Тотықтырғыш: АП - жануға оттек көзі ретінде қатысады;
- Металл отыны: Алюминий ұнтағы - негізгі энергетикалық компонент ретінде әрекет етеді.

Холмс және т.б. [92] мәліметтері бойынша, дәстүрлі композиттік отын құрамында кемінде 10 түрлі ингредиент болады, ал Рамохалли және серіктестері жанармайды жасау үшін 30-дан астам технологиялық қадам қажет екенін айтады. Бұл қатты отын өндірісінің жоғары технологиялық және инженерлік дәлдікті талап ететін сала екенін білдіреді[93].

Қолдану ерекшеліктері. Қатты отын сұйық отынмен салыстырғанда төменірек өнімділікке ие болса да, ол:

- Қарапайымдылығы, ұзақ сақтау мерзімі, қауіпсіздігі;
- Жоғары сенімділігі мен жылдам іске қосылуы арқылы кең таралған.

Осы артықшылықтарына байланысты қатты отын жүйелері көбінесе:

- Бекітілген үдеткіш блоктар ретінде;
- Қосымша қуат беру кезеңінде;
- Жеңіл зымыран тасығыштарда, шамамен 500 кг – 2 т дейінгі жүктемені төмен орбитаға шығару үшін қолданылады [93].

Тарихи ескертпе «Қатты» термині - отынның агрегаттық күйіне емес, оның біртұтас, тұрақты пішінде қалыптасқан құрылымына қатысты қолданылады. Ерте кезеңдерде қара ұнтақ (калий нитраты, күкірт, көмір қоспасы) механикалық түрде тығыздалып пайдаланылған немесе табиғи резеңке арабикум қосылып, материал тұтас құрылымға келтірілген. Алайда

мұндай ұнтақ отындар қауіпсіздік деңгейі төмен, жарылыс ықтималдығы жоғары болып келді.

Бүгінгі таңда қолданылып жүрген қалыпқа құйылатын композиттік отындар өндірістің дәлдігін, жану біркелкілігін және қауіпсіздікті қамтамасыз ететін жүйелердің заманауи түрі болып табылады. Бұл жүйелер ғарыштық ұшырулар мен стратегиялық әскери миссияларда кеңінен қолданылып, жаһандық ғарыш саласының негізгі қозғаушы күшіне айналған.

4 - кесте. Қара ұнтақты қолданатын зымыранға арналған жақсы теңдестірілген қоспа құрамы келтірілген.

Ингредиент	Функциясы	Формуласы	Массасы бойынша %
Калий нитраты	Тотықтырғыш	KNO_3	75
Күкірт	Отын	S	10
Көміртек	Отын	C	15

Қара зеңбірек жанған кезде, жоғары температуралы жалынмен жанады, көптеген түтін және қатты өнімдерді шығарады. Қара оқ-дәрінің жануының химиялық реакциясы (жеңілдетілген) төменде келтірілген:

$$10KNO_{3(к)} + 8C_{(к)} + 3S_{(к)} \rightarrow 2K_2CO_{3(к)} + 4K_2SO_{4(к)} + 6CO_{2(г)} + 5N_{2(г)}$$

5 - кесте. Кейбір сипаттамалар келесі кестеде келтірілген

Қара ұнтақ	Құндылығы
Меншікті импульс	830 m/s
Реакция температурасы	3070 K
Қатты өнімдер	56 %
Газ тәрізді өнімдер	43 %
Су	1 %

Қара зеңбірек отыны немесе қара ұнтақ (KNO_3 + S + C) адамзат тарихындағы алғашқы химиялық реактивке негізделген зымыран отыны. Ол әлі күнге дейін отшашуларда, пиротехникалық эффектілерде және жеңіл модельдік зымыран қозғалтқыштарында қолданылады. Бұл жүйелерде қара ұнтақ отын ретіндегі сенімділігіне, қарапайым өндіріс технологиясына және тез тұтану қасиетіне байланысты тиімді. Сонымен қатар, қара ұнтақ қатты отын негізіндегі заманауи қозғалтқыштарды тұтату үшін бастапқы тұтандырғыш ретінде де жиі пайдаланылады.

Алайда қазіргі заманғы қатты зымыран отыны әлдеқайда күрделі және технологиялық жағынан жетілдірілген жүйе болып табылады[94]. Ол екі негізгі фазалық компоненттен тұрады:

1. Қатты фаза:

- АП - оттекке бай тотықтырғыш. Ол отын құрамындағы жанғыш заттармен әрекеттесіп, жануды қамтамасыз ететін оттегін береді. Оның құрамында массасы бойынша 54,5% оттегі болады, бұл жоғары энергетикалық тиімділікке жетуге көмектеседі.

- Алюминий ұнтағы (Al) - жоғары энергетикалық металл отын, ол жану кезінде айтарлықтай жылу бөледі. Көп жағдайда финалды жану температурасын арттыру мақсатында қолданылады.

2. Сұйық немесе тұтқыр фаза:

- Гидроксил ұшы бар полибутадиен органикалық полимер, ол екі қызмет атқарады: байланыстырғыш және жанғыш компонент ретінде.

- Бұл полимер жүйеге механикалық беріктік, пішін тұрақтылығын береді және жану кезінде қосымша энергия көзі болады.

- Қатайтқыш ретінде көбіне изофорон диизоцианаты немесе басқа да диизоцианаттар қолданылады, олар полимермен әрекеттесіп, үш өлшемді тор түзеді - бұл отын массасының біртұтас күйге өтуіне мүмкіндік бер ед

Қазіргі өндіріс процесі

Пропеллент компоненттері мұқият өлшеніп, арнайы араластырғыштарда біркелкі массаға айналады. Алынған қоспа:

- Жоғары тұтқырлыққа ие,

- Қысыммен зымыран қозғалтқышының корпусына құйылады,

- Қозғалтқыштың жану арнасы жұлдыз тәрізді, көп бұрышты немесе торлы формада болуы мүмкін, бұл жану бетінің ауданын арттыру арқылы жану жылдамдығын реттеуге мүмкіндік береді.

Қоспа зымыран корпусына құйылғаннан кейін:

- Пеште 60–70 °C аралығындағы температурада 5–7 күн ішінде толық полимерленіп, қатты біртұтас блокқа айналады.

- Бұл процесс соңында геометриялық тұрғыдан дәл, механикалық тұрақты, қатты отынды өзегі дайын болады.

Қосымша компоненттер

Қазіргі композиттік отын жүйелері тек негізгі төрт компоненттен тұрмайды. Өнімділікті оңтайландыру және қауіпсіздікті арттыру мақсатында қосымша заттар енгізіледі:

- Пластификаторлар полимерлік байланыстың серпімділігін арттыру үшін;

- Катализаторлар - жану процесін жеделдету және реакцияны термиялық тұрақтандыру үшін;

- Түстегіштер, түтіндеткіштер немесе баяулатқыштар - арнайы пиротехникалық немесе жүктеме сипаттамаларын қамтамасыз ету үшін.

Қазіргі замандағы қатты отындар қарапайым қара ұнтақтан әлдеқайда алдыңғы қатарлы. Құрамының күрделілігі, өндірістегі инженерлік дәлдік, және компоненттердің термохимиялық үйлесімі қатты отынды зымырандардың кең ауқымды қолданылу салаларына бейімдеуге мүмкіндік береді - ғылыми ғарыштық миссиялардан бастап стратегиялық әскери жүйелерге дейін[95].

6 - кесте. Қазіргі композитті қатты отын қоспасының мысалы:

Құрамы	Қызыметі	Формула	салмағы бойынша %
Аммоний перхлораты	Тотықтырғыш	NH_4ClO_4	68
Алюминий	Отын	Al	20
ГҰПБ (CxHyOz).	Отын байланыстырғыш	$C_xH_yO_z$	11.5
Изофорон диизоцианаты	Қатайтқыш	$C_{12}H_{18}N_2O_2$	0.5

Қазіргі композиттік қатты зымыран отындары жоғары тиімділік пен сенімділік талаптарына сай әзірленген, көпкомпонентті энергетикалық жүйелер. Мұндай отын жүйелері заманауи зымыран технологиясында маңызды рөл атқарады. Олар орташа есеппен 2500 м/с -қа дейінгі шығу жылдамдығын немесе 255 секунд нақты импульс (specific impulse) қамтамасыз ете алады. Бұл көрсеткіш, дәстүрлі қара зеңбірек (қара ұнтақ) отынымен салыстырғанда шамамен үш есе жоғары тиімділік береді. Демек, қазіргі отын түрлері ұшу ұзақтығы мен жүктеме көтеру қабілетін едәуір арттырады.

Композиттік қатты отындар қолданылу аясы бойынша өте кең:

- Тактикалық зымыран қозғалтқыштары (жылдам реакциялы, қысқа қашықтықты);
- Ғарыштық тасымалдаушы зымырандардың үдеткіш блоктары (мысалы, NASA SLS немесе PSLV сияқты жүйелерде);
- Қосымша қатты үдеткіштер (strap-on boosters) негізгі қозғалтқыш жүйесін қолдау үшін;
- Реактивті ұшу аппараттары мен баллистикалық жүйелерде.

Зымыран отындарының жұмысына жауапты ең басты қағидалардың бірі тотықтырғыш пен отынның пропорциясын дәл есептеу. Бұл химиялық тұрғыдан стехиометриялық реакция деп аталады, яғни реактивтердің толық өзара әрекеттесіп, қалдықсыз энергия өндіретін тепе-теңдік күйі.

Стехиометрияны түсіндіру үшін:

- Егер отын тым көп болса, оттегі жетіспей, жану толық жүзеге аспайды;
- Егер тотықтырғыш тым көп болса, химиялық артық энергия босқа жұмсалады әрі отын массасының пайдалы бөлігі азаяды.

Теориялық есептер бойынша, қатты отын қоспаларында тотықтырғыштың концентрациясы 88% және одан жоғары болса, бұл жану жылдамдығын және нақты импульсті едәуір арттырады. Алайда, тәжірибе көрсеткендей, бұл шекке жету әрдайым мүмкін емес. Неге?

- Байланыстырғыштар отынды біртұтас пішінде сақтау үшін қажет;
- Механикалық беріктік пен термиялық тұрақтылық маңызды;
- Ұзақ сақтау мерзімі, қауіпсіз тасымалдау мен өндіру мүмкіндігі ескерілуі тиіс.

Үш негізгі компоненттің тепе-теңдігі.

Қазіргі қатты отын құрамында мынадай үш басты компоненттің үйлесімі қажет:

Компонент қызметі, Мысалы тотықтырғыш жануға қажетті оттегіні қамтамасыз етеді, жанғыш материалдардың толық тотығуын қолдайды. Аммоний перхлораты, аммоний нитраты, металл (алюминий, магний, бериллий, бор) жанудың негізгі энергия көзі, жоғары температура мен импульс береді. Байланыстырғыш гидроксилмен аяқталған полибутадиен қатты фазаны біріктіріп, жану кезінде қосымша энергия бөледі және құрылымдық тұтастықты қамтамасыз етеді[96]. Осы үш компоненттің арасындағы оптималды пропорция, жанудың тиімділігіне, нақты импульс мәніне, температуралық профильдің сипатына және жалпы құрылымның термохимиялық тұрақтылығына елеулі әсер етеді. Жанудың толықтығы мен басқарылуы үшін тотықтырғыш пен отынның оттегі балансына сәйкес келуі, металл бөлшектерінің өлшемі мен дисперсиясы, сондай-ақ байланыстырғыштың энергия үлесі ескеріліп реттеледі.

Инженерлер бұл тепе-теңдікті әр зымыран жүйесінің нақты миссиялық параметрлеріне, қоршаған орта жағдайларына және қажетті жану сипаттамаларына қарай математикалық модельдеу және эксперименттік тестілеу арқылы анықтайды. Сонымен қатар, отын құрамына катализаторлар, пластификаторлар немесе тұрақтандырғыштар секілді қосымша компоненттер енгізу арқылы да жүйенің тиімділігі мен қауіпсіздігі арттырылуы мүмкін.

1.7.2. АП-ның халықаралық ғарыш бағдарламаларындағы қолданылуы

АП - заманауи қатты зымыран отындарының (solid propellants) ажырамас құрамдас бөлігі болып табылады және қазіргі таңда әлемдегі көптеген ұлттық ғарыш агенттіктері мен коммерциялық компаниялар оны негізгі тотықтырғыш компонент ретінде кеңінен қолданады. Оның жоғары оттек құрамдылығы, термиялық тұрақтылығы және ұзақмерзімді сақтауға бейімділігі бұл затты ғарыш саласында әмбебап, сенімді және техникалық тұрғыдан оңтайлы шешімге айналдырып отыр.

ISRO - Үндістан ғарыштық зерттеулер ұйымы. Үндістанның Ғарыштық Зерттеулер Ұйымы (ISRO) аммоний перхлоратты өзінің PSLV (Polar Satellite Launch Vehicle) платформасында кеңінен және жүйелі түрде қолданады. PSLV - бірнеше рет сыналған әрі сенімділік көрсеткіші жоғары зымырандық жүйе ретінде танылған, ол төменгі жер орбиталарына, сондай-ақ күнге синхронды орбиталарға спутниктерді дәл және тұрақты орналастыруға мүмкіндік береді. Бұл зымыранның бірінші және екінші сатылары қатты отынмен жұмыс істейді, ал олардың құрамында 70–80 % аралығында аммоний перхлорат болады, бұл оның қоспадағы тотықтырғыш ретінде шешуші рөл атқаратынын көрсетеді. ISRO құрылымында арнайы Ammonium Perchlorate Experimental Plant (APEP) өндірістік кешені жұмыс істейді, ол ішкі нарықта отандық зымыран отындарын өндіруге және жабдықтауға мүмкіндік береді, сол арқылы Үндістанның стратегиялық технологиялық тәуелсіздігін қамтамасыз етеді [97].

NASA — АҚШ Ұлттық аэронавтика және ғарыш кеңістігін зерттеу басқармасы. NASA өзінің Space Launch System (SLS) деп аталатын жаңа буындағы ауыр класты тасымалдаушы зымыран жүйесінде де қатты отынды күшейткіштерге негізделген конструкциялар қолданады. Бұл жүйе болашақтағы ай экспедициялары (Artemis бағдарламасы) және алдағы марсқа пилотталған ұшулар сияқты ауқымды миссияларды жүзеге асыруға бағытталған. SLS жүйесінде қолданылатын қатты отындар құрамында АП, алюминий ұнтағы және байланыстырғыш полимерлер бар. Бұл күшейткіштер зымыранның көтерілуі кезінде пайда болатын жалпы көтеру күшінің шамамен 75 %-ын қамтамасыз етеді, бұл АП-ның тиімді тотықтырғыш екенін тағы бір мәрте айғақтайды [98].

SpaceX жеке ғарыштық тасымалдау компаниясы. SpaceX компаниясы дәстүрлі түрде сұйық отынды (мысалы, RP-1 және сұйық оттек) зымыран жүйелерінде кеңінен қолданғанымен, белгілі бір арнайы мақсаттарға арналған қатты зымыран жүйелерінде де аммоний перхлоратқа сүйенеді. Мысалы, компания алдыңғы кезеңдерде әртүрлі қатты отын негізіндегі стартап бағдарламаларын қолдаған және NASA-мен бірлескен серіктестік аясында қатты зымыран күшейткіштерін қолдануға қатысты тәжірибе алмасқан. Сонымен қатар, басқа американдық коммерциялық провайдерлер (мысалы, Northrop Grumman, Orbital ATK) Falcon зымыран платформаларымен бірлесіп АП негізіндегі отындарды қолдану жобаларын іске асырған [99].

Ресей - Роскосмос және қорғаныстық-ғарыштық кешені. Ресейдің Федералдық Ғарыш Агенттігі - Роскосмос, сондай-ақ оған бағынышты машинажасау және ғылыми-зерттеу институттары (мысалы, НПО "Солид", "ВПК НПО Машиностроения") көптеген зымыран жүйелерінде АП негізіндегі қатты отындарды кең қолданады [100]. Атап айтқанда:

- "Протон", "Рокот", "Стрела" сияқты ұшыру жүйелерінің қатты отынды үдеткіш блоктарында аммоний перхлорат тотықтырғыш компонент ретінде белсенді пайдаланылады;

- Қорғаныстық мақсаттағы баллистикалық және тактикалық зымыран кешендері (мысалы, "Тополь-М", "Искандер") құрамында да аммоний перхлорат басты тотықтырғыш ретінде маңызды қызмет атқарады [101].

Ресейде аммоний перхлоратты өндіру және пайдалану жабық технологиялық цикл аясында ұйымдастырылған: бұл дегеніміз - АП өндірісінен бастап оны зымыран жүйелерінде қолдануға дейінгі барлық кезеңдер мен тізбектер ел ішінде толық жүзеге асады. Мұндай тәсіл Ресейдің ұлттық қорғаныс пен ғарыш саласындағы стратегиялық дербестігін қамтамасыз етеді және сыртқы экспорт немесе импорт көздеріне тәуелділікті барынша азайтады [102].

Қытай Халық Республикасы (ҚХР) — аммоний перхлоратты (АП) кең көлемде пайдаланатын жетекші ғарыштық держава. CNSA өз стратегиясы аясында көптеген қатты отынды зымыран жүйелерін әзірледі, әсіресе "Чанчжэн-11" секілді мобильді платформаларда АП негізіндегі отындар тактикалық икемділікке мүмкіндік береді.

АП елде стратегиялық материал ретінде қарастырылады және оның өндірісі мен қолданылуы мемлекеттік бақылауда. Қытайда CASIC пен CALT секілді ұйымдар АП-ты баллистикалық, тактикалық және коммерциялық зымырандарда негізгі тотықтырғыш ретінде қолданады.

Ғалымдар мен инженерлер катализаторлар, нано алюминий, гибридті байланыстырғыштар арқылы жану тиімділігін арттыру бағытында белсенді жұмыс жүргізуде. Сонымен қатар, Қытай халықаралық нарықтағы ірі АП экспорттаушы елдердің бірі.

1.8. Зерттеу міндеттері

Ti_3C_2 (MXene) катализаторының қатысында АП негізіндегі қатты зымыран отынының жану процесін оңтайландыру мақсатында келесі зерттеу міндеттері қойылады:

1. Ti_3C_2 (MXene) материалын синтездеп, оның көп қабатты құрылымы, морфологиясы, элементтік құрамы мен каталитикалық белсенділігін сипаттайтын физика-химиялық қасиеттерін жан-жақты талдау.
2. АП термиялық ыдырауына каталитикалық әсер ету қабілетін бағалау арқылы, жану тиімділігі жоғары композит алу мақсатында Ti_3C_2 (MXene) катализаторының оңтайлы массалық үлесін анықтау.
3. АП негізіндегі қатты зымыран отыны жанған кезде Ti_3C_2 (MXene) каталитикалық әсер ету механизымын сипаттау.
4. Ti_3C_2 (MXene)/АП композиттік қатты отынының жану процесін жоғары қысымды құрылғыда бақылау арқылы, катализатордың жану жылдамдығы мен бөлінген жоғары температураға әсерін анықтап, оның зымыран қозғалтқыштарындағы қолдану мүмкіндігін негіздеу.

2. ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ

2.1. Пайдаланылған реактивтермен құрал-жабдықтар

Пайдаланылған реактивтер. Пайдаланылған реактивтер Ti_3C_2 (MXene) материалдарын синтездеу барысында және композиттік құрамды дайындау кезінде, жоғары тазалықтағы келесі химиялық заттар кеңінен қолданылып, олардың әрқайсысы процестің тиімділігін арттыруға және алынған материалдардың сапасын қамтамасыз етуге маңызды үлес қосты:

1. Алюминий ұнтағы (ПА-1) – тазалығы 99,5%, бөлшектер мөлшері < 44 мкм. Бұл реагент АП негізіндегі қатты зымыран отындарының құрамын дайындауда негізгі металл отыны ретінде пайдаланылып, жану процесінің қарқындылығын арттыруға, энергия бөлінуін күшейтуге және отынның жалпы тиімділігін жоғарылатуға айтарлықтай үлес қосты.
2. Ti_3AlC_2 (MAX фазасы) – арнайы құрамдағы сусымалы материал, бөлшектер мөлшері ≤ 40 мкм. Ол MXene синтезінің негізгі прекурсоры ретінде қолданылып, Ti_3C_2 құрылымын алудың басты көзі болып табылады.
3. Гидрофтор қышқылы (HF, 40%) – MAX фазасынан Al қабатын селективті түрде еріту үшін пайдаланылатын күшті галогенидтік қышқыл, синтез процесінде негізгі химиялық агент қызметін атқарады.
4. Этил спирті (90%) – тазалау және жуу процестерінде, сондай-ақ дисперсиялық орта ретінде қолданылып, алынған материалдардың біркелкілігін қамтамасыз етті.
5. Дистилденген су – еріткіштерді дайындау және сынамаларды тазарту үшін пайдаланылып, реакция өнімдерінің тазалығын сақтауға мүмкіндік берді.
6. Полиуретан (ПУ) Силагерм 6030 байланыстырғышы – сынамаларды бекіту мен өңдеу үшін қолданылып, композиттік құрылымның беріктігін арттырды.
7. АП (NH_4ClO_4) – тазалығы 99%, бөлшектер мөлшері < 50 мкм. Бұл реагент композиттік қоспадағы арнайы термохимиялық процестерде негізгі тотықтырғыш ретінде қолданылып, жану процесінің тұрақтылығын қамтамасыз етіп, тиімділігін арттыруға айтарлықтай ықпал етті.
8. Аргон газы – инертті атмосфера құру үшін пайдаланылып, реакция кезінде тотығудың алдын алуға және материалдардың тұрақтылығын сақтауға мүмкіндік берді.

Пайдаланылған құрал-жабдықтар. Материалдарды синтездеу және кейінгі өңдеу кезеңдерінде ғылыми тәжірибелердің дәлдігі мен сенімділігін қамтамасыз ету үшін төмендегі заманауи, жоғары технологиялы әрі жоғары дәлдіктегі құрал-жабдықтар кеңінен қолданылды, олардың әрқайсысы процестің тиімділігін арттыруға және алынған нәтижелердің сапасын бақылауға мүмкіндік берді:

1. Магниттік араластырғышы бар қыздыру плиткасы – температурасы 450°C дейін реттелетін, керамикалық беті 160×160 мм, реакция қоспаларын біркелкі араластыру және қажетті жылуды қамтамасыз ету үшін

пайдаланылды, бұл құрал синтез процесінің тұрақтылығын сақтап, реакцияның тиімді жүруіне жағдай жасады.

2. Ультрадыбыстық диспергатор – қуаты 2400 Вт (реттелетін), 100–2000 мл көлемдегі дисперсияларға арналған, материалдарды біркелкі тарату және тұрақты суспензия алу үшін қолданылды, нәтижесінде алынған үлгілердің құрылымдық біртектілігі мен сапасы қамтамасыз етілді.

3. Жоғары қысымды құрылғы ("бомбы") – ішкі көлемі 3 литр, жұмыс қысымы 10 МПа -ға дейін, қыздыру спиральдары және көру терезелерімен жабдықталған, жоғары қысым жағдайында реакцияларды жүргізуге мүмкіндік берді, бұл құрылғы күрделі процестерді қауіпсіз әрі бақыланатын жағдайда орындауға жағдай жасады.

4. Кептіргіш шкаф – сынамаларды кептіру және фазалық өзгерістерді болдырмау үшін қажет, материалдардың құрылымдық тұрақтылығын сақтауға көмектесті, сондай-ақ алынған өнімдердің ұзақ мерзімді сақталуын қамтамасыз етті.

5. Жоғары жылдамдықты камера – реакция динамикасын нақты кадрлармен тіркеу үшін қолданылып, процестің визуалды бақылауын қамтамасыз етті, бұл құрал тәжірибелердің барысын талдауға және процестің әрбір кезеңін нақты бағалауға мүмкіндік берді.

6. Пирометр – температураны қашықтықтан өлшеу үшін пайдаланылды, инфрақызыл немесе көрінетін жарық спектрі арқылы нақты деректер алуға мүмкіндік берді, осылайша реакцияның термодинамикалық параметрлерін дәл бақылауға жағдай жасалды.

7. Трансформатор – электр кернеуін 0-ден 250 В аралығында реттеп, жоғары қысымды құрылғы ішінде орналасқан үлгіні тұтандыру үшін қыздырғыш спиральына қажетті тоқты беруге қолданылды. Сонымен қатар, бұл құрылғы тәжірибелердің қауіпсіздігін арттырып, жабдықтардың сенімді әрі тұрақты жұмысын қамтамасыз етіп, процестерді икемді басқаруға мүмкіндік берді.

8. Нихромды қыздырғыш сымы - диаметрі 0,05–0,15 мм, маркалары Х15Н60 немесе Х20Н80; ол жоғары температураға төзімділігімен және ұзақ уақыт бойы тұрақты жұмыс істеу қабілетімен ерекшеленеді. Қыздыру элементі ретінде қолданылып, реакцияны бастауға қажетті бастапқы энергияны береді.

2.2. Ti_3AlC_2 -ты фторсутек қышқылымен (HF, 40%) әрекеттестіре отырып Ti_3C_2 (MXene) алу

Дәстүрлі 2D материалдарының синтезіне ұқсас, MXenes жасаудың екі негізгі стратегиясы бар: жоғарыдан төменге және төменнен жоғарыға тәсілдер. Бұл екі әдіс материалдың құрылымы мен қасиеттеріне тікелей әсер етеді.

Жоғарыдан төменге тәсілі, көбінесе MAX фазаларына немесе олардың құрылымдық аналогтарына негізделеді. MAX фазалары - бұл Mn+1AXn түріндегі керамикалық қосылыстар (мұндағы M - еркін таңдалған ерітінді металдары, A - IIIA немесе IVA топтағы элементтер, ал X - көміртек немесе азот атомдары). Бұл әдісте алдымен MAX фазалары синтезделіп, содан кейін

арнайы химиялық реактивтердің көмегімен A қабатын селективті түрде жойып, 2D MXene парақтарын алады. Бұл процесс эксфолиация немесе қабыршақтау деп аталады. Нәтижесінде алынған MXene үлгілері әдетте нанометрлік қалыңдыққа және бірнеше микронға дейінгі көлденең өлшемдерге ие болады. Бұл оларды энергия сақтау, сенсорлар және электрокатализ секілді түрлі салаларда қолдануға мүмкіндік береді.

Ал төменнен жоғарыға тәсілі - бұл материалдарды атомдардан немесе молекулалардан тікелей өсіру арқылы MXene парақтарын құрастыруды қамтиды. Бұл әдіс дәлірек бақылауға мүмкіндік береді, себебі құрылым мен морфология бастапқы синтез кезеңінде-ақ анықталады. Төменнен жоғарыға бағытталған синтездеуге химиялық бумен тұндыру (CVD), молекулярлық сәулелік эпитаксия және басқа да нанофабрикация әдістері жатады. Бұл тәсілдің бір ерекшелігі алынған MXene құрылымдарында дефектілер немесе тоқтату ұштары аз, сондықтан олар ерекше оптикалық, электрондық немесе механикалық қасиеттер көрсетуі мүмкін[103].

Қорытындылай келе, әр стратегияның өзіне тән артықшылықтары мен шектеулері бар. Жоғарыдан төменге әдісі өндірісте кеңінен қолданылып келеді, себебі ол салыстырмалы түрде қарапайым және арзан. Ал төменнен жоғарыға тәсілі жаңа буындағы MXene-дерді зерттеуде көбірек икемділік береді және болашақта функционалды құрылғылар жасауға жол ашуы мүмкін.

MXene синтезі кезінде жүретін негізгі химиялық реакциялар және бетті функционализациялау

Ti_3C_2 материалдарын алу процесінде маңызды химиялық реакциялар жүреді, олардың нәтижесінде қабатты құрылымдағы MAX фазасынан қажетті екіөлшемді материалдар түзіледі. Бұл процестердің химиялық негізін бірнеше негізгі реакциялар құрайды:

$$M_3AX_2 + 3HF \rightarrow AF_3 + (3/2)H_2\uparrow + M_3X_2 \qquad (1)$$

Бұл реакцияда бастапқы MAX фазасы (M_3AX_2 түріндегі) фторлы қышқылмен (HF) әрекеттеседі. Реакция нәтижесінде A элементі (көбінесе алюминий) фторид түрінде (AF_3) бөлініп шығады, ал M_3X_2 – MXene деп аталатын екіөлшемді құрылым түзіледі. Сонымен қатар, реакция барысында сутегі газы (H_2) бөлініп шығады. Бұл реакцияда A элементі H^+ ионы үшін тотықсыздандырғыш ретінде әрекет етеді және тотығу нәтижесінде A^{3+} күйіне өтеді.

$$M_2X_3 + 2H_2O \rightarrow M_3X(OH)_2 + H_2\uparrow \qquad (2)$$

Бұл реакцияда судың қатысуымен гидроксил топтары (–OH) MXene бетіне еніп, оның функционализациясын қамтамасыз етеді. Сутегі газының бөлінуі беттік реакциялардың жүргенін көрсетеді. Мұндай реакциялар, әсіресе, материалды су немесе спирттік ортада диспергирлеу кезінде жиі байқалады.

$$M_3X_2 + 2HF \rightarrow M_3X_2F_2 + H_2\uparrow \quad (3)$$

Бұл реакция барысында фтор иондары (F^-) MXene бетімен әрекеттесіп, фторланған функционал топтар (–F) бекітіледі. Мұндай беткі модификация материалдың физико-химиялық қасиеттерін түбегейлі өзгертуі мүмкін — мысалы, оның гидрофильдігін, электрохимиялық тұрақтылығын және ион алмасу қабілетін арттырады.

Электрон алмасу және тотығу-тотықсыздану процестері. Жоғарыда келтірілген реакцияларда сутегі иондарының (H^+) металл атомдарымен өзара әрекеттесуі нәтижесінде электрон алмасу жүреді. Бұл кезде:

- A элементі тотықсыздандырғыш ретінде әрекет етіп, өзі тотығады (мысалы, $Al \rightarrow Al^{3+}$).
- H^+ иондары тотықтырғыш қызметін атқарып, өздері H_2 газына айналады.
- MXene құрамындағы M металл иондары (мысалы, Ti^{2+}) өз кезегінде H^+ иондарын тотықсыздандырып, M^{3+} күйіне дейін тотығуы мүмкін.

Беттік функционализация маңыздылығы. MXene беттеріне функционал топтардың (–OH, –F, =O) бекітілуі оның электрөткізгіштігіне, химиялық тұрақтылығына, адсорбциялық қасиеттеріне және судағы дисперсиялық қабілетіне тікелей әсер етеді. Бұл функционал топтардың түрі мен саны синтез әдісіне, температураға, pH мәніне және реакция уақыттарына байланысты болады. Сонымен, жоғарыда көрсетілген химиялық реакциялар MXene синтезінің негізін құрап қана қоймай, оның беткі функционалдығын басқарудың маңызды құралы болып табылады.

MXene материалдарын алу процесі – зерттелетін жұмыстың ең маңызды және жауапты кезеңдерінің бірі. Бұл кезеңде ерекше химиялық реакция арқылы Ti_3C_2Tx (MXene) катализаторы синтезделеді, ал ол өз кезегінде каталитикалық процестің табысты өтуі үшін шешуші рөл атқарады.

Ti_3C_2 (MXene) катализаторын синтездеу процесі

Каталитикалық процестің тиімді жүзеге асуы үшін жоғары беттік белсенділікке ие, тұрақты әрі функционалды катализатор қажет. Мұндай мақсатта қолданылатын $Ti_3C_2T_x$ (MXene) материалы зерттеу жұмысындағы негізгі кезеңдердің бірі ретінде аса маңызды. Бұл материал Ti_3AlC_2 (MAX-фаза) негізінде тек қана гидрофтор қышқылының (HF) қатысуымен өтетін арнайы химиялық реакция арқылы алынады.

Синтездің химиялық негізі, Ti_3C_2 (MXene) алу процесі стехиометриялық тұрғыда төмендегі теңдеумен сипатталады:

$$2Ti_3AlC_2 + 6HF \rightarrow 2AlF_3 + 3H_2\uparrow + 2Ti_3C_2 \quad (4)$$

Аталған реакцияда алюминий (Al) атомдары HF-пен әрекеттесіп, алюминий фторидін (AlF_3) түзеді, ал сутегі газы бөлінеді. MAX фазасының алюминий қабаты жойылып, нәтижесінде Ti_3C_2 (MXene) қабаттық құрылымы түзіледі. Бұл материалдың беті ары қарай функционал топтармен (–OH, –F, =O) қапталуы мүмкін, бұл оның T_x индексімен белгіленуіне негіз болады[104].

Стехиометриялық есептеулер мен реагенттерді анықтау. Стехиометриялық есептеулер мен реагенттерді анықтау синтез процесінің маңызды кезеңдерінің бірі болып табылады. Теңдеу (4) негізінде, яғни реакцияның химиялық теңдеуі бойынша, синтез процесінде қолданылатын HF (фторсутек) мөлшері нақты есептеулер арқылы теориялық тұрғыда анықталады. Бұл есептеулер реакцияға қатысатын заттардың молекулалық қатынасын ескере отырып жүргізіледі. Алдымен Ti_3AlC_2 массасы дәл өлшенеді, себебі бұл бастапқы реагенттің мөлшері реакцияның жалпы бағыты мен өнімнің шығымына тікелей әсер етеді. Осы өлшенген масса негізінде, оған сәйкес келетін қажетті HF мөлшері стехиометриялық қатынас арқылы есептеледі, яғни Ti_3AlC_2 мен HF арасындағы молекулалық пропорция негізінде анықталады. HF ерітіндісі 40% концентрацияда қолданылатындықтан, алынған теориялық мөлшерді нақты тәжірибелік жағдайға бейімдеу қажет болады. Бұл жағдайда нақты қажетті көлемі реагенттің физикалық қасиеттеріне, атап айтқанда тығыздығына және ерітіндінің құрамындағы таза HF мөлшеріне байланысты есептелінеді. Мұндай нақты есептеулер реакцияның тиімді және толық өтуін қамтамасыз етеді, яғни барлық реагенттердің толық әрекеттесуіне мүмкіндік береді, сонымен қатар қалдық қышқылдың артық болмауын, яғни реакция соңында артық HF қалмауын қамтамасыз етеді. Бұл өз кезегінде қауіпсіздік талаптарын сақтау мен өнімнің тазалығын арттыруға септігін тигізеді.

Технологиялық режим және қауіпсіздік шаралары. Реагенттерді қосу процесі аса мұқият және кезең-кезеңімен жүргізілуі тиіс, себебі бұл химиялық реакция экзотермиялық сипатқа ие, яғни реакция барысында жылу белсенді түрде бөлінеді және бұл өз кезегінде реакциялық ортаның температурасының күрт көтерілуіне әкелуі мүмкін. Осы себепті, реакцияның қауіпсіздігін қамтамасыз ету және бақылаусыз жүретін жанама процестердің алдын алу мақсатында келесі шаралар қатаң сақталады:

- HF ерітіндісі Ti_3AlC_2 ұнтағының үстіне өте баяу және сыздықтата, яғни тамшылатып құйылады, бұл жылу бөлінуін біртіндеп жүргізуге және реакцияны бақылауда ұстауға мүмкіндік береді;
- Қоспа үнемі жәй және бірқалыпты араластырып отырылады, бұл реакциялық ортаның біртекті болуын қамтамасыз етіп, жергілікті қызып кету аймақтарының пайда болуына жол бермейді;
- Реакциялық орта 60°C температурада, яғни алдын ала белгіленген тұрақты температурада, магниттік араластырғыштың көмегімен 18 сағат бойы баяу және үздіксіз араластырылады, бұл реакцияның толық және тиімді жүруіне, сондай-ақ өнімнің сапасының жоғары болуына ықпал етеді.

Бұл кезеңде жоғары температурадан немесе реагенттердің жылдам қосылуынан туындайтын қауіпті реакциялар мен уытты газдардың бөліну қаупін болдырмау үшін, зерттеуші міндетті түрде жеке қорғаныс құралдарын - арнайы қорғаныш көзілдірігін, қышқылға төзімді қолғаптарды, зертханалық халатты және қажет болған жағдайда тыныс алу жолдарын қорғайтын респираторды -қолдануы тиіс. Сонымен қатар, жұмыс жақсы желдетілетін немесе тартпа шкафта жүргізілуі қажет, бұл жұмыс орнындағы қауіпсіздікті

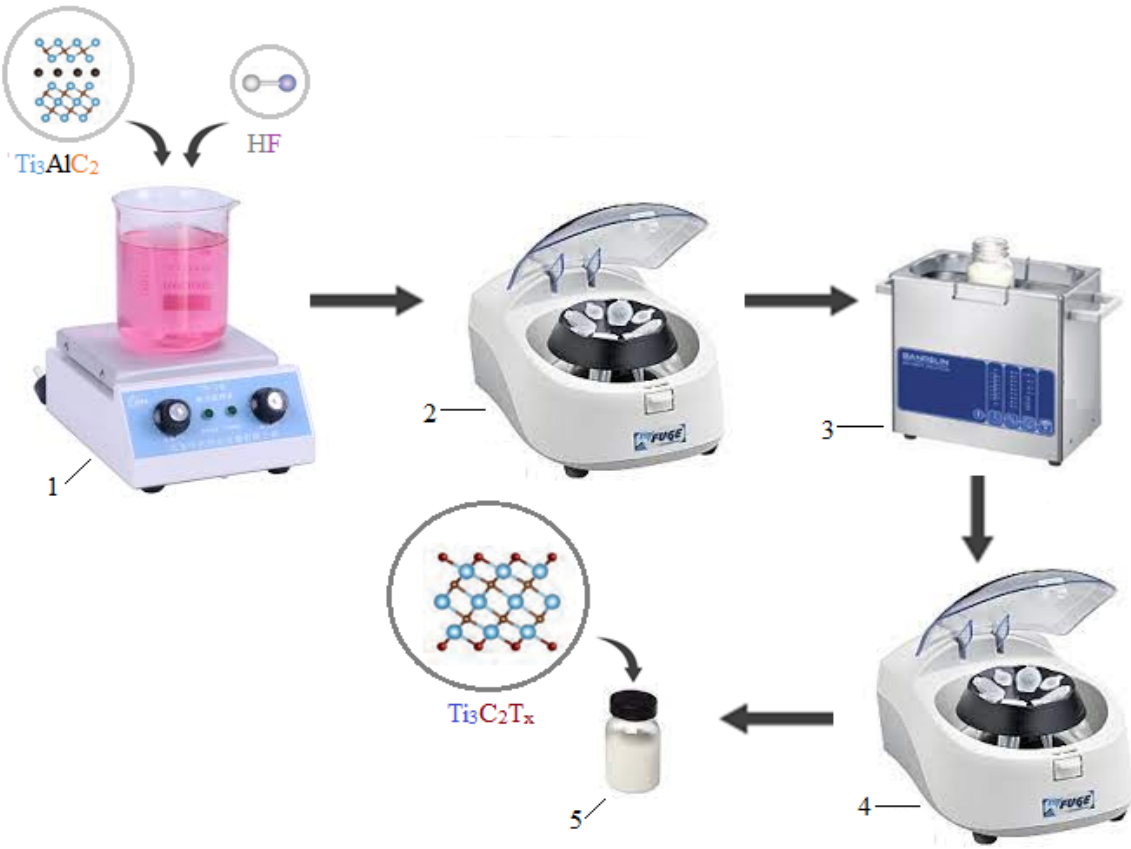
арттырып, зерттеушінің денсаулығын қорғауға бағытталған маңызды шара болып табылады.

Синтезден кейінгі тазарту және кептіру. 18 сағаттық реакциядан кейін алынған Ti_3C_2 ұнтағының құрамында реакция нәтижесінде түзілген қалдық AlF_3 қосылыстары және артық мөлшерде пайдаланылған HF ерітіндісі болуы мүмкін, бұл өз кезегінде өнімнің химиялық тазалығына, құрылымдық тұрақтылығына және кейінгі қолданылуына кері әсер етуі ықтимал. Мұндай қоспалардан толық әрі тиімді тазарту үшін арнайы дайындалған технологиялық қадамдар тізбегі орындалады, олар өнімнің сапасын арттыруға, оның ұзақ мерзімді сақталуын қамтамасыз етуге және зертханалық процестердің қауіпсіздігін күшейтуге бағытталған:

1. Алдымен алынған реакциялық қоспа ионсыздандырылған сумен (DI water) бірнеше рет мұқият шайылады, бұл ерігіш қалдықтарды жоюға, сұйық фазадағы қышқылдықты төмендетуге және материалдың бастапқы қасиеттерін сақтауға мүмкіндік береді;
2. Әрбір шайындыдан кейін өнім центрифугалау әдісі арқылы тұнбаға түсіріледі, яғни қатты фазаны сұйықтан бөліп алу үшін жоғары айналу жылдамдығы қолданылады, бұл процестің тиімділігін арттырып қана қоймай, тазарту уақытын қысқартады және алынған үлгінің сапасын жақсартады;
3. Бұл шайу және центрифугалау процесі сұйық фазаның pH мәні ≈7 болғанша, яғни бейтарап орта толық қалыптасқанша қайталана береді, бұл толық бейтараптанудың, HF қалдықтарының жойылуының және өнімнің қауіпсіз қолдануға дайын екендігінің сенімді белгісі болып табылады;
4. Тазартылған және бейтараптанған Ti_3C_2 (MXene) ұнтағы 80°C температурада, арнайы вакуумды кептіргіш шкафтың ішінде 24 сағат бойы кептіріледі, бұл ылғалдың толық жойылуын, өнімнің құрылымдық тұрақтылығын сақтауды және кейінгі зерттеулерге немесе практикалық қолдануға жарамдылығын қамтамасыз етеді.

Бұл кезеңдер өнімнің химиялық тазалығын сақтауға, құрылымдық қасиеттерін бұзбай кептіруге, зертханалық қауіпсіздік талаптарына сай жұмыс жүргізуге және алынған материалдың сапасын халықаралық ғылыми стандарттарға сәйкес деңгейде қамтамасыз етуге бағытталған. Сонымен қатар, барлық процестер барысында зерттеуші жеке қорғаныс құралдарын міндетті түрде қолдануы, жұмыс ортасының тиімді желдетілуін қамтамасыз етуі және қауіпсіздік ережелерін қатаң сақтауы тиіс.

7 - суретте MXene Ti_3C_2 алу процедурасының схемалық көрінісі келтірілген.



7 - сурет. MXene Ti_3C_2 алу процедурасының схемалық көрінісі. 1 - магниттік араластырғыш, 2, 4 - центрифуга, 3 - ультрадыбыстық дисперсия, 5 - Ti_3C_2 (MXene)

Бұл синтез кезеңі – материалдың сапасын, морфологиясын және функционалдық мүмкіндіктерін анықтайтын аса маңызды қадам, себебі дәл осы кезеңде реакцияның нақты жүргізілуі мен қолданылған жағдайларына байланысты Ti_3C_2 (MXene) бетінде әртүрлі функционал топтар түзіледі. Бұл топтар Ti_3C_2-нің каталитикалық белсенділігіне, электр өткізгіштігіне, гидрофильділігіне, термиялық тұрақтылығына және басқа да физика-химиялық қасиеттеріне тікелей әсер етеді, сондықтан олардың түзілу механизмі мен табиғатын жан-жақты зерттеу материалдың болашақ қолданылу тиімділігін айқындайды. Түпкілікті өнім Ti_3C_2 (MXene) – қою сұр немесе қара түсті, дисперсиялық қабілеті жоғары, қабыршақты құрылымға ие ұнтақ түрінде алынады, ол әрі жеңіл өңделетін, әрі тұрақты қасиеттерімен ерекшеленеді. Оның морфологиясы, яғни қабаттарының пішіні мен өлшемі, беткі ауданы және функционалды топтарының құрамы алдағы каталитикалық процестердің селективтілігі мен белсенділігін, сондай-ақ материалдың сенсорлық, электрохимиялық және адсорбциялық қасиеттерін айқындайды. Бұл көрсеткіштер Ti_3C_2 (MXene) - нің қолдану аясын кеңейтуге, мысалы, энергия сақтау жүйелерінде, су тазарту технологияларында, сенсорлық құрылғыларда және басқа да заманауи нанотехнологиялық бағыттарда тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, мұндай қасиеттер

Ti_3C_2 (MXene) - ді дәстүрлі материалдарды алмастыратын жаңа буын катализаторларының бірі ретінде қарастыруға негіз береді [105].

2.3. $Ti_3C_2T_x$(MXene)/АП композитін дайындау

Ti_3C_2 графенге ұқсас екіөлшемді (2D) керамикалық материалдардың ең перспективті топтарының бірі ретінде ғылыми-зерттеу салаларында кеңінен таралды. Оның бірегей физика-химиялық қасиеттері, жоғары электр өткізгіштігі, үлкен меншікті беткі ауданы және бетінің функционалдығы оны түрлі катализ, сенсорика, энергия сақтау және жарылғыш заттардың термиялық ыдырауын басқару секілді салаларда тиімді қолдануға мүмкіндік береді.

MAX фазаларының қышқылмен өңделуі арқылы синтезделетін MXene материалдарын алу, қиын әрі бірнеше сатылы процесс болса да, зерттеушілер бұл материалдарды жетілдіріп, композиттер жасауға көшті. Осындай композиттер полимерлермен, көміртекті нанотүтікшелермен, металл оксидтерімен, графенмен, сульфидтермен үйлестіріліп, кең функционалды мүмкіндіктерге жол ашады. Бұл салада бірнеше ғылыми шолу жұмыстары жарияланып, MXene-композиттердің құрылымы, қасиеттері мен қолданылу салалары кеңінен сипатталған.

Бұл жұмыста Ti_3C_2 (MXene)/АП композитін алу үшін тұндыру әдісі (co-precipitation) қолданылды. Аталған әдіс Ti_3C_2 (MXene) бөлшектерін АП матрицасына біркелкі енгізуге, олардың өзара әрекеттесуін күшейтуге және нәтижесінде көпқабатты, тұрақты әрі біртекті құрылым түзуге жағдай жасайды. Мұндай тәсіл синтез барысында материалдың бастапқы қасиеттерін сақтап қана қоймай, оның құрылымдық тұрақтылығын арттыруға және алынған композиттің ұзақ мерзімді қолданылуын қамтамасыз етуге мүмкіндік береді. Синтез процесінің кезеңдері 8-суретте көрсетілген және әрбір қадам материалдың морфологиясын, құрылымдық ерекшеліктерін, сондай-ақ алынған композиттегі Ti_3C_2 (MXene) - нің каталитикалық белсенділігін қалыптастыруда маңызды рөл атқарады. Бұл кезеңдердің дұрыс орындалуы түпкілікті өнімнің сапасын арттыруға, оның функционалдық қасиеттерін кеңейтуге, практикалық қолдану тиімділігін жоғарылатуға және болашақта энергетикалық жүйелерде, сенсорлық құрылғыларда, сондай-ақ зымыран отындарының жану процестерін оңтайландыруда кеңінен пайдалануға мүмкіндік береді [106].



8 -сурет. Ti_3C_2 (MXene) / АП Композитті жасау схемасы: 1,3 - ультрадыбыстық дисперсия, 2 – АП, 4-вакуумды кептіргіш, 5- Ti_3C_2 (MXene) /АП композиті

1. Суспензия дайындау: Алдын ала синтезделген Ti_3C_2 (MXene) ұнтағының үстіне этанол спирті құйылып, концентрациясы 5 мг/мл болатын суспензия дайындалды, бұл ерітіндіде Ti_3C_2 (MXene) бөлшектерінің біркелкі таралуын қамтамасыз етуге бағытталған. Дайындалған суспензия ультрадыбыстық диспергатордың көмегімен 30 минут бойы өңделіп, нәтижесінде Ti_3C_2 (MXene) коллойды алынады, яғни ұсақ бөлшектерден тұратын тұрақты дисперсия түзіледі. Мұндай өңдеу бөлшектерді біркелкі таратуға, агломерацияны болдырмауға және Ti_3C_2 (MXene) қабаттарын ашуға көмектеседі, бұл өз кезегінде материалдың беткі ауданы мен функционалдық топтарының экспозициясын арттырады. Сонымен қатар, ультрадыбыстық диспергатордың әсері қабатаралық байланыстарды әлсіретіп, Ti_3C_2 (MXene) - нің коллоидтық тұрақтылығын жақсартады, бұл оны кейінгі процестерде - мысалы, пленка жасау, электрод дайындау немесе сенсорлық құрылғыларда қолдану үшін - тиімді етеді[107].

2. АП ерітіндісін қосу: АП судағы ерітіндісі (50 мг/мл концентрацияда) алдын ала дайындалған Ti_3C_2 коллойдына өте баяу және бақылаулы түрде қосылады, бұл реакциялық ортаның тұрақтылығын сақтау және компоненттердің біртекті араласуын қамтамасыз ету үшін маңызды. Қоспа қосылғаннан кейін жүйе қосымша 60 минут бойы ультрадыбыстық дисперсия әдісі арқылы мұқият және үздіксіз араластырылады, бұл АП молекулаларының Ti_3C_2 (MXene) коллойды құрылымына терең енуіне және Ti_3C_2 қабаттарының беткі аймағымен тиімді әрекеттесуіне мүмкіндік береді. Бұл кезеңде АП молекулалары Ti_3C_2 (MXene) бетіне сіңіп, өзара әрекеттесуі жүреді, нәтижесінде материалдың функционалдық қасиеттері - мысалы, термиялық реактивтілігі, иондық өткізгіштігі немесе каталитикалық

белсенділігі - айтарлықтай өзгеруі мүмкін. Сонымен қатар, ультрадыбыстық өңдеу арқылы бөлшектердің агломерациясы азайып, жүйенің коллоидтық тұрақтылығы артады, бұл кейінгі процестерде - мысалы, пленка құру немесе композициялық материалдар синтезі кезінде маңызды рөл атқарады.

3. Құрғату: Толық араласып болған соң, алынған қоспа алдымен мұздатылады, бұл құрылымның бастапқы қалпын сақтау және бөлшектердің қайта агрегациясын болдырмау үшін маңызды, содан кейін вакуумдық кептіргіште төмен қысым мен тұрақты температура жағдайында біртіндеп құрғатылады. Мұндай жағдайда алынған материал Ti_3C_2 (MXene) /АП композиті көпқабатты құрылым түзіп, онда АП бөлшектері Ti_3C_2 (MXene) парақтарының арасына еніп, қабатаралық кеңістікте орналасады немесе парақтардың екі жағынан жабысып, тұрақты байланыс түзіледі. Бұл құрылымдық ұйымдасу композиттің функционалдық қасиеттеріне, атап айтқанда, термиялық реактивтілігіне, ион өткізгіштігіне және механикалық беріктігіне оң әсер етеді. Сонымен қатар, вакуумдық кептіру әдісі материалдың морфологиясын сақтап, оның кейінгі қолдану тиімділігін арттырады, әсіресе энергетикалық құрылғылар мен сенсорлық жүйелерде.

4. Құрамды түрлендіру: Ti_3C_2 (MXene) - нің массалық үлесі 1%, 2%, 5% және 10% болатын төрт түрлі композит дайындалды, бұл материалдың құрамындағы Ti_3C_2 мөлшерінің өзгеруі оның құрылымдық және функционалдық қасиеттеріне қалай әсер ететінін зерттеуге мүмкіндік береді. Әр композиттен дәл 3 мг көлемінде сынамалар алынды, бұл олардың морфологиясын, термиялық тұрақтылығын, электр өткізгіштігін және каталитикалық белсенділігін салыстыра отырып зерттеуге, сондай-ақ композициялық материалдардың тиімді құрамын анықтауға жағдай жасайды. Мұндай салыстырмалы талдау нәтижесінде Ti_3C_2 (MXene) үлесінің материалдың жалпы өнімділігіне әсері туралы нақты қорытындылар жасауға болады.

Композиттің термиялық талдауы

Алынған композиттер термогравиметриялық (ТГ) және дифференциалды термиялық талдау (ДТА) әдістері арқылы жан-жақты зерттелді, бұл олардың термиялық тұрақтылығы мен реактивтілігін бағалауға мүмкіндік береді. Зерттеу барысында сынамалар әртүрлі қыздыру жылдамдығымен (5, 10, 20, 30°C/мин) біртіндеп қыздырылып, термиялық процестердің динамикасы мен энергетикалық сипаттамаларына ерекше мән берілді. Атап айтқанда, келесі көрсеткіштер мұқият бақылауға алынды:

- АП ыдырау температурасының өзгеруі, яғни композит құрамындағы Ti_3C_2 (MXene) мөлшеріне байланысты ыдырау басталатын температураның ауытқуы;
- Ti_3C_2 (MXene) -тің каталитикалық әсері нәтижесінде термиялық ыдырау барысындағы жылу бөліну қарқындылығы, бұл реакцияның экзотермиялық сипатын және энергия шығымын сипаттайды;
- Ыдырау үдерісінің басталу және шекті температуралары, яғни термиялық реакцияның толық жүру аралығы, бұл материалдың қауіпсіздік және қолдану шектерін анықтауға көмектеседі;

• Жалпы энергетикалық тиімділік, яғни реакция барысында бөлінетін жылу мөлшері мен оның композиттің функционалдық мүмкіндіктеріне әсері.

Бұл талдаулар негізінде Ti_3C_2 (MXene) катализаторының АП-ның термиялық ыдырауына әсері жан-жақты бағаланды. Яғни, катализатордың болуына байланысты ыдырау температурасының төмендеуі немесе жылу эффектісінің ұлғаюы материалдың каталитикалық белсенділігін дәлелдейді, бұл өз кезегінде композиттің энергетикалық құрылғыларда, сенсорлық жүйелерде немесе термиялық детонация процестерінде қолдану әлеуетін арттырады. Сонымен қатар, әртүрлі қыздыру жылдамдығы арқылы алынған деректер реакция кинетикасын талдауға және термиялық тұрақтылықты салыстыруға мүмкіндік береді [106, 107].

2.4. АП негізінде дайындалған қатты отынның жану жылдамдығын анықтау

Аммоний перхлораты негізіндегі қатты отынның жану жылдамдығын анықтау – зымыран техникасында аса маңызды ғылыми-техникалық міндет. Бұл көрсеткіш қозғалтқыштың сенімділігі мен тиімділігін ғана емес, сонымен қатар бүкіл ұшу жүйесінің қауіпсіздігін қамтамасыз етеді. Жану жылдамдығы қозғалтқыштың тарту күшін, жану процесінің тұрақтылығын және отынның толық пайдаланылуын айқындайды. Егер ол шамадан тыс жоғары болса, қысымның күрт артуынан жарылыс қаупі туындайды, ал тым төмен болса, қозғалтқыштың істен шығуына немесе қажетті тарту күшін бере алмауына әкеледі. Жану жылдамдығын нақты өлшеу арқылы отынның физика-химиялық қасиеттерін бағалауға, әртүрлі катализаторлардың тиімділігін салыстыруға және жаңа композицияларды сынауға мүмкіндік бар. Бұл зерттеулер зымыран қозғалтқыштарының жұмысын оңтайландыруға, ұшу траекториясын дәл есептеуге және ғарыштық тасымалдау жүйелерінің тиімділігін арттыруға жол ашады. Сонымен қатар, жану жылдамдығын бақылау арқылы отынның ұзақ мерзімді сақталу тұрақтылығы мен өндірістік қауіпсіздігі де қамтамасыз етіледі.

Осылайша, аммоний перхлораты негізіндегі қатты отынның жану жылдамдығын анықтау – тек қозғалтқыштың жұмысын сипаттайтын параметр емес, ол жаңа материалдарды сынақтан өткізуге, инновациялық технологияларды дамытуға және ғарыштық бағдарламалардың табысты жүзеге асуына ықпал ететін негізгі фактор болып табылады.

2.4.1. Ti_3C_2 (MXene) -ның әр түрлі массалық үлесінде композиттік отынды дайындау

АП негізіндегі отынның жану механизмінің кейбір ерекшеліктерін зерттеуге арналған эксперименттер қазіргі уақытта қабылданған модельге қатысты қысқаша талқыланады. АП өте алуан түрлі жағдайларда жануын газдандыру процесі туралы жаңа эксперименттік деректер диссоциация әдетте кинетикалық ыдырау заңымен (активтену энергиясы шамамен 30 ккал/моль), содан кейін тепе-теңдік заңымен жақсырақ бейнеленетінін көрсетеді. Жану кезінде конденсацияланған фазадағы кейбір экзотермиялық тотығу-

тотықсыздану реакциясы тұздың диссоциациясымен бірге жүруі мүмкін. Төмен қысымда аммоний перхлоратының органикалық отынмен композициялық қоспаларының жану жылдамдығына жану жылуынан басқа отын байланыстырғыш қасиеттері аз әсер етеді, бірақ жоғары қысымда керісінше болады. Мұның ықтимал себептері эксперименталды түрде зерттелді. Тұрақты соңғы жалын температурасында байланыстырғыштың көлемдік жүктемесі оның термиялық тұрақтылығынан маңыздырақ болып көрінеді және аммоний перхлоратының монопропеллантты жалынының жоғары қысымда таралуына кедергі келтіретін отын "тоскауылы" идеясы сақталады. Аммоний перхлоратының байланыстырғыш интерфейстері бойымен жалынның таралу жылдамдығы сәйкес композиттік отынның жану жылдамдығынан айтарлықтай ерекшеленбейді және қазір жылдамдықты реттейтін функция болып көрінбейді.

Қазірге дейін аммоний перхлораты негізінде қатты отынның жануына көптеген жұмыстар жасалды. Отынның негізгі тотықтырғышы ретінде аммоний перхлоратын ішінара немесе толық ауыстыруын қарастыратын, аммоний перхлораты бар қатты отындар дәуірі өткенге айналады десекте, жаңа жүйелерді сыни тұрғыдан түсіну, біздің ойымызша, бұл мәселеге қайта оралуды талап етеді.

Осы уақытқа дейін аммоний перхлораты негізіндегі қатты отынның жануын оңтайландыру бойынша көптеген зерттеулер жүргізілді. Дегенмен, аммоний перхлоратының негізгі отын тотықтырғышы ретінде ішінара немесе толық ауыстырылуын ескере отырып, аммоний перхлораты бар қатты отын дәуірі өткенге айналады деп айтылғанда, жаңа жүйелерді сыни тұрғыдан түсіну, біздің ойымызша, бұл мәселеге қайта оралуды талап етеді.

Қазіргі заманғы қатты отынды зымыран қозғалтқыштары (ҚОЗҚ) аса қуатты және сенімді болу үшін дамыған композиттік қатты отын түрлерін пайдаланады. Бұл отындар бір-бірімен тығыз байланысқан бірнеше негізгі компоненттен тұрады. Әдетте олардың құрамына тотығу процесін қамтамасыз ететін тотықтырғыш, отын ретіндегі металл ұнтағы және құрылымды берік ұстауға мүмкіндік беретін полимер байланыстырғыш кіреді.

Осы композиттік қатты отын құрамында кеңінен қолданылатын тотығуыш - бұл аммоний перхлоратын (АП) қамтитын химиялық қосылыс. АП - аса күшті тотықтырғыш ретінде белгілі, ол жану кезінде оттегіні бөліп шығарады және жану процесін белсенді түрде қолдайды. Бұл зымыран қозғалтқышының жоғары температурада және қысымда жұмыс істеуіне мүмкіндік береді.

Полимер негізіндегі байланыстырғыш материал - бұл жанатын әрі отын құрамындағы басқа заттарды біріктіріп тұратын компонент. Ол отын қоспасына механикалық беріктік пен тұтастық береді. Мысалы, гидрокси-терминальды полибутадиен (НТРВ) сияқты полимерлер жиі қолданылады.

Ал ұнтақ алюминий - жанатын зат рөлін атқарады. Алюминийдің жану жылуы өте жоғары, сондықтан ол жану температурасын арттырып, зымыран итергіш күшін ұлғайтады. Алюминийдің кішкене бөлшектері үлкен жану бетіне ие болғандықтан, жану жылдамдығы да жоғарылайды.

Осылайша, заманауи композиттік қатты отындар жоғары энергиялы, сенімді және технологиялық тұрғыда оңтайлы құрам болып табылады. Олар зымыран техникасында кеңінен қолданылып, ғарышты игеру мен қорғаныс саласында үлкен рөл атқарады. [108, 109].

Әдебиеттерге, соның ішінде соңғы жылдары жарық көрген эксперименттік және теориялық еңбектерге жасалған жан-жақты шолу негізінде композиттік қатты отын құрамындағы дәстүрлі металл оксидтері (Fe_2O_3, CuO, MnO_2 және т.б.) орнына Ti_3C_2 (MXene) наноқұрылымды материалын қолдану мүмкіндігі қарастырылды. Бұл бағытта жүргізілген зерттеу жұмыстары заманауи қатты отынды зымыран қозғалтқыштарының тиімділігін арттыруда жаңа перспективалар ашатынын, олардың энергетикалық сипаттамаларын жақсартуға, жану процесінің тұрақтылығын күшейтуге және жану өнімдерінің сапасын арттыруға ықпал ететінін көрсетті. Ti_3C_2 (MXene) – ерекше екіөлшемді құрылымға ие, жоғары электр және жылу өткізгіштігі бар материал. Ол отын құрамында жануды катализдеу қабілетімен, сондай-ақ жану процесінің тұрақтылығын арттыруымен ерекшеленіп, жану кезінде бөлінетін энергияның мөлшерін көбейтуге және жану өнімдерінің морфологиясын оңтайландыруға мүмкіндік береді. Зерттеу барысында аталған материалдың тотығу жылдамдығына, жалпы жылу бөлуге, жану өнімдерінің құрылымдық ерекшеліктеріне және олардың физика-химиялық қасиеттеріне әсері жан-жақты талданды. Эксперименттік жұмыстарда АП негізіндегі композиттік қатты отын қоспасы пайдаланылды, оның құрамына төмендегі компоненттер кірді (кесте-7), және бұл компоненттердің өзара үйлесімділігі мен Ti_3C_2 (MXene) катализаторының әсері жану процесінің тиімділігін арттыруда шешуші рөл атқаратыны анықталды. Сонымен қатар, алынған нәтижелер Ti_3C_2 (MXene) -нің дәстүрлі металл оксидтерін алмастыратын перспективалы материал екенін дәлелдеп қана қоймай, болашақта қатты зымыран отындарының жаңа буынын әзірлеуге және ғарыштық тасымалдау технологияларын жетілдіруге айтарлықтай үлес қосатынын көрсетті.

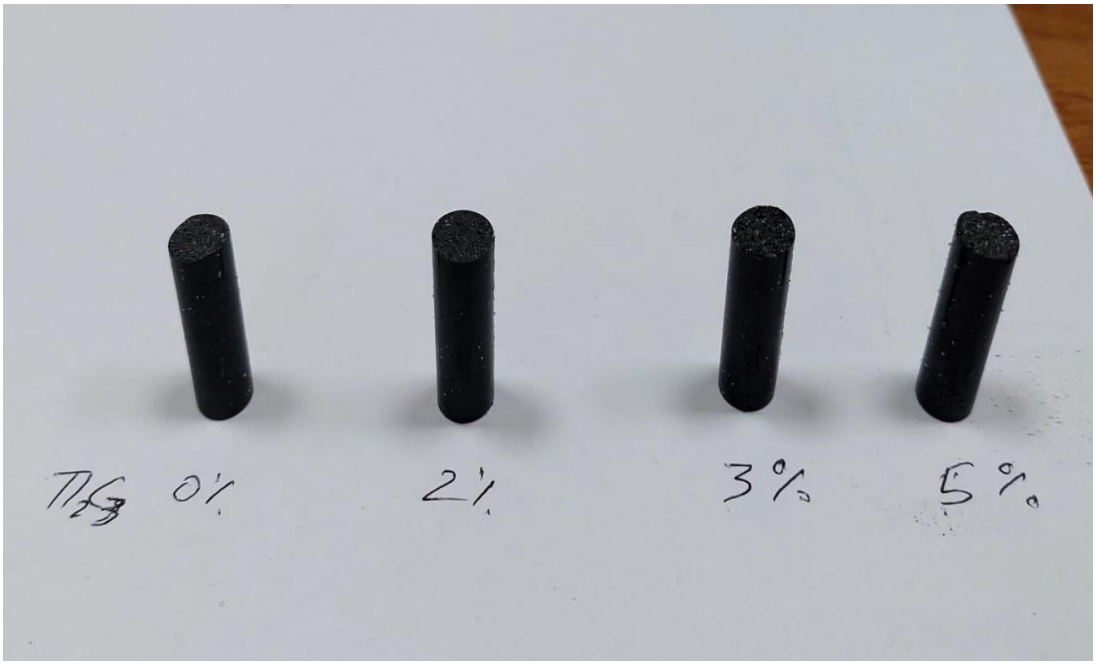
7 - кесте. АП негізіндегі қатты зымыран отынының құрамдас бөліктері салмақтың пайыздық үлесі (%) бойынша

Үлгі, №	Құрамы, %			
	Ti_2C_3	AI	NH_4ClO_4	ПУ
1	0	18	60	22
2	2	18	58	22
3	3	18	57	22
4	5	18	55	22

Зерттеу барысында композиттік қатты отынның төрт типтік үлгісі 6-кестеде көрсетілген компоненттердің массалық үлесіне сүйене отырып арнайы әзірленіп, тәжірибелік сынақтарға дайындалды. Әр үлгінің дайындалу кезеңі

стандартталған және мұқият реттелген, технологиялық жағынан бірізді процесс негізінде жүзеге асырылды [105]. Бұл тәсіл үлгілер арасында құрылымдық және функционалдық сәйкестік болуын қамтамасыз етіп, алынған нәтижелердің салыстырмалылығын арттыруға бағытталған.

Қатты зымыран отындарын дайындау жоғары дәлдікті, қауіпсіздікті және технологиялық тәртіпті талап ететін көпсатылы әрі күрделі процесс. Бұл кезеңде әрбір компоненттің физика-химиялық қасиеттері, өзара әрекеттесу мүмкіндігі, термохимиялық тұрақтылығы және композициялық құрылымдағы орны мұқият ескеріледі. Алдымен отын құрамына кіретін белсенді компоненттер алюминий (Al) отын ретінде, АП - тотықтырғыш ретінде және Ti_3C_2 катализатор немесе функционалдық қоспа ретінде, алдын ала есептелген массалық үлеске сәйкес жоғары дәлдікпен өлшенеді (7 - кестеде көрсетілгендей). Бұл өлшеу барысында аналитикалық таразы қолданылады, себебі массалық балансты сақтау және ықтимал қателіктерді болдырмау дайын өнімнің сапасына тікелей әсер етеді. Өлшенген құрғақ ұнтақтар механикалық араластырғыштарда немесе қолмен ұзақ уақыт бойы мұқият араластырылып, біртекті дисперсия алынады. Бұл бөлшектердің біркелкі таралуын қамтамасыз етіп, жану процесінің тұрақтылығы мен тиімділігін арттырады. Араластырудан кейін қоспаға байланыстырғыш ретінде сұйық полиуретан (ПУ) белгілі мөлшерде қосылып, толық ылғалданғанша араластырылып, біртекті массаға айналады. Байланыстырғыш барлық компоненттерді біріктіріп, композициялық құрылым түзеді, бұл механикалық беріктік пен термиялық сенімділікті қамтамасыз етеді. Дайын масса цилиндр пішінді қалыптарға (биіктігі 20 мм, диаметрі 8 мм) құйылып, формаға келтіріледі(9 - суретте көрсетілгендей). Қалыптау кезінде геометриялық параметрлердің біркелкілігіне ерекше назар аударылады, себебі кейінгі термохимиялық талдаулардың дәлдігі мен салыстырмалылығы осыған байланысты. Қалыпталған үлгілер вакуумдық ортада, 40–60 °C температура режимінде екі тәулік бойы біртіндеп кептіріледі. Бұл кезеңде артық ылғал жойылып, ауа көпіршіктері шығарылады, полимерлік байланыстырғыш толық қатады, ал ішкі құрылым тұрақтанып, материал термиялық және механикалық тұрғыдан тұрақты күйге келеді. Барлық жұмыс арнайы желдетілетін зертханалық ортада жүргізіледі, ал зерттеуші міндетті түрде жеке қорғаныс құралдарын көзілдірік, қолғап, халат және қажет болған жағдайда респиратор қолдануы тиіс. Реагенттермен жұмыс істеу кезінде термиялық, химиялық және механикалық қауіптер ескеріліп, тиісті шаралар қабылданады. Осылайша дайындалған қатты зымыран отыны - құрамдық дәлдігі, құрылымдық тұрақтылығы және геометриялық біртектілігімен - ғылыми зерттеулер мен тәжірибелік сынақтар үшін сенімді әрі стандартталған материал ретінде қолданылады[110].



9 - сурет. Ti_3C_2-нің әр түрлі пайыздық көрсеткішінде дайындалған қатты отынның үлгілері

Байланыстырғыш ретінде пайдаланылған материал полиуретан (ПУ) болып табылады. Полиуретанның (ПУ) химиялық формуласы нақты бір тұрақты формуламен анықталмайды. Өйткені бұл полимер әртүрлі мономерлердің қоспасынан тұрады және оның құрамындағы элементтер мен байланыстар әртүрлі болуы мүмкін. Бірақ жалпы түрде, полиуретанның құрылымын былайша көрсетуге болады:

Полиуретан бұл уретан байланыстары (–NH–CO–O–) бар полимер.

Полиуретанның химиялық формуласы келесідей түрде жалпы түрде жазылуы мүмкін:

$$[–O–C(NH)–R–C(O)–O–]_n$$

Мұндағы:
- R — органикалық топ (мысалы, алкил немесе ароматтық топ),
- n — полимерлену дәрежесін білдіретін сан.

2.4.2. Жоғары қысымды қондырғыда АП негізіндегі қатты отынды жағу

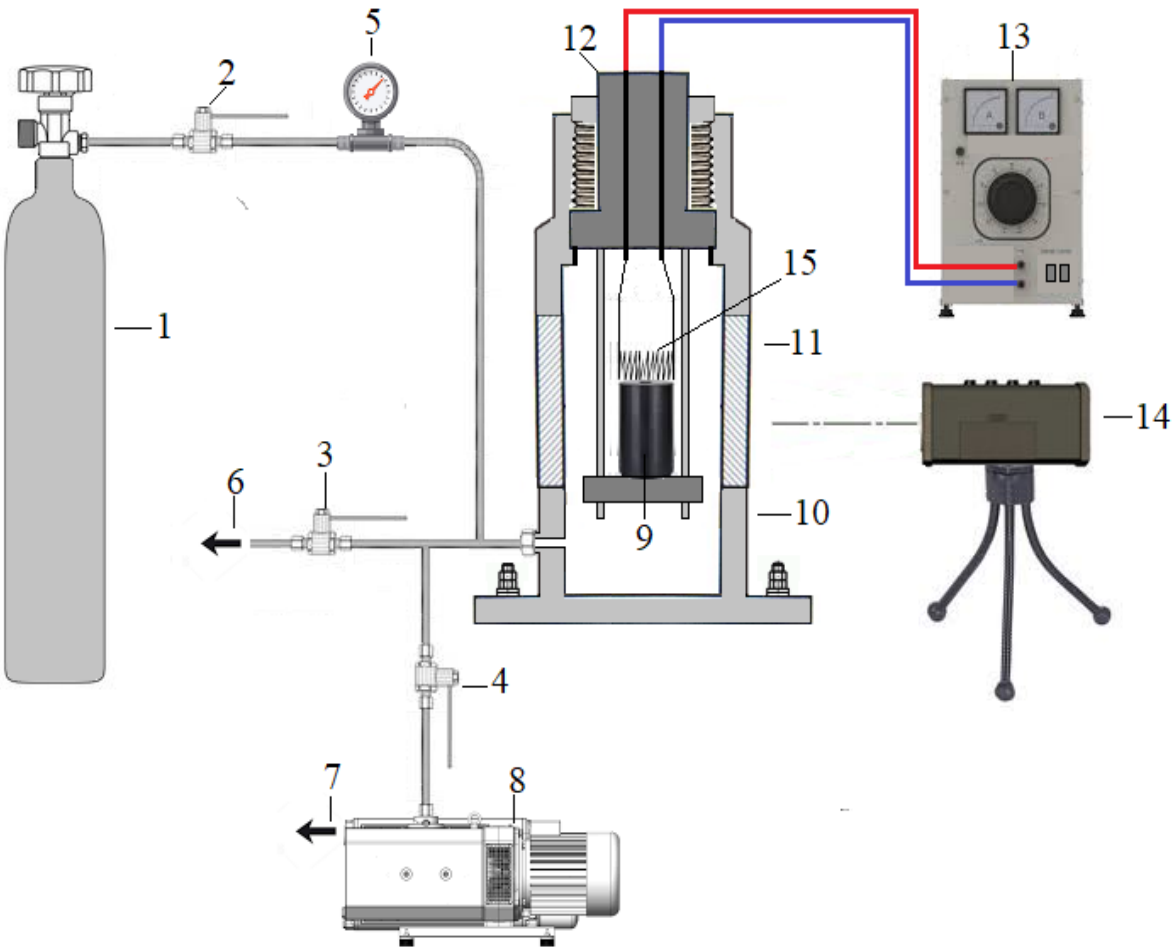
Ғарыштың кең кеңістігінде ғаламды тереңірек зерттеуге және түсінуге деген адамзаттың мәңгілік ұмтылысы оны техникалық және ғылыми тұрғыдан жаңа биіктерге жетелеуді жалғастырып келеді. Ғарышты игеру процесі, әсіресе XX ғасырдың екінші жартысынан бастап, негізінен сенімді, қуатты және тиімді қозғаушы жүйелердің қарқынды дамуына байланысты мүмкін болды. Бұл жүйелер алыс орбиталарға шығу, ғарыш аппараттарын дәл бағыттау және жүктемелерді тасымалдау сынды күрделі міндеттерді жүзеге асырудың негізі. Осыған байланысты, қатты зымыран отындары спутниктерді,

ғылыми аппаратураларды және тіпті экипаждық миссияларды ғарышқа ұшыруда шешуші рөл атқаратын құрамдас жүйе ретінде айрықша маңызға ие. Қатты зымыран отынын құрайтын түрлі компоненттердің ішінде химиялық жағынан ең белсенді әрі энергетикалық жағынан ең тиімді тотықтырғыш ретінде АП нағыз жұмыс күші ретінде ерекшеленеді.

Қатты зымыран отындарының жану жылдамдығын зерттеу жұмыстары зымыран техникасының сенімділігін, басқарылымдылығын және энергетикалық тиімділігін арттыру үшін маңызды орын алады. Бұл параметр отын жанған кезде қаншалықты қарқынды энергия бөлінетінін, жану фронтының таралуын және зымыран қозғалтқышының итергіш күшін анықтайтын негізгі динамикалық көрсеткіштердің бірі болып табылады. Жану жылдамдығы көптеген факторларға, соның ішінде отынның химиялық құрамына, бөлшек өлшемінің біркелкілігіне, байланыстырғыштың түрі мен құрылымдық тұтқырлығына, катализаторлық немесе модификаторлық қоспалардың болуына және ең маңызды параметрлердің бірі ретінде жану камерасындағы орта қысымына тікелей тәуелді. Бұл факторлардың әрқайсысы жану процесінің кинетикасына өзіндік үлес қосады, сол арқылы қозғалтқыштың жұмыс тиімділігін қалыптастырады.

Жалпы алғанда, жанудың камералық қысымы артқан сайын жану жылдамдығы да жоғарылайтын заңдылық байқалады. Бұл құбылыс жалын фронтының геометриясы мен жану ортасындағы жылу тасымалдау механизмдерінің өзгеруіне тікелей байланысты. Камерадағы қысым жоғарылаған сайын жану профилі жұқарып, жалын тығызырақ әрі біркелкі таралады, бұл өз кезегінде жылу энергиясының отынға тиімді өтуіне және реакцияның жылдам жүруіне ықпал етеді. Нәтижесінде жану процесі тезірек жүреді және жану аймағының тұрақтылығы артады [110].

Осы зерттеу аясында 7 - кестеде келтірілген қатты отын компоненттерінің массалық үлестері негізінде төрт түрлі тәжірибелік үлгі дайындалып, әртүрлі қысым жағдайларында жануды имитациялау сынақтары жүргізілді. Бұл үлгілер отын құрамы бойынша бір-бірінен нақты катализаторлық немесе құрылымдық параметрлермен ерекшеленіп, олардың жану сипаттамаларын салыстырмалы түрде талдауға, алынған нәтижелерді жүйелі түрде бағалауға және нақты тиімділік көрсеткіштерін анықтауға мүмкіндік берді. Сынақтар 0.1 МПа, 2 МПа, 4 МПа және 6 МПа қысым жағдайларында жүргізілді, бұл әртүрлі қысым диапазонында жану процесінің динамикасын бақылауға және оның негізгі заңдылықтарын айқындауға жағдай жасады.



10 - сурет. Жоғары қысымды қондырғыда амони перхлораты негізіндегі қатты отынды жағудың сызбасы. 1-аргон, 2, 3, 4,- газды айырып қосқыш тиек, 5- манометр, 6, 7- газ шығатын орын, 8-вакуумды сорғы, 9-жағуға арналған үлгі, 10-жоғары қысымды қондырғы, 11-бақылауға арналған терезе, 12- ашылып жабылатын қақпақ, 13- трансформатор, 14- пирометр, 15- қыздырғыш спираль

Осы арқылы қысымның жану жылдамдығына, жалпы энергияның босап шығу механизміне және жану өнімдерінің морфологиясына тікелей әсерін анықтау, сондай-ақ әртүрлі жұмыс орталарындағы термодинамикалық тұрақтылық пен тиімділік көрсеткіштерін кешенді түрде бағалау көзделді. Мұндай сынақтар алынған композиттік отын үлгілерінің практикалық қолдану мүмкіндіктерін кеңінен талдауға, олардың сенімділігін арттыруға және болашақта зымыран қозғалтқыштарының энергетикалық тиімділігін жоғарылатуға бағытталған маңызды деректер алуға мүмкіндік береді[110]. Барлық тәжірибелер 10-суретте көрсетілген арнайы жоғары қысымды зертханалық қондырғыда жүзеге асырылды, ол зерттелетін реакциялық процестерді қауіпсіз, реалистік жұмыс шарттарында дәл модельдеуге және заманауи өлшеу және бақылау аспаптары арқылы нақты параметрлерді жазып

алуға мүмкіндік беретін, технологиялық жағынан жоғары деңгейлі жүйе ретінде сипатталады [110].

Зерттеу барысы мынадай кезеңдерден тұрды:

1. Үлгілерді геометриялық сипаттау: сынақ алдында дайындалған цилиндр пішінді қатты отын үлгілерінің биіктігі мен диаметрі дәл өлшенді. Бұл мәліметтер жану жылдамдығын нақты есептеу үшін қажет.

2. Қысымда жағу сынақтары: әр үлгі белгіленген қысым мәнінде қондырғы ішінде тұтатылды. Жану барысы бейнекамера арқылы толық тіркелді. Видео материал кейіннен жану уақыты мен пішінін анықтау үшін талданды.

3. Температураны бақылау: жану кезіндегі температура пирометр құрылғысы көмегімен нақты уақыт режимінде өлшенді, бұл жану процессінің термодинамикалық сипаттамаларын бағалауға мүмкіндік берді.

4. Жану жылдамдығын есептеу: жану уақыты мен жанған қашықтық бойынша жанудың нақты жылдамдығы мм/с, см/с өлшем бірліктерінде есептелді.

Бұл зерттеулер қатты отындардың қысымға тәуелді жану қасиеттерін түсінуге және оптималды құрамды таңдауға мүмкіндік берді. Зерттеу нәтижелері отынды одан әрі жетілдіруге, сондай-ақ қозғалтқыштың жұмыс режиміне сәйкес нақты параметрлерді анықтауға маңызды негіз болады.

Зымыран қозғалтқышы тұтанған кезде аммоний перхлоратының тотықтырғышы экзотермиялық жолмен ыдырап, оттегі газы (O_2) түрінде оттегінің көп мөлшерін шығарады. Содан кейін бұл оттегі алюминий ұнтағы немесе басқа металл қоспалары болсын, отынмен қосылып, металл оксидтері мен әртүрлі жану өнімдерін түзеді. Реакция үлкен мөлшерде жылу мен газды шығарып қана қоймайды, сонымен қатар өзінің тотықтырғышын шығарады, бұл оны барлық отын тұтынылғанша өзін-өзі қамтамасыз етеді.

АП, химиялық формуласы NH_4ClO_4, аммоний катиондарынан (NH_4^+) және перхлорат аниондарынан (ClO_4^-) тұратын бейорганикалық тұз. Аммоний перхлораты-ақ, кристалды, суда еритін ұсақ ұнтақ. Бұл өте күшті тотықтырғыш, яғни ол зымыранның отын қоспасындағы басқа материалдардың жануын қамтамасыз ету үшін оттегімен оңай қамтамасыз етеді. Ұнтақ алюминий немесе басқа металл отындары сияқты қолайлы отынмен біріктірілгенде, АП қоспасы жоғары тиімді және қуатты қатты зымыран отынын құрайды.

2.5. Үлгілерді талдау әдістері

2.5.1. СЭМ және ЭДРС талдау әдістері

Үлгілердің микроқұрылымы 15 кВ үдеткіш кернеуі бар Quanta 3D 200i қос жүйесіндегі сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) әдісі арқылы жан-жақты зерттелді. Бұл әдіс материалдардың беткі морфологиясын, құрылымдық ерекшеліктерін және элементтік құрамын анықтауда кеңінен қолданылады.

Сканерлеуші электронды микроскоп қатты үлгілердің бетінде әртүрлі сигналдарды генерациялау үшін жоғары энергиялы электрондардың фокусталған сәулесін пайдаланады. Электрондар мен үлгілердің өзара әрекеттесуінен пайда болатын сигналдар үлгі туралы маңызды ақпарат береді: сыртқы морфология (текстура), химиялық құрам, кристалдық құрылым және үлгіні құрайтын материалдардың бағдарлануы. Көптеген қосымшаларда деректер үлгінің таңдалған бетінің ауданы бойынша жиналып, қасиеттердегі кеңістіктік ауытқуларды көрсететін екі өлшемді кескін жасалады [105].

СЭМ әдісі арқылы ені шамамен 1 см-ден 5 мкм-ге дейінгі аумақтарды сканерлеу режимінде суретке түсіруге болады. Үлкейту диапазоны 20х-тан 30 000х-қа дейін жетеді, ал кеңістіктік ажыратымдылығы 50–100 нм аралығында. Сонымен қатар, СЭМ үлгідегі таңдалған нүктелердің орналасуына талдау жүргізуге қабілетті, бұл тәсіл әсіресе химиялық құрамдарды, кристалдық құрылымды және кристалдық бағдарларды сапалы немесе жартылай сандық анықтауда пайдалы. СЭМ-дегі үдетілген электрондар кинетикалық энергияның едәуір мөлшерін тасымалдайды. Бұл энергия қатты сынамада электрондардың баяулау процесінде үлгімен әрекеттесіп, әртүрлі сигналдар түрінде бөлінеді. Мұндай сигналдарға қайталама электрондар (морфология мен топографияны бейнелеу үшін), кері шашыраған электрондар (құрамдық контрасттарды көрсету үшін), дифракцияланған кері шашыраған электрондар (кристалдық құрылымдарды анықтау үшін), фотондар (рентгендік сәулелерді генерациялау үшін), көрінетін жарық (катодолюминесценция –) және жылу жатады [111].

Үлгілерді бейнелеуде қайталама электрондар мен кері шашыраған электрондар жиі қолданылады. Қайталама электрондар үлгінің морфологиясы мен топографиясын анықтауда ең құнды болса, кері шашыраған электрондар көп фазалы үлгілердегі құрамдық айырмашылықтарды жылдам ажыратуға мүмкіндік береді. Рентгендік генерация түскен электрондардың атомдық орбиталдардағы электрондармен серпімді емес соқтығысуы нәтижесінде пайда болады. Қозған электрондар төменгі энергетикалық күйлерге оралғанда, тұрақты толқын ұзындығындағы рентген сәулелерін шығарады. Әрбір элемент үшін бұл сәулелердің жиынтығы бірегей сипатқа ие, сондықтан үлгінің элементтік құрамын анықтауға мүмкіндік береді. СЭМ талдауы "бұзбайтын" әдіс болып саналады, яғни үлгі көлемін жоғалтпай бірнеше рет талдау жүргізуге болады [112].

СЭМ әдісінің артықшылықтары мен шектеулері

Артықшылықтары. Қатты материалдарды зерттеуде СЭМ-пен салыстыруға болатын әмбебап құрал жоқ деуге болады. СЭМ барлық салаларда – геологиядан бастап материалтану мен өнеркәсіпке дейін – кеңінен қолданылады. Құрылғыларды пайдалану салыстырмалы түрде оңай, интерфейстері интуитивті, ал көптеген үлгілер минималды дайындықты қажет етеді. Деректерді жинау жылдам әрі қазіргі заманғы СЭМ нәтижелерді сандық форматта сақтайды, бұл оларды портативті әрі ыңғайлы етеді.

Шектеулері. Үлгілер қатты болуы тиіс және микроскоп камерасына сәйкес келуі қажет. Көлденең өлшемдер әдетте 10 см-ден аспайды, ал тік

өлшемдер сирек 40 мм-ден асады. Төмен қысымда газ бөлетін немесе "дымқыл" үлгілер (мысалы, көмірсутектермен қаныққан тау жыныстары, органикалық материалдар, ісінетін саздар) кәдімгі СЭМ-де зерттеуге жарамсыз. Дегенмен, төмен вакуумдық экологиялық СЭМ үлгілердің осы түрлерін зерттеуге мүмкіндік береді. СЭМ детекторлары өте жеңіл элементтерді (H, He, Li) анықтай алмайды, ал көптеген құралдар атомдық саны 11-ден (Na) төмен элементтерді тіркеуге қабілетсіз. Қатты күйдегі рентген детекторлары (ҚРД) жылдам әрі ыңғайлы болғанымен, олардың энергия ажыратымдылығы төмен және аз мөлшердегі элементтерге сезімталдығы шектеулі. Электр оқшаулағыш үлгілерді зерттеу үшін арнайы өткізгіш жабын қажет [112].

Энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDX/ЭДРС)

ЭДРС – СЭМ-мен бірге қолданылатын қосымша талдау әдісі. Ол үлгінің элементтік құрамын анықтауға және химиялық сипаттама жасауға мүмкіндік береді. Әдіс рентгендік қозудың үлгі атомдарымен өзара әрекеттесуіне негізделген. Әрбір элементтің атомдық құрылымы бірегей болғандықтан, оның спектрінде ерекше шыңдар пайда болады. Бұл принцип Мозли заңымен түсіндіріледі, ол рентген сәулелерінің энергиясын жоғары дәлдікпен болжауға мүмкіндік береді [113].

ЭДРС кезінде үлгіге электрондар немесе рентген сәулелері бағытталады. Ішкі қабықтағы электрондар қозып, орбитадан шығарылғанда, бос орын жоғары энергиялы қабықтағы электронмен толтырылады. Энергия айырмашылығы рентген сәулесі түрінде бөлініп шығады. Осы сәулелердің энергиясы мен саны спектрометр арқылы өлшеніп, үлгінің элементтік құрамын анықтауға мүмкіндік береді. Бұл әдіс материалдардың химиялық құрамын дәл әрі сенімді сипаттауға жағдай жасайды. ЭДРС талдауының артықшылығы – ол СЭМ кескіндерімен бірге қолданылғанда үлгінің морфологиясы мен элементтік құрамын кешенді түрде бағалауға мүмкіндік береді. Осылайша, зерттеу нәтижелері материалдың құрылымдық ерекшеліктерін ғана емес, сонымен қатар оның функционалдық қасиеттерін де айқындауға көмектеседі [114].

2.5.2. Дифференциалды термиялық талдау (ДТА) және термогравиметриялық талдау (ТГ)

АП-ның термиялық ыдырауы *netzsch* (Германия) фирмасының STA 409 PC/PG дифференциалды сканерлеу калориметрінде 10 °C/мин қыздыру жылдамдығымен инертті және тотығу атмосферасында зерттелді[105]. Бұл құралдың басты ерекшелігі – бір мезгілде бірнеше термоаналитикалық әдістерді қолдануға мүмкіндік беруі, соның арқасында үлгінің термиялық тұрақтылығы, фазалық өзгерістері, массалық жоғалуы және жылу эффектілері туралы кешенді ақпарат алынады. Мұндай тәсіл материалдың термодинамикалық қасиеттерін толық сипаттауға, оның құрылымдық өзгерістерін нақты бақылауға және алынған деректерді салыстырмалы түрде талдауға жағдай жасайды. Сонымен қатар, бұл әдіс үлгінің ыдырау механизмін, фазалық ауысулардың басталу және аяқталу температураларын,

жылу бөліну немесе сіңірілу процестерін анықтауға мүмкіндік береді. Осындай кешенді талдау нәтижесінде материалдың физика-химиялық қасиеттері туралы тереңірек түсінік қалыптасып, оның практикалық қолданылу тиімділігін бағалауға және жаңа композициялық жүйелерді жобалауға негіз қаланады.

Дифференциалды термиялық талдау (ДТА) дифференциалды сканерлеу калориметриясына ұқсас әдіс болып табылады. ДТА кезінде зерттелетін материал мен инертті сілтеме бірдей жылу циклдарынан өтеді, ал олардың арасындағы температура айырмашылығы тіркеліп, уақытқа немесе температураға қатысты график түрінде беріледі ДТА қисығы немесе термограмма) [115]. Бұл қисық үлгідегі экзотермиялық немесе эндотермиялық өзгерістерді анықтауға мүмкіндік береді. Алынған деректер әйнектің ауысуы, кристалдануы, балқуы және сублимациясы сияқты фазалық түрленулерді сипаттайды. ДТА шыңының астындағы аймақ энтальпияның өзгерісін көрсетеді, бірақ үлгінің жылу сыйымдылығына әсер етпейді. Осылайша, ДТА әдісі материалдың фазалық ауысуларын сапалы түрде бағалауға мүмкіндік береді, ал оның нәтижелері үлгінің құрылымдық тұрақтылығын анықтауда маңызды рөл атқарады.

Термогравиметриялық дифференциалды талдау (ТГ/ДТА) – бір эксперименттің өзінде үлгінің бірнеше жылу қасиеттерін бір мезгілде сипаттауға мүмкіндік беретін заманауи жылу анализаторы. Оның ТГ компоненті үлгінің ыдырау, тотықсыздану немесе тотығу жүретін нақты температураларын өлшейді және осы процестер барысында үлгінің салмағының өзгерісін үздіксіз бақылайды. Мұндай өзгерістер әртүрлі физикалық немесе химиялық процестерге байланысты болуы мүмкін, мысалы, үлгінің құрамындағы ұшпа заттардың буланuы, газ бөлінуі немесе күрделі фазалық ауысулардың орын алуы. Ал ДТА компоненті процестің эндотермиялық немесе экзотермиялық сипатын көрсетіп қана қоймай, сонымен қатар масса жоғалмайтын фазалық өзгерістерді – балқу, кристалдану немесе шыны ауысулары сияқты құбылыстарды тіркеуге қабілетті. Негізінде, ТГ/ДТА стандартты термогравиметриялық талдауға (ТГТ) ұқсас болғанымен, ол қосымша ақпарат береді: үлгінің салмақ өзгерісімен қатар жылу эффектілерін де көрсетеді, бұл материалдың термодинамикалық мінез-құлқын тереңірек түсінуге мүмкіндік береді. Бағдарламаланған температура диапазонындағы салмақтың пайыздық өзгерісін графикке түсіру арқылы үлгінің салмағын жоғалтуына немесе өсуіне себеп болған процестерді егжей-тегжейлі зерттеуге болады [116]. ТГ/ДТА әдісі материалдардың жылу тұрақтылығын зерттеуде, бақыланатын атмосфера жағдайында массалық өзгерістерді бақылауда, металдар мен қорытпалардың фазалық ауысуларын анықтауда, фазалық ауысулардың сапалық талдауында (балқу, шыны ауысуы, кристалдану), сондай-ақ тотығу немесе тотықсыздану атмосферасының материалдарға әсерін бағалауда кеңінен қолданылады. Бұл әдіс полимерлерді, органикалық және бейорганикалық материалдарды талдауда да тиімді болып саналады. Оның артықшылықтарына материалдардың жылу қасиеттерін жылдам скрининг жасау, термогравиметрия және фазалық ауысу деректерін

бір уақытта алу, шағын үлгі өлшемімен жұмыс істеу, атмосфераны таңдау мүмкіндігі (инертті немесе реактивті), сондай-ақ жоғары температуралық талдауларға қолайлылығы жатады. Дегенмен, бұл әдіс жылу сыйымдылығын тікелей өлшемейді және энтальпияның өзгерісін сандық тұрғыда анықтай алмайды, сондықтан кейбір жағдайларда қосымша әдістермен толықтыруды қажет етеді [116]. ТГ/ДТА құрылғысының техникалық сипаттамаларына тоқталсақ: температура диапазоны қоршаған ортадан 1100 °C дейін жетеді, атмосфера ретінде инертті газдар (аргон, азот), тотықтырғыш орта (O_2, ауа), редуктивті орта (сутегі/аргон қоспасы) қолданылады. Үлгі массасы 0,1–180 мг аралығында, ал қыздыру жылдамдығы 0,01–100 °C/мин аралығында реттеледі [117]. ДТА құрылғысы үлгі ұстағыштан, терможұптардан, үлгі контейнерлерінен, керамикалық немесе металл блоктан, пештен, температура бағдарламашысынан және жазу жүйесінен тұрады. Негізгі ерекшелігі – вольтметрге қосылған екі термопараның болуы: біреуі инертті материалға (мысалы, Al_2O_3), екіншісі зерттелетін үлгіге орналастырылады. Температура жоғарылаған кезде үлгі фазалық ауысудан өтсе, вольтметрде қысқа ауытқу байқалады. Бұл жасырын жылудың бөлінуіне немесе сіңірілуіне байланысты, сондықтан алынған деректер үлгінің нақты фазалық мінез-құлқын сипаттауда аса құнды болып табылады.

Қазіргі нарықта өндірушілердің көпшілігі шынайы ДТА жүйелерін жасамайды, керісінше бұл технологияны термогравиметриялық талдау (ТГТ) жүйелеріне енгізіп отыр. Бағдарламалық қамтамасыз етудегі жетістіктердің арқасында қазіргі құралдар массаның жоғалуымен қатар үлгінің температурасы мен жылу ағынын бір уақытта тіркей алады. ТГТ-ның үш негізгі вариациясы бар: динамикалық ТГТ – температура уақыт өте келе артып, масса өзгерісі тіркеледі, бұл газ бөліну температурасын анықтауға мүмкіндік береді; статикалық ТГТ – температура тұрақты болып қалады, ал масса өзгерісі бақыланады, бұл материалдың белгілі бір температураға төзімділігін зерттеуге қолайлы; квази-статикалық ТГТ – үлгі бірнеше температура аралықтарында қыздырылып, белгілі уақыт ұсталады, бұл әдіс әртүрлі температурада әртүрлі жолмен ыдырайтын материалдарды сипаттауға мүмкіндік береді. Осылайша, ТГ/ДТА әдісі материалдардың термиялық қасиеттерін кешенді түрде зерттеуге, олардың фазалық ауысуларын, ыдырау процестерін және термиялық тұрақтылығын анықтауға мүмкіндік береді, ал алынған нәтижелер жаңа композициялық жүйелерді әзірлеуде және олардың эксплуатациялық қасиеттерін болжауда шешуші рөл атқарады [115].

Термогравиметриялық талдау (ТГ) – материалдардың термиялық тұрақтылығын, құрамын және деградация процесін зерттеуге арналған жоғары дәлдіктегі аналитикалық әдіс. Бұл әдіс барысында үлгінің массасы температура өзгерген сайын үздіксіз бақыланады, ал атмосфера ретінде ауа, азот, оттегі немесе арнайы газдар қолданылады. ТГ кезінде температуралық сканерлеу екі режимде жүргізіледі: изотермиялық (тұрақты температурада) немесе динамикалық (температура біртіндеп артады). Үлгі қызған кезде оның құрамындағы ұшпа заттар, ылғал немесе органикалық компоненттер буланып, масса азаяды, ал бейорганикалық қоспалар немесе толтырғыштар белгілі бір

температураға дейін тұрақты сақталады. Атмосфераның әсері де маңызды: мысалы, оттегі тотықтыру реакцияларын күшейтіп, үлгінің толық ыдырауына ықпал етеді, ал азот инертті орта ретінде әрекет етіп, материалдың тек физикалық өзгерістерін бақылауға мүмкіндік береді. ТГ нәтижелері масса–температуралық қисық арқылы материалдың буланuын, полимердің ыдырауын, бейорганикалық толтырғыштардың болуын және олардың ыдырау сатыларын көрсетеді. Салмақ жоғалту температурасы материалдың экстремалды жағдайларда қалай әрекет ететінін болжауға мүмкіндік береді, ал арнайы атмосфераларда көміртекті қара мен бейорганикалық толтырғыштардың нақты мөлшері анықталады [116, 117].

Құрылғы сипаттамаларына тоқталсақ: жұмыс температурасы қоршаған ортадан 1000 °C және одан жоғары, дәлдігі грамның миллионнан бір бөлігін анықтай алады [118]. Үлгі салмағы материал түріне байланысты өзгереді: полимерлер үшін 10–20 мг, бейорганикалық және металл үлгілер үшін 40–50 мг. Мұндай жоғары сезімталдық пен кең температура диапазоны зерттеушілерге материалдардың термиялық қасиеттерін жан-жақты талдауға мүмкіндік береді. Осылайша, ДТА және ТГ әдістерін бірлесіп қолдану материалдардың термиялық қасиеттерін кешенді түрде зерттеуге, олардың фазалық ауысуларын, ыдырау процестерін және термиялық тұрақтылығын анықтауға жағдай жасайды. Бұл әдістердің нәтижелері алынған материалдардың практикалық қолданылу тиімділігін бағалауда, жаңа композициялық жүйелерді әзірлеуде, олардың эксплуатациялық қасиеттерін болжауда және болашақта энергетика, полимерлік материалдар, металлургия, нанотехнология сияқты салаларда кеңінен қолдануға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, ТГ және ДТА әдістері материалдардың ұзақ мерзімді сенімділігін бағалауда, олардың термиялық қартаюын зерттеуде және жаңа буын функционалды материалдарды жобалауда шешуші рөл атқарады.

2.5.3. Рентгендік фазалық анализ (РФА)

Рентгендік фазалық талдау (РФА) – кристалдық материалдардың құрылымын зерттеуде ең сенімді және кеңінен қолданылатын әдістердің бірі. Бұл әдіс физикалық құбылыс – рентген сәулелерінің дифракциясына негізделген. Кристалдық тордағы атомдар рентген сәулелерін когерентті түрде шашыратып, белгілі бір бұрыштарда интерференциялық максимумдар түзеді. Осы максимумдар дифрактограммада тіркеліп, үлгінің фазалық құрамын анықтауға мүмкіндік береді.

Барлық үлгілердегі рентгендік фазалық талдау келесі түсірілім параметрлерінде жүргізілді:

- Орнату атауы: Rigaku MiniFlex 600;
- Өндіруші ел: Жапония;
- Түтік кернеуі мен тогы: 40 kV, 15 mA;
- Түтік аноды: Cu (Kα = 1.5418 Å);
- Түтікті салқындату жылдамдығы: 4 л/мин;
- Бұрыш сканерлеу диапазоны: 3–90°.

Rigaku MiniFlex 600 – заманауи зертханалық деңгейдегі дифрактометр, ол жоғары дәлдікпен және сенімділікпен өлшеулер жүргізуге арналған. Құрылғының ықшамдылығы мен автоматтандырылған басқару жүйесі оны ғылыми-зерттеу жұмыстарында, материалтану саласында, сондай-ақ өндірістік сапаны бақылауда кеңінен қолдануға мүмкіндік береді. Бұл аспаптың артықшылықтарының бірі – өлшеу жылдамдығы мен деректерді өңдеудің ыңғайлылығы.

РФА әдісінің негізгі міндеті – зерттелетін үлгіде алынған дифракциялық үлгіні талдау арқылы оның құрамындағы әртүрлі фазаларды анықтау. Ұнтақ әдісі қарапайымдылығы мен әмбебаптығына байланысты кеңінен қолданылады [119]. Бұл әдіс үлгінің кристалдық құрылымын бұзбай, оның фазалық құрамын сапалы және сандық тұрғыда сипаттауға мүмкіндік береді.

Rigaku MiniFlex 600 дифрактометрі арқылы алынған деректер үлгінің кристалдық құрылымын, фазалық құрамын, сондай-ақ кристалдық тордың параметрлерін анықтауға мүмкіндік береді. Бұл аспаптың жоғары сезімталдығы мен кең бұрыштық диапазоны күрделі көпфазалы жүйелерді зерттеуде, жаңа материалдарды сипаттауда және олардың қасиеттерін болжауда шешуші рөл атқарады. Осылайша, Rigaku MiniFlex 600 рентгендік дифрактометрінде жүргізілген фазалық талдау нәтижелері үлгілердің құрылымдық ерекшеліктерін тереңірек түсінуге, олардың фазалық құрамын дәл анықтауға және материалдардың практикалық қолданылу тиімділігін бағалауға мүмкіндік береді.

Рентгендік камералар мен дифрактометрлер дифракциялық үлгіні тіркеу тәсілімен ерекшеленеді. Камераларда бұл сурет фотографиялық пленкаға түсірілсе, дифрактометрлерде – әртүрлі есептегіштердің көмегімен (сцинтилляциялық, пропорционалды, жартылай өткізгіш) тіркеледі. Рентген сәулелерін тіркеу тәсілдерінің кең қолданылуы және фотографиялық әдісті жетілдіру (фокустау камералары, монохроматорлар) фазалық талдау сезімталдығының шекараларын кеңейтіп, ең күрделі жағдайларда да фазалық сәйкестендіру сенімділігін арттырды.

Рентгендік фазалық талдаудың артықшылықтары: әдістің жоғары сенімділігі мен экспрессивтілігі; бұл әдіс тікелей, өйткені принцип кез-келген эталондармен немесе қасиеттердің өзгеруімен жанама салыстыруға негізделмейді, керісінше кристалдық құрылымды тікелей көрсетеді. Әр фазаның ең жақсы сипаттамасы алынғандықтан, әдіс заттың көп мөлшерін қажет етпейді; талдауды үлгіні немесе бөлікті бұзбай жүргізуге болады; сонымен қатар, әдіс қоспадағы фазалардың санын бағалауға мүмкіндік береді. Бұл әдістемелік нұсқаулар ұнтақты рентгенограммаларды алу әдістемесін қарастырады, кейіннен сапалық және сандық талдау арқылы жүзеге асырылады. Қосымшада оксидті және силикатты материалдар технологияларында жиі қолданылатын кейбір қосылыстардың дифрактограммаларын шешуге арналған анықтамалық мәліметтер келтірілген [120].

Рентгендік фазалық талдау ұнтақты рентгендік дифракция негізінде сынаманың химиялық құрамы туралы мәліметтер алуға негізделген. РФТ-дың

негізгі міндеті – зерттелетін үлгіде алынған дифракциялық үлгіні талдау арқылы олардың қоспасындағы әртүрлі фазаларды анықтау. Қоспадағы затты анықтау оның жазықтықаралық арақашықтықтарының жиынтығы және рентгенограммадағы тиісті сызықтардың салыстырмалы қарқындылығы бойынша жүргізіледі. Когерентті түрде шашыраған рентген сәулелері бұл жағдайда кристалдық торды дифракциялық тор ретінде қарастыруға мүмкіндік береді, өйткені кристалдағы жазықтықаралық қашықтық сәулеленудің толқын ұзындығымен салыстыруға болады.

РФА-ның теориялық негізі - Брегг-Вульф шарты [121]. Рентгендік дифракция – заттың рентген сәулесінің толқын ұзындығын өзгертпестен шашырауы. Ол рентген сәулесі кристал арқылы өткен кезде жүзеге асады, ал кристал үш өлшемді дифракциялық тордың рөлін атқарады. Шағылысу тек екі іргелес жазықтықтан шағылысқан толқындардың жүріс айырмашылығы рентген сәулесінің толқын ұзындығының бүтін санына тең болатын бағыттарда ғана байқалады. Бұл құбылыс Вульф-Брегг теңдеуімен өрнектеледі:

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (n=1,2,3...).$$

Мұндағы:

- θ – түскен сәуле мен шағылысу жазықтығы арасындағы бұрыш;
- n – шағылысу тәртібін көрсететін бүтін оң сан;
- λ – рентген сәулесінің толқын ұзындығы;
- d – жазықтық аралық қашықтық.

Бұл теңдік 1913 жылы В. Брегг пен Ю. В. Вульф дербес ашқан заңдылықты білдіреді. Басқаша айтқанда, егер толқын ұзындығы λ сәулесі бір-біріне параллель және d қашықтықта орналасқан атомдық жазықтықтар жиынтығына түссе, онда ол θ бұрышында дифракцияланған сәуле шығарады. Осылайша, кристалл құрылымындағы жалпақ торлар белгілі бір түсу бұрыштарында рентген сәулелерін шағылыстырады. Бұл шағылыстар (дифракцияланған сәулелердің қарқындылығының максимумдары) дифрактограммада жазылады, ал алынған деректер кристалдың заңдылығы мен симметриясын көрсетеді, жазықтықаралық қашықтықтарды, беттер арасындағы бұрыштарды және басқа да құрылымдық параметрлерді өлшеуге мүмкіндік береді. Сондықтан рентгендік фазалық талдау кристалды заттарды диагностикалауда аса маңызды әдіс болып табылады [121, 122].

Рефлекстің қарқындылығы жоғарыда аталған факторлардан басқа рентген аппаратының жұмыс режиміне де байланысты: түтік арқылы өтетін ток, түтіктегі кернеу, саңылаулардың мөлшері, есептегіштің жұмыс режимі, үлгі мен есептегіштің айналу жылдамдығы, диаграмма таспасының тартылу жылдамдығы. Соңында, рефлекстің қарқындылығы берілген фазаның мөлшерімен анықталады. Осылайша, РФА әдісі үлгінің құрылымдық және фазалық құрамын анықтауда, жаңа материалдарды сипаттауда, олардың сапасын бағалауда және ғылыми-зерттеу жұмыстарында кеңінен қолданылады.

2.6. АП және Ti_3C_2 (MXene)/АП қоспасының термиялық ыдырау кинетикасын зерттеу

АП және Ti_3C_2 (MXene)/АП қоспасының термиялық ыдырау кинетикасы қатты зымыран отынының жану процесіндегі термодинамикалық тұрақтылығы мен энергия бөлу тиімділігін сандық және сапалық тұрғыдан бағалауда шешуші рөл атқарады. Бұл көрсеткіштер отын жүйесінің тиімділігін арттыруға, жану процесін оңтайландыруға және қауіпсіздік параметрлерін жақсартуға бағытталған ғылыми-зерттеу жұмыстарында маңызды орын алады. Кинетикалық параметрлер отын қоспасының реакцияға түсу механизмін, жылу бөлу қарқындылығын, тұтану қасиеттерін және жану алдындағы дайындық кезеңдерін дәл болжауға мүмкіндік береді. Термиялық белсенді реакциялардың активтендіру энергиясын есептеуде модельге тәуелсіз изоконверсиялық әдістер ең сенімді және кеңінен қолданылатын тәсілдер болып табылады. Бұл әдістер реакция механизмін алдын ала білуді талап етпейді, сондықтан күрделі көпсатылы процестерді зерттеуде аса тиімді. Полимер материалдары үшін көптеген изоконверсиялық әдістер қолданылғанымен, терміттік реакцияларды зерттеуде бұл әдістер сирек кездеседі және ғылыми әдебиеттерде аз қамтылған. Осыған байланысты, Ti_3C_2 (MXene)/АП қоспасының тұтану реакциясының активтендіру энергиясын анықтау үшін Киссинджер модельсіз кинетикалық талдау әдісін қолдану орынды әрі ғылыми тұрғыдан негізделген шешім болып табылады.

Киссинджер модельсіз кинетикалық талдау әдісі – термиялық талдау кезінде реакцияның активтендіру энергиясын анықтауға арналған модельге тәуелсіз (изоконверсиялық) интегралдық әдіс. Бұл әдіс реакцияның әртүрлі конверсия деңгейлерінде (яғни, реакцияның аяқталу дәрежесінде) алынған деректерді пайдалана отырып, жылдамдықтың температураға тәуелділігін бағалауға мүмкіндік береді. Әдістің артықшылығы – ол реакция механизмін алдын ала білуді талап етпейді, сондықтан күрделі көпсатылы процестерді зерттеуде аса тиімді саналады. Бұл әдіс әсіресе қатты фазалық реакциялар, термиялық ыдырау процестері және жанғыш материалдар үшін қолайлы болып табылады.

Кинетикалық есептеулерді жүргізу үшін төрт түрлі қыздыру жылдамдығы таңдалды: 5, 10, 20 және 30 °C/мин. Бұл жылдамдықтар термиялық процестің әртүрлі динамикасын қамти отырып, реакцияның температураға тәуелділігін жан-жақты бағалауға мүмкіндік береді. Әрбір қыздыру режимінде үлгілер термиялық анализге ұшыратылып, сәйкес T_m (максималды реакция температурасы) мәндері алынған[123]. Алынған деректер негізінде Киссинджер әдісі арқылы активтендіру энергиясы есептеліп, Ti_3C_2 наноқосымшасының АП негізіндегі отынның термиялық тұрақтылығына және тұтану қабілетіне әсері анықталды. Бұл нәтижелер Ti_3C_2 (MXene) наноқосымшасының каталитикалық белсенділігін айқын көрсетіп, оның жану процесін жылдамдататынын, энергия тиімділігін арттыратынын және отын жүйесінің тұрақтылығын күшейтетінін дәлелдейді.

Бұл әдіс ДСК шың ауданының түрлену дәрежесіне (конверсия фракциясына) негізделеді. Атап айтқанда, Киссинджер графигі әдісі келесі жорамалдарға сүйенеді: (1) ДСК спектріндегі шың мәні реакция жылдамдығының максимумына сәйкес келеді; (2) термиялық ыдырау жылдамдығы температураның кері мәнінің функциясы ретінде өрнектеледі [123]. Осы жорамалдар негізінде алынған деректерді талдау арқылы реакцияның кинетикалық параметрлері сенімді түрде анықталып, олардың физика-химиялық мәні ашылады. Бұл тәсіл тек теориялық тұрғыдан ғана емес, практикалық тұрғыдан да маңызды, себебі ол жану процесін басқаруға, отын құрамын оңтайландыруға және жаңа жоғары тиімді композициялық жүйелерді әзірлеуге мүмкіндік береді.

$$\frac{da}{dt} = Aexp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-a)^n \qquad (1)$$

Мұнда α – реакцияның орындалу дәрежесі, n – реакция реттілігі, E – көрінерлік активтендіру энергиясы, ал A – экспоненциалдық коэффициентті білдіреді. Бұл жұмыста есептеу үшін ДСК спектрінің шың температурасы таңдалды, себебі ол реакцияның ең қарқынды жүретін аймағын сипаттайды және процестің кинетикалық параметрлерін сенімді түрде бағалауға мүмкіндік береді. Жоғарыда аталған жорамалға (1) сәйкес, ДСК спектріндегі шың мәні реакция жылдамдығының максимумына сәйкес келеді, яғни дәл осы температурада жүйе ең жоғары энергия бөлумен сипатталады. Осыған байланысты (1)-теңдеудің дифференциалды түрі төмендегідей жазылады, бұл түрлендіру реакцияның жылдамдық теңдеуін нақтылау үшін қажет және процестің динамикасын тереңірек түсінуге мүмкіндік береді. Мұндай математикалық өрнектеулер реакцияның температураға тәуелділігін сандық тұрғыдан сипаттап қана қоймай, сонымен қатар активтендіру энергиясын есептеуде, жиіліктік коэффициентті анықтауда және жалпы термиялық ыдырау механизмін түсіндіруде маңызды рөл атқарады. Осылайша, теңдеудің дифференциалды түрін жазу арқылы біз реакцияның кинетикалық табиғатын нақтырақ сипаттап, алынған деректерді тәжірибелік нәтижелермен салыстыруға мүмкіндік аламыз.

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}\left(\frac{\mathrm{da}}{\mathrm{dt}}\right) = 0 \qquad (2)$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}\left(\frac{\mathrm{da}}{\mathrm{dt}}\right) = \frac{\mathrm{da}}{\mathrm{dt}}\left[\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT^2}}\frac{\mathrm{dT}}{\mathrm{dt}} - \mathrm{An}\left(1-\mathrm{a}\right)^{\mathrm{n-1}}\exp\left(-\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT}}\right)\right] = 0 \qquad (3)$$

(3)-теңдеуде dT/dt = φ , мұндағы φ - бағдарламаланған қыздыру жылдамдығын білдіреді, ал $n(1-\alpha)^{n-1}$ мәні 1-ге тең деп қабылданады. Осылайша, (3)-теңдеуді төмендегідей түрінде қайта жазуға болады:

(3)-теңдеуде dT/dt=φ, мұндағы φ– бағдарламаланған қыздыру жылдамдығын білдіреді және ол тәжірибелік жағдайда алдын ала белгіленген тұрақты параметр ретінде қарастырылады. Сонымен қатар, $n(1-\alpha)^{n-1}$ шамасы

1-ге тең деп қабылданады, бұл реакция реттілігін жеңілдетіп, есептеулерді ықшамдауға мүмкіндік береді. Мұндай жорамал күрделі көпсатылы процестерді қарапайым математикалық модельге келтіруге жағдай жасайды және активтендіру энергиясын анықтаудағы қателікті азайтады. Осылайша, (3)-теңдеуді төмендегідей түрінде қайта жазуға болады, ал бұл түрлендіру реакция жылдамдығының температураға тәуелділігін нақтырақ сипаттап, Киссинджер әдісі бойынша графикалық талдау жүргізуге негіз қалайды. Нәтижесінде алынған теңдеу тәжірибелік деректерді теориялық модельмен сәйкестендіруге және реакцияның кинетикалық параметрлерін сенімді түрде есептеуге мүмкіндік береді.

$$\frac{E\varphi}{RT_m{}^2} = A\exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \quad (4)$$

Мұндағы T_m - DSC спектрінің шың (пик) температурасы. (4)-теңдеуді логарифмдік түрде келесідей жазуға болады[107]:

$$\ln\left(\frac{\varphi}{T_m{}^2}\right) = \ln\frac{RA}{E} - \frac{E}{RT_m} \quad (5)$$

Мұндағы:

φ - бағдарламаланған қыздыру жылдамдығы (°C/мин);

Tm - ДТА немесе ДСК термограммасында байқалатын ыдыраудың максимум температурасы (К);

А - жиілік немесе экспоненциалды коэффициент ($с^{-1}$);

Е - активтендіру энергиясы (Дж/моль);

-R - әмбебап газ тұрақтысы (8.314 Дж/моль·К).

Есептеулер үшін Киссинджер әдісі қолданылды – бұл әдіс қисық сызықты теңдеуді $\ln(\varphi/T_m^2)$ -ден $1/T_m$-ге дейін графикке түсіру арқылы активтендіру энергиясы (Еа) мен жиіліктік коэффициентті (А) бағалауға мүмкіндік береді. Мұндай графикалық талдау тәсілі реакцияның температураға тәуелділігін айқын көрсетіп қана қоймай, сонымен қатар процестің кинетикалық табиғатын тереңірек түсінуге жағдай жасайды. Бұл графиктің көлбеуі –E/R шамасына тең, ал ордината осімен қиылысуы ln(RA/E) мәнін береді [123, 124]. Осыдан алынған сызықтық тәуелділіктің параметрлері арқылы реакцияның негізгі кинетикалық сипаттамалары сенімді түрде есептеледі. А және Е мәндері $\ln(\varphi/T_m^2)$ мен $1/T_m$-графигінің қисық сызығының еңкіштік коэффициенті мен қиылысу нүктесіне қарай анықталады, бұл әдіс тәжірибелік деректерді теориялық модельмен сәйкестендіруге мүмкіндік береді. Нәтижесінде алынған активтендіру энергиясы мен жиіліктік коэффициент реакцияның жылдамдық константасын есептеуде, процестің термодинамикалық тұрақтылығын бағалауда және жану процесінің тиімділігін болжауда шешуші рөл атқарады. Осылайша, Киссинджер әдісі күрделі көпсатылы термиялық ыдырау процестерін қарапайым әрі сенімді түрде сипаттап, алынған

деректерді практикалық қолдануға негіз болатын маңызды аналитикалық құрал ретінде ерекшеленеді.

Зерттеу барысында осы кинетикалық ерекшеліктерді анықтау үшін жылдамдық константасын бағалауға бағытталған түрлендіру тұрғысындағы кинетикалық модель пайдаланылды, ол Аррениус теңдеуімен біріктіріліп, термогравиметриялық деректермен сәйкестендірілді. Бұл модель реакцияның температураға тәуелділігін сипаттай отырып, термиялық ыдырау кезінде жүретін күрделі реакциялық процестерді сандық түрде талдауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, ол әртүрлі температура интервалындағы реакцияның белсенділік сипатын, жылу бөлу қарқындылығын және реакция жылдамдығының өзгеру динамикасын бағалауға негізделген. Мұндай тәсіл тәжірибелік деректерді теориялық модельдермен үйлестіріп, процестің нақты кинетикалық заңдылықтарын ашуға мүмкіндік береді.

Мұнда негізгі ғылыми және тәжірибелік мақсат – активтендіру энергиясы (Ea) мен экспоненциалды жиіліктік коэффициент (A) сияқты негізгі кинетикалық параметрлерді дәл әрі сенімді түрде анықтау болып табылады [124]. Бұл параметрлер реакция механизмін ашып қана қоймай, сонымен бірге жану процесін тиімді басқаруға, термиялық тұрақтылықты арттыруға, сондай-ақ отын қоспасының құрамын оңтайландыруға және оның энергетикалық тиімділігін арттыруға негіз болады. Сонымен қатар, алынған нәтижелер жану процесінің әртүрлі кезеңдеріндегі жылу бөліну қарқындылығын болжауға, тұтану алдындағы дайындық сатыларын сипаттауға және реакцияның толық аяқталу дәрежесін бағалауға мүмкіндік береді. Осылайша, Аррениус теңдеуімен үйлестірілген кинетикалық модель тек теориялық тұрғыдан ғана емес, практикалық тұрғыдан да маңызды болып табылады. Ол қатты зымыран отынының құрамын жетілдіруде, жаңа наноқосымшалардың каталитикалық әсерін бағалауда, сондай-ақ қауіпсіздік пен тиімділікті арттыруға бағытталған инженерлік шешімдерді қабылдауда сенімді ғылыми негіз ретінде қолданылады. Нәтижесінде, бұл әдіс жану процесін басқарудың жаңа стратегияларын әзірлеуге, отын жүйелерінің эксплуатациялық қасиеттерін болжауға және болашақта жоғары тиімді энергетикалық материалдарды жасауға жол ашады.

Нәтижелерді өңдеу келесі дәйекті әрекеттерден тұрды:

1. Әрбір таңдалған қыздыру жылдамдығы үшін термиялық талдау нәтижесінде алынған T_m (максималды реакция температурасы) мәндері мұқият жазылып алынды, бұл деректер кейінгі есептеулердің негізін құрады және әрбір тәжірибелік жағдайдың ерекшеліктерін салыстыруға мүмкіндік берді.

2. Осы T_m мәндері негізінде кері температура шамалары ($1/T_m$) және логарифмдік өрнектер ($\ln(\varphi/T_m^2)$) есептелді, мұндағы φ\varphi – қыздыру жылдамдығы. Бұл есептеулер реакцияның температураға тәуелділігін сандық тұрғыда сипаттап, процестің кинетикалық заңдылықтарын ашуға жағдай жасады.

3. Алынған есептік шамалар негізінде координаталық нүктелер арқылы график тұрғызылып, сызықтық регрессия әдісі қолданылды. Бұл әдіс

арқылы алынған деректердің сызықтық тәуелділігі бағаланып, түзу сызық сипаттамалары, көлбеу бұрышы мен қиылысу нүктесі анықталды. Мұндай тәсіл тәжірибелік деректерді теориялық модельмен үйлестіріп, реакцияның кинетикалық параметрлерін сенімді түрде есептеуге мүмкіндік берді.

4. Сызықтың көлбеуіне сәйкес активтендіру энергиясы (E) есептелді, ал қиылысу нүктесіне сүйене отырып экспоненциалды жиіліктік коэффициент (A) анықталды. Бұл параметрлер реакцияның кинетикалық сипатын нақты бағалауға, оның жылдамдық константасын есептеуге және процестің термодинамикалық тұрақтылығын сипаттауға мүмкіндік берді.

Жүргізілген талдау нәтижесінде Ti_3C_2 наноқосымшасы бар отын үлгілерінің термиялық ыдырау кинетикасы таза аммоний перхлорат (АП) негізіндегі үлгілермен салыстырғанда төмен активтендіру энергиясына ие екені анықталды. Бұл құбылыс Ti_3C_2 материалдарының айқын каталитикалық әсері бар екенін көрсетеді және олардың жану процесін белсенді түрде жылдамдататынын, яғни реакцияны жеңілдетіп, энергия тиімділігін арттыратынын дәлелдейді[125]. Сонымен қатар, бұл нәтижелер Ti_3C_2 (MXene) негізіндегі наноқосымшалардың қатты отын жүйелерін жетілдіруде перспективалық материал ретінде қолданылу мүмкіндігін айқындайды. Мұндай қорытынды тек теориялық тұрғыдан ғана емес, практикалық тұрғыдан да маңызды, себебі ол болашақта жаңа буын зымыран отындарын әзірлеуде, олардың қауіпсіздік деңгейін арттыруда және энергетикалық тиімділігін жоғарылатуда нақты ғылыми негіз бола алады. Бұл туралы нәтижелерді талдау бөлімінде нақтырақ көрсететін боламыз, онда алынған деректердің салыстырмалы талдауы, олардың физика-химиялық мәні және практикалық қолдану салалары жан-жақты қарастырылады.

3. НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОНЫ ТАЛДАУ

3.1. Ti_3AlC_2 және Ti_3C_2 (MXene) материалдарының морфологиялық және элементтік талдауы (СЭМ және ЭДРС әдістері негізінде)

Синтезделген катализатор материалдарының құрылымдық ерекшеліктері мен химиялық құрамын тереңірек сипаттау мақсатында сканирлейтін электронды микроскопия (СЭМ) және энергиялық-дисперсиялық рентген спектроскопиясы (ЭДРС) әдістері қолданылды. Бұл әдістер материалдардың морфологиясын, элементтік құрамын және беткі құрылымын жоғары дәлдікпен талдауға мүмкіндік береді. СЭМ арқылы үлгінің беткі қабатының микрометрлік және нанометрлік деңгейдегі морфологиясы, бөлшектердің формасы мен өлшемдері, олардың бір-бірімен байланысу ерекшеліктері анықталды. Ал ЭДРС әдісі үлгінің химиялық құрамын сапалық және сандық тұрғыда бағалауға мүмкіндік беріп, катализатордың құрамындағы негізгі және қосымша элементтердің үлесін дәл көрсетті. Осы екі әдісті кешенді қолдану материалдың құрылымдық-гетерогендік сипатын толық ашуға, оның каталитикалық белсенділігін түсіндіруге және синтез барысында пайда болған фазалық өзгерістерді сипаттауға жағдай жасайды. Сонымен қатар, алынған деректер катализатордың тұрақтылығы мен тиімділігін бағалауда, оның реакциялық ортадағы мінез-құлқын болжауда және болашақта жаңа функционалды материалдарды әзірлеуде маңызды ғылыми негіз болып табылады.

СЭМ арқылы морфологиялық талдау: Ti_3C_2 материалдарының СЭМ кескіндері (сурет 12а, ә) олардың жұқа қабатты, көп деңгейлі құрылымға ие екендігін көрсетті. Бұл морфология материалдың беткі ауданын едәуір арттырады және оны катализдік процестер үшін тиімді етеді, себебі реакцияға қатысатын молекулалармен өзара әрекеттесу мүмкіндігі жоғарылайды. Наноқабаттар иерархиялық реттеліп орналасқан, бұл олардың ерекше механикалық беріктігін, термохимиялық тұрақтылығын және функционалдық қасиеттерін түсіндіреді. Сонымен қатар, қабаттар арасындағы кеңістіктер реакциялық ортада иондардың немесе молекулалардың диффузиясын жеңілдетіп, материалдың каталитикалық белсенділігін арттырады.

Ал Ti_3AlC_2 (MAX) фазасының СЭМ бейнесі (сурет 11а, ә) көбіне біртекті, дәнді құрылымды көрсетеді, бірақ Ti_3C_2 (MXene) -дегідей айқын қабатталу байқалмайды. Бұл айырмашылық Ti_3C_2 (MXene) материалының қабатты құрылымы Al қабатын химиялық жолмен «таңдамалы ойып алу» («Selective Etching») әдісі арқылы алып тастағаннан кейін қалыптасқанын дәлелдейді. Бұл процесте Al элементі фторлы немесе хлорлы реагенттермен әрекеттесіп, құрылымнан бөлініп шығады, нәтижесінде Ti_3C_2 (MXene) қабаттары ашылып, Ti_3C_2 (MXene) -ге тән морфология пайда болады. Осылайша, алынған материалдың құрылымдық ерекшеліктері оның функционалдық қасиеттерімен тығыз байланысты екенін көрсетеді.

Энергиялық-дисперсиялық рентген спектроскопиясы (ЭДРС) детекторымен элементтік құрамды зерттеу:

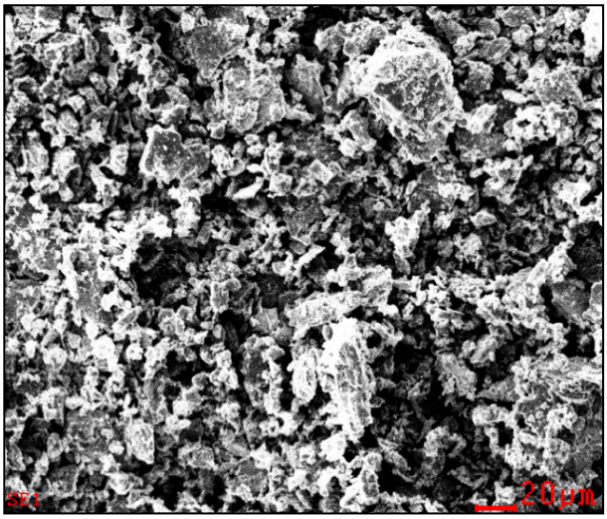
Ti_3C_2 материалдарының ЭДРС спектрі (сурет 12б, в) оның химиялық құрамында келесі негізгі элементтердің бар екенін көрсетті:

Элементтік массалық үлесі (%):

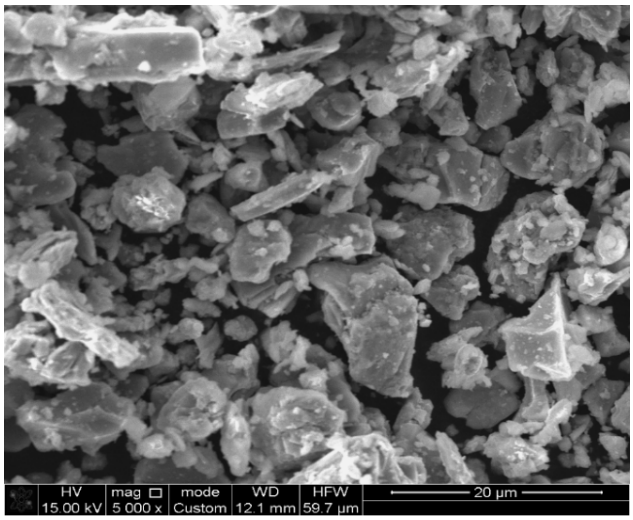
- C - 12.27%
- O - 9.31%
- F - 20.72%
- Al - 6.55%
- Ti - 51.15%

Бұл нәтиже бастапқы Ti_3AlC_2 фазасының химиялық өңдеуден өткен соң Ti_3C_2 құрылымына айналғанын және құрамда едәуір мөлшерде титан (Ti) мен фтор (F) элементтерінің болатынын нақты растайды. Фтор иондары Ti_3C_2 (MXene) -нің беткі қабатында фторланған терминал топтар (-F) түрінде бекітіліп, материалдың гидрофильділігі мен электрөткізгіштігіне оң әсер етеді. Бұл қасиеттер Ti_3C_2 (MXene) -ді катализатор ретінде, сондай-ақ сенсорлық және энергия сақтау құрылғыларында қолдануға қолайлы етеді. Сонымен қатар, беткі функционалдық топтардың болуы материалдың химиялық реактивтілігін арттырып, оның басқа қосылыстармен өзара әрекеттесу қабілетін күшейтеді. Құрамда қалған аздаған алюминий (Al) мөлшері толық дерлік өңделмеген бөлшектердің немесе аралық фазалардың болуын білдіруі мүмкін. Бұл қалдық Al атомдары синтез процесінің толық аяқталмағанын немесе кейбір аймақтарда химиялық травление (ойып алу) процесінің шектеулі жүргенін көрсетеді. Мұндай аралық фазалар материалдың құрылымдық біртектілігіне әсер етуі мүмкін, сондықтан оларды болдырмау үшін синтез параметрлерін оңтайландыру қажет. Жалпы алғанда, алынған ЭДРС деректері Ti_3C_2 (MXene) материалдарының химиялық құрамын дәл сипаттап, олардың функционалдық қасиеттерін түсіндіруге негіз береді. Екі өлшемді (2D) материалдар бірегей жазық құрылымдарының арқасында дәстүрлі сусымалы материалдардан айырмашылығы ерекше химиялық және физикалық қасиеттерге ие [125, 126]. Бұл материалдарда атом қабаттары жазықтық бойымен кеңейіп орналасқандықтан, олардың беткі ауданы жоғары, ал реакциялық белсенділігі айтарлықтай артады. MXene тобына жататын екі өлшемді материалдардың маңызды өкілі басқа металл негізіндегі катализаторлармен салыстырғанда, $Ti_3(C/N)_2T_x$ құрылымы арқылы жоғары термиялық тұрақтылыққа ие. Бұл құрылым көміртекті атом (C) қабаттарынан және өтпелі металл (Ti) атом қабаттарынан түзілген Mn+1Xn қаңқасына жатады, мұндағы T_x - беткі функционалдық топтар [127].

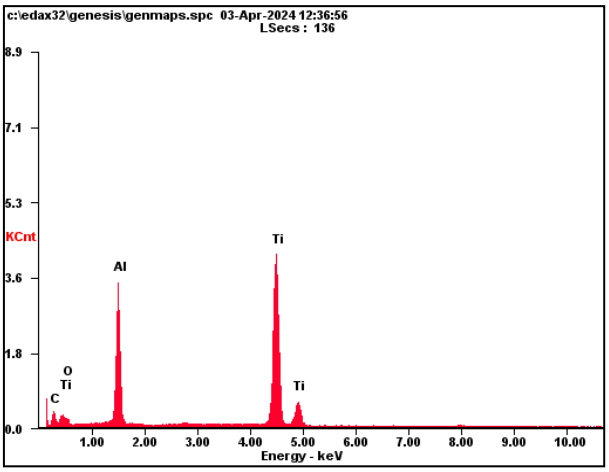
Ti_3C_2 (MXene) материалдары катализатор ретінде көптеген типтік жылу реакцияларында шешуші рөл атқарады [128]. Олардың жоғары жылу тұрақтылығы, қабатты морфологиясы және беткі функционалдық топтарының алуан түрлілігі оларды жану процестерінде, термиялық ыдырауда және энергия бөлу реакцияларында тиімді етеді. Жоғарыда келтірілген зерттеу нәтижелері бұл теориялық артықшылықтарды нақты тәжірибелік деректермен растайды: Ti_3C_2 (MXene) қосылған аммоний перхлорат негізіндегі отын үлгілері таза АП үлгілеріне қарағанда төмен активтендіру энергиясына ие болды, бұл Ti_3C_2 (MXene) -нің каталитикалық белсенділігін дәлелдейді.



а



ә



б

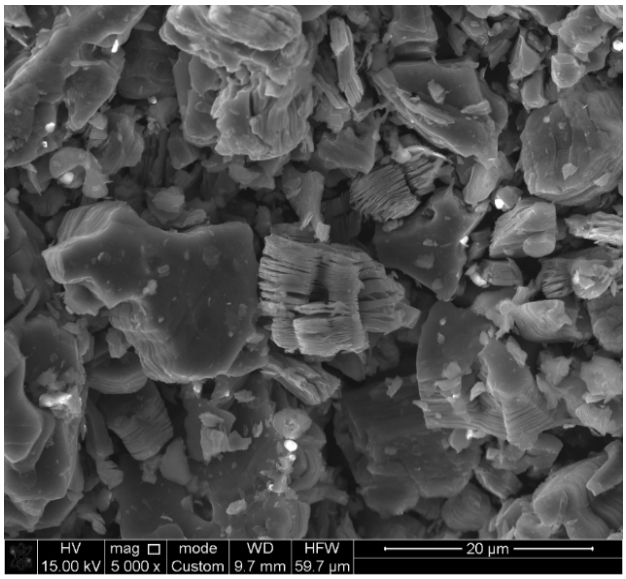
Element	Wt%	At%
CK	9.47	25.03
OK	3.79	7.51
AlK	19.45	22.87
TiK	67.29	44.59
Matrix	Correction	ZAF

в

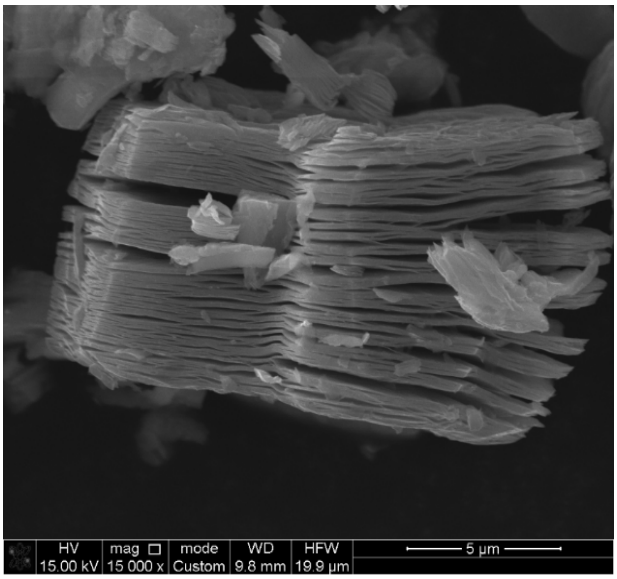
11 - сурет. Ti_3AIC_2 тың СЭМ-микроқұрлымы (а, ә), энергиялық-дисперсиялық рентген спектроскопиясы (ЭДРС) (б) спектрлері және (в) элементтік талдау

Ti_3C_2 (MXene) материалдары катализатор ретінде көптеген типтік жылу реакцияларында шешуші рөл атқарады [128]. Олардың жоғары жылу тұрақтылығы, қабатты морфологиясы және беткі функционалдық топтарының алуан түрлілігі оларды жану процестерінде, термиялық ыдырауда және энергия бөлу реакцияларында тиімді етеді. Жоғарыда келтірілген зерттеу нәтижелері бұл теориялық артықшылықтарды нақты тәжірибелік деректермен растайды: Ti_3C_2 (MXene) қосылған аммоний перхлорат негізіндегі отын үлгілері таза АП үлгілеріне қарағанда төмен активтендіру энергиясына ие болды, бұл Ti_3C_2 (MXene) -нің каталитикалық белсенділігін дәлелдейді. Сонымен қатар, СЭМ және энергиялық-дисперсиялық рентген спектроскопиясы (ЭДРС) талдаулары Ti_3C_2 (MXene) -нің көп қабатты, иерархиялық құрылымын және фторланған терминал топтардың болуын көрсетті, бұл оның реакциялық бетінің белсенділігін арттырып, термохимиялық тұрақтылығын күшейтеді.

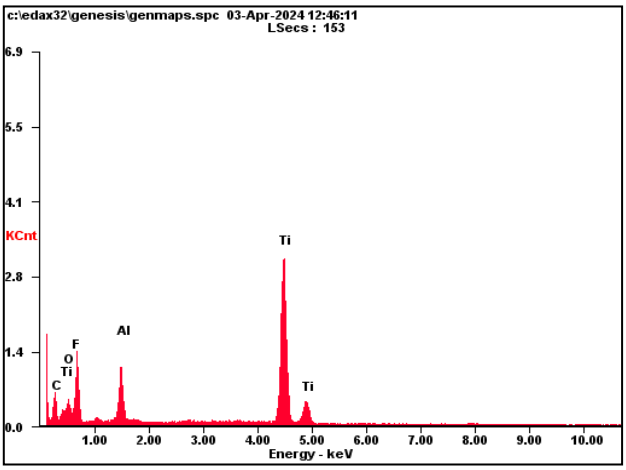
Осылайша, Ti_3C_2 (MXene) материалдарының бірегей құрылымдық ерекшеліктері мен жоғары термиялық тұрақтылығы оларды дәстүрлі катализаторлармен салыстырғанда бірқатар артықшылықтарға ие тиімді наноматериал ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Бұл қасиеттер қатты отын жүйелерін жетілдіруде және жану процестерін басқаруда Ti_3C_2 (MXene) -нің болашағы зор екенін көрсетеді.



а



ә



б

Element	*Wt%*	*At%*
CK	12.27	25.50
OK	9.31	14.54
FK	20.72	27.23
AlK	6.55	6.06
TiK	51.15	26.67
Matrix	Correction	ZAF

в

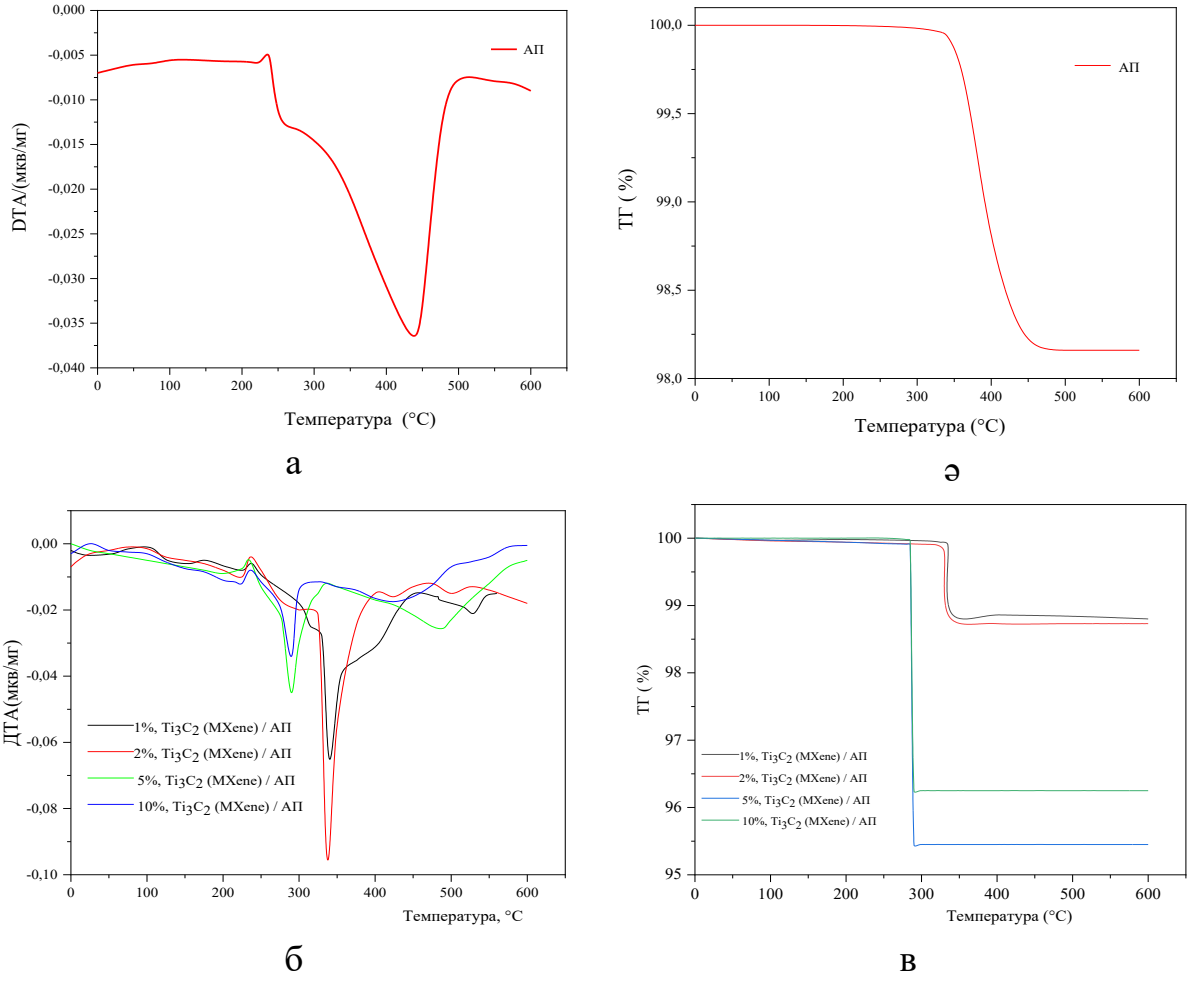
12. сурет. Ti_3C_2 (MXene) ның СЭМ-микроқұрлымы (а, ә), энергиялық-дисперсиялық рентген спектроскопиясы (ЭДРС) (б) спектрлері және (в) элементтік талдау

3.2. Ti_3C_2 (MXene)/ АП композитін термогравиметриялық талдау

АП екі маңызды кристалдық модификациясы бар, атап айтқанда ромбтық және кубтық (текше) құрылымдар. Бұл модификациялар кристалдық тордың температураға тәуелді өзгеруін сипаттайды және материалдың термодинамикалық қасиеттеріне тікелей әсер етеді. Ромбтық модификация салыстырмалы түрде төмен температурада, яғни 240 °C-тан төмен аралықта термодинамикалық тұрғыда тұрақты болып табылады және бұл құрылымның ерекшеліктері 13 а - суретте айқын көрсетілген. Бұл фазада аммоний

перхлораттың молекулалық реттелуі тығыз әрі симметриялы емес болып келеді, бұл оның физикалық қасиеттеріне әсер етеді.

Температура артқан сайын, атап айтқанда 240 °C-тан жоғары болғанда, аммоний перхлорат кубтық модификацияға ауысады және сол температура аясында термиялық тұрақтылыққа ие болады. Кубтық құрылымда атомдар кеңістікте симметриялы орналасып, кристалдық тордың энергетикалық күйі өзгереді, бұл материалдың термиялық ыдырау процесіне әсер етеді. Ғылыми зерттеулер нәтижесінде белгілі болғандай, ромбтықтан текше модификацияға өту фазалық ауысу кезінде жылу сіңірілетін эндотермиялық процесс жүреді [129]. Бұл фазалық өзгеріс кезінде жүйе сырттан энергия қабылдайды, бұл оның құрылымдық қайта ұйымдастырылуымен және молекулалар арасындағы байланыстардың қайта түзілуімен байланысты.



13 - сурет. Термиялық талдау графиктері. (а) АП-ның ДТА графигі , (ә) АП ның ТА графигі, (б) Композиттік қоспаның (Ti_3C_2 (MXene) / АП) ДТА графигі, (в) Композиттік қоспаның (Ti_3C_2 (MXene) / АП) ТГ графигі

Аталған фазалық ауысу аммоний перхлораттың термиялық қасиеттерін, оның тұтану температурасын және жану процесінің басталу шарттарын анықтауда маңызды рөл атқарады. Сонымен қатар, бұл құбылыс АП негізіндегі отын қоспаларының термодинамикалық тұрақтылығын бағалауда

және олардың каталитикалық модификациялармен өзара әрекеттесуін зерттеуде ескерілетін негізгі факторлардың бірі болып табылады.

АП-ның термиялық әрекетін тереңірек зерттеу барысында [130], фазалық ауысу температурасы (шамамен 240 °C) асқаннан кейін зат тек құрылымын ғана өзгертпей, сонымен қатар балқу процесіне де ұшырайтыны анықталған. Бұл балқу фазалық ауысумен шамалас температурада басталады, сондықтан АП-ны қыздыру барысында өте жіңішке температуралық аймақ аралығында күрделі физикалық өзгерістер орын алады. Мұндай өзгерістердің қатар жүруі материалдың ішкі құрылымында айтарлықтай қайта құруларға алып келеді: кристалдық тордың тұрақтылығы әлсірейді, молекулалардың қозғалыс еркіндігі артады және нәтижесінде заттың физика-химиялық қасиеттері түбегейлі өзгереді.

Осы ерекшеліктер АП-ны қолданатын салаларда – әсіресе жанғыш қоспалар мен зымыран отындары өндірісінде – аса маңызды болып табылады, себебі материалдың фазалық күйі мен балқу нүктесі қауіпсіздік пен тиімділікке тікелей әсер етеді. Егер балқу процесі бақылаусыз жүрсе немесе температуралық диапазон дұрыс ескерілмесе, жану процесінің тұрақтылығы бұзылып, отынның тиімділігі төмендеуі мүмкін. Сондықтан АП-ның фазалық ауысу және балқу ерекшеліктерін нақты білу инженерлік есептеулерде, жану камераларын жобалауда және қауіпсіздік шараларын әзірлеуде шешуші рөл атқарады. Сонымен қатар, бұл деректер АП негізіндегі қоспалардың каталитикалық қасиеттерін бағалауда, олардың тұтану алдындағы дайындық кезеңдерін болжауда және энергия бөлу тиімділігін арттыруда маңызды ғылыми негіз болып табылады. Яғни, АП-ның термиялық сипаттамаларын тек теориялық тұрғыдан ғана емес, практикалық тұрғыдан да үлкен мәнге ие, себебі ол жаңа буын зымыран отындарын әзірлеуде, олардың сенімділігін арттыруда және экстремалды жағдайларда тұрақты жұмыс істеуін қамтамасыз етуде қолданылады.

АП термиялық ыдырау процесінде Ti_3C_2 (MXene) материалының каталитикалық белсенділігі термогравиметриялық (ТГ) және дифференциалды термиялық талдау (ДТА) әдістері арқылы жан-жақты зерттелді. Зерттеу 10 °C/мин қыздыру жылдамдығымен жүргізіліп, алынған нәтижелер 13 - суретте сипатталады. Бұл тәжірибелік деректер материалдың термиялық тұрақтылығын, фазалық ауысуларын және каталитикалық әсерін кешенді түрде бағалауға мүмкіндік берді.

13 а және 13 ә - суреттерінде келтірілген ДТА және ТГ қисықтарын талдау нәтижесінде, таза АП -ның термиялық ыдырауы үш негізгі кезеңге бөлінетіні анықталды. Бірінші кезеңде төмен температура аймағында үлгінің құрамындағы ылғал мен ұшпа қосылыстардың буланuы байқалады, бұл процесс салыстырмалы түрде аз энергия шығынымен жүреді. Екінші кезеңде АП-ның негізгі кристалдық құрылымы бұзылып, фазалық ауысулар орын алады, нәтижесінде экзотермиялық реакциялар тіркеледі. Үшінші кезеңде жоғары температура аймағында толық ыдырау процесі жүреді, бұл кезде оттегі бөлінуі күшейіп, материалдың массасы айтарлықтай төмендейді.

8 - кесте. Ti_3C_2 (MXene) - нің әртүрлі пайыздық мөлшеріндегі АП ыдырауы

Үлгі	АП термодиномикалық ыдырау			
	Аралық ыдырау температурасы, °C	Ыдырау температурасы, °C	Ыдырау жылуы, Дж $г^{-1}$	Масса жоғалуы, %
АП	265-280	445	202,9	98,9%
1%Ti_3C_2 (MXene) /АП	290-315	340	506,5	98,8
2%Ti_3C_2 (MXene) /АП	280-310	337	714,5	98,63
5% Ti_3C_2 (MXene) /АП	-	297	602.6	96,45
10% Ti_3C_2 (MXene) /АП	-	288	486,5	96,25

Осы үш сатылы ыдырау механизмі АП-ның термиялық әрекетін сипаттап қана қоймай, оның жану процесіндегі энергия бөлу ерекшеліктерін түсіндіруге мүмкіндік береді. Ал Ti_3C_2 (MXene) наноматериалы енгізілген жағдайда бұл сатылардың температуралық интервалдары мен қарқындылығы өзгереді, яғни каталитикалық әсер нәтижесінде ыдырау жылдамдығы артып, энергия бөліну тиімділігі күшейеді. Мұндай салыстырмалы талдау Ti_3C_2 (MXene)/АП қоспасының термиялық тұрақтылығын бағалауда және оның практикалық қолданылу мүмкіндігін анықтауда маңызды ғылыми негіз болып табылады.

АП-ның термиялық әрекетін төмендегідей үш негізгі кезеңмен сипаттауға болады:

1. Бірінші кезең. Бұл кезең аммоний перхлоратының ромбтық құрылымнан текше модификацияға фазалық ауысуымен сипатталады. Процесс эндотермиялық шың арқылы көрініс табады және шамамен 240 °C температурада өтеді. Бұл шың, бір жағынан, кристалдық қайта құрылуды, яғни тордағы атомдардың жаңа симметриялы орналасуын көрсетсе, екінші жағынан, балқу құбылысын білдіреді. Осы температуралық аймақта АП-ның физикалық күйі өзгеріп, оның құрылымдық тұрақтылығы әлсірейді. Мұндай фазалық ауысу әрі балқу құбылысы материалдың термиялық мінез-құлқына айтарлықтай әсер етеді, себебі ол кейінгі реакциялық сатылардың басталуына дайындық жасайды [131].

2. Екінші кезең. 265–280 °C аралығында кең экзотермиялық шың байқалады. Бұл фаза АП-ның аралық өнімдерге ішінара ыдырауын сипаттайды. Осы кезеңде ТГ қисығы бойынша АП-ның массасы шамамен 10,5% төмендегені анықталды, бұл оның құрамында тұрақсыз аралық компоненттердің пайда болуымен байланысты. Бұл аралық өнімдер әрі қарайғы реакцияларда белсенді түрде қатысып, қосымша энергия бөлуге ықпал етеді. Экзотермиялық шыңның кеңдігі процестің көпсатылы сипатын көрсетеді: алдымен молекулалардың байланыстары әлсірейді, кейіннен олар бөлшектеніп, газ тәрізді қосылыстардың алғашқы бөлігі бөлінеді. Бұл кезең

жану алдындағы дайындық фазасы ретінде қарастырылып, отынның тұтану қасиеттерін айқындайды.

3. Үшінші кезең. Соңғы кезең шамамен 445 °C температурада тіркелетін екінші экзотермиялық шыңмен сипатталады. Бұл фазада аммоний перхлораттың толық термиялық ыдырауы жүзеге асып, нәтижесінде газ тәрізді өнімдер – HCl, N_2O, Cl_2 және H_2O бөлінеді. Бұл кезеңде жалпы массаның шамамен 87,5% жоғалатыны байқалады (13b-сурет). Мұндай айтарлықтай массалық жоғалту материалдың толық деградациясын көрсетеді және жану процесінде бөлінетін энергияның негізгі бөлігін қамтамасыз етеді. Газ тәрізді өнімдердің бөлінуі жану реакциясының қарқындылығын арттырып, отынның энергетикалық тиімділігін күшейтеді.

Осылайша, АП-ның термиялық әрекеті үш сатылы күрделі процесс болып табылады: фазалық ауысу мен балқу, аралық өнімдердің түзілуімен жүретін ішінара ыдырау және толық термиялық деградация. Әрбір кезең материалдың физика-химиялық қасиеттерін өзгертеді және жану процесінің жалпы динамикасына әсер етеді. Бұл ерекшеліктерді нақты білу АП негізіндегі қоспаларды қолдану салаларында – әсіресе зымыран отындары мен жанғыш материалдар өндірісінде – аса маңызды, себебі олар қауіпсіздік, тиімділік және энергия бөлу тұрақтылығын қамтамасыз етудің негізгі факторлары болып табылады.

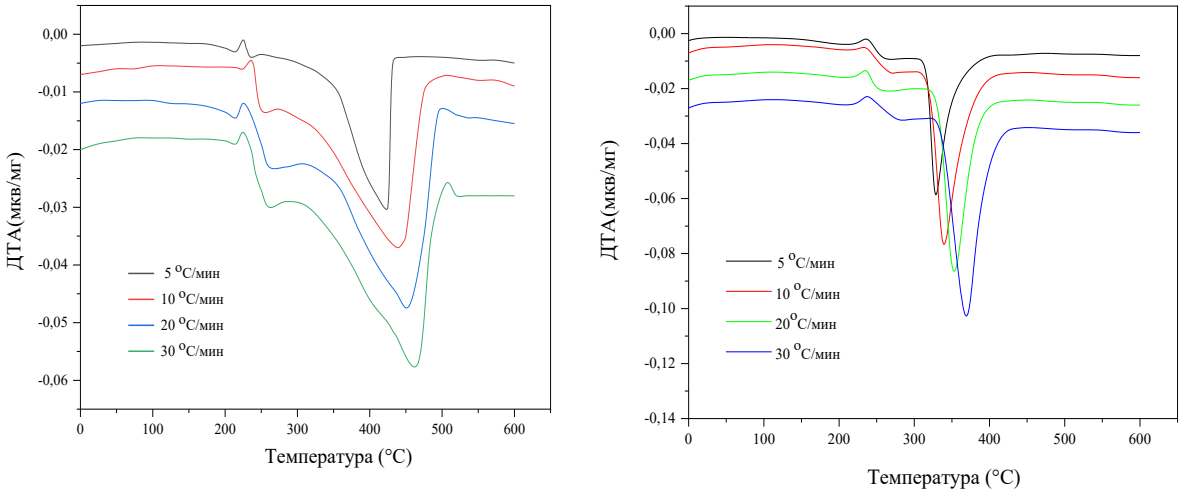
13 б - суретте екінші және үшінші фазаларға сәйкес келетін екі экзотермиялық шың көрсетілген: төмен температуралы ыдырау шыңы (LTD) және жоғары температуралы ыдырау шыңы (HTD). Бұл шыңдар АП-ның термиялық ыдырау процесінің негізгі кезеңдерін сипаттап, материалдың энергия бөлу ерекшеліктерін айқын көрсетеді.

Ti_3C_2 (MXene) катализаторын АП-мен композит түрінде енгізу оның термиялық тұрақтылығына айтарлықтай әсер етеді. ТГ-ДТА деректері негізінде белгілі болғандай, катализатор қосылғанда фазалық ауысуға тән эндотермиялық шың 240 °C маңында шамалы ғана ығысу байқатады. Бұл өз кезегінде катализатордың АП-ның кристалдану температурасын елеулі өзгертпейтінін, яғни бастапқы құрылымдық қайта құруға айтарлықтай ықпал етпейтінін көрсетеді. Алайда, Ti_3C_2 массалық үлесінің өзгеруі термиялық ыдырау температурасы мен жылу эффектісі бойынша елеулі айырмашылықтарға әкеледі. Атап айтқанда: LTD фазасындағы экзотермиялық шың жоғары температураға ығысады, ал HTD фазасындағы шың керісінше төмен температураға қарай жылжиды. Бұл құбылыс катализатордың әртүрлі реакциялық сатыларға әрқалай әсер ететінін, яғни бір жағынан ыдырау басталуын тежеп, екінші жағынан толық деградацияны жылдамдататынын көрсетеді (13б–13в-суреттер).

Шыңдардың орналасуы ғана емес, сонымен қатар олардың биіктігі мен қарқындылығы да өзгереді. Мысалы:

- Ti_3C_2 (MXene) массалық үлесі 2–10% аралығында өзгергенде, АП ыдырау температурасы 450,4 °C-тен 337 °C және 297 °C-қа дейін төмендеді.
- Салмақ жоғалту 12,5%-тен 93,5% және 90,1%-ға дейін өсті, бұл материалдың толық деградацияға ұшырағанын көрсетеді.

• Термиялық ыдырау кезінде бөлінген жылу 202,9 Дж/г-нан 714,5, 602,6 және 486,5 Дж/г-қа дейін жоғарылады, бұл каталитикалық әсердің энергия бөлу тиімділігін айтарлықтай арттыратынын дәлелдейді.



а ә

14 - сурет. Әр түрлі қыздыру жылдамдығындағы ДТА графиктері (а) АП ның ДТА графигі , (ә) Композиттік қоспаның (2% Ti_3C_2 (MXene)/АП) ДТА графигі

Ti_3C_2 (MXene) наноматериалының енгізілуі АП-ның термиялық ыдырау сипатын түбегейлі өзгертеді: фазалық ауысу температурасы шамалы ғана ығысқанымен, негізгі экзотермиялық сатылардың қарқындылығы мен энергия бөлу тиімділігі айтарлықтай артады. Бұл құбылыс Ti_3C_2 (MXene) -нің айқын каталитикалық белсенділігін көрсетіп, оны қатты зымыран отындары мен жанғыш қоспалардың тиімділігін арттыруда перспективалық материал ретінде қарастыруға мүмкіндік береді.

Композиттік қоспа - 2% (Ti_3C_2 (MXene)) қосылған композит ең тиімді нәтиже көрсетті. Бұл жағдайда:

- Ыдырау температурасы 113,4 °C-қа төмендеді,
- Салмақ жоғалту 98,73%-ға дейін артты,
- Көрінетін термиялық эффект 511,6 Дж/г-қа жетті.

Ti_3C_2 үлесінің артуы бастапқыда каталитикалық белсенділікті күшейткенімен, белгілі бір шектен асқанда негізгі кристалдар көлемінің ұлғаюы мен нанопластинкалардың агломерациясы байқалады. Бұл құбылыс беткі ауданның азаюына алып келіп, сәйкесінше каталитикалық әсердің төмендеуіне себеп болады [132]. Мұндай жағдай катализатордың тиімділігін шектейтін фактор ретінде қарастырылады, себебі реакцияға қатысатын белсенді орталықтардың саны азаяды және энергия бөлу қарқындылығы төмендейді. Сондықтан Ti_3C_2 қосындысының 2% массалық үлесі оңтайлы концентрация ретінде анықталды, өйткені дәл осы пропорцияда АП ыдырауын ең тиімді жеделдету байқалады. Бұл нәтижелер Ti_3C_2 наноматериалының каталитикалық әсерін нақты дәлелдеп қана қоймай, оның практикалық

тұрғыдан қолданылу мүмкіндігін де көрсетеді. Яғни, 2% мөлшерінде енгізілген Ti_3C_2 қосындысы жану процесін тұрақтандырып, энергия тиімділігін арттырады және қатты зымыран отындары үшін перспективалық шешім болып табылады.

Осы зерттеуде АП -ның термиялық ыдырау кинетикасы әртүрлі қыздыру жылдамдықтарында зерттелді. Бұл үшін ТГ-ДТА талдау әдістері қолданылып, қыздыру жылдамдығы 5, 10, 20 және 30 °C/мин шамаларында таңдалды. Әртүрлі жылдамдықта алынған таза АП және Ti_3C_2/АП композитінің жылу әсерін сипаттайтын ДТА термограммалары 14а және 14ә суреттерінде ұсынылған.

Әрбір қыздыру жылдамдығы үшін ДТА қисығындағы эндо- немесе экзотермиялық реакциялардың ең шекті температурасы (T_m) анықталды. Бұл көрсеткіштер негізінде $1/T_m$ мен $\ln(\varphi/ T_m^2)$ арасындағы корреляцияны сипаттайтын сызықтық регрессиялық тәуелділік құрастырылды (15а және 15ә - суреттер).

Мұндай талдау арқылы келесі маңызды кинетикалық параметрлер есептелді:

- Экспоненциалды коэффициент (А) – жүйенің молекулалық соқтығысу жиілігін сипаттайды;

- Активтену энергиясы (Ea) – реакцияның басталуы үшін қажет минималды энергия шегі.

Реакция жылдамдығының тұрақтысын К есептеу үшін Аррениус теңдеуі $k = A * \exp(-Ea/RT_m)$ қолданылды. Алынған кинетикалық параметрлер 8-кестеде жинақталған[132].

мұндағы:

k - реакция жылдамдығының тұрақтысы;

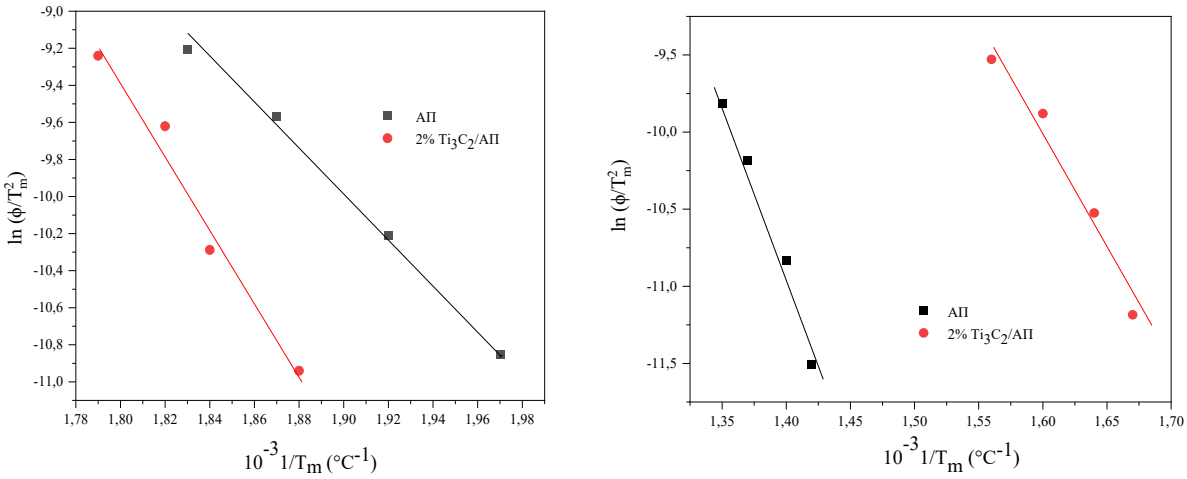
А -экспоненциалды (алдын ала) коэффициент;

Ea - активтену энергиясы (Дж/моль);

R - газ тұрақтысы (8.314 Дж·/моль·К);

Tm -ең жоғары реакция температурасы (Кельвинмен).

8-кестеде алынған барлық кинетикалық параметрлер таза АП және Ti_3C_2 (MXene) /АП композиттері үшін салыстырмалы түрде берілген. Бұл нәтижелер материалдың термиялық тұрақтылығына катализатор үлесінің әсерін сандық түрде бағалауға мүмкіндік береді. АП термиялық ыдырау механизмі екі негізгі теориялық модель арқылы түсіндіріледі: электронды тасымалдау механизмі және протонды тасымалдау механизмі. Атап айтқанда, соңғысы протонды тасымалдау механизмі қазіргі таңда кеңінен қолданылады, себебі ол АП-ның термиялық мінез-құлқын молекулалық деңгейде түсіндіруге және процестің бастапқы сатыларын нақты сипаттауға мүмкіндік береді.



а ә

15 - сурет. Ln (ϕ/T_m^2) қисықтарын $1/T_m$ -ге сәйкестендіру.
(а) төмен температурада ыдырау сатысында; (ә) жоғары температурада ыдырау сатысында

Протонды тасымалдау механизміне (ПТМ) сәйкес, ыдырау процесі аммоний катионы (NH_4^+) мен перхлорат анионы (ClO_4^-) арасындағы өзара әрекеттесу арқылы басталады. Бұл әрекеттесу кристалл торының ішінде протонның ауысуымен жүзеге асады, нәтижесінде аралық молекулалық кешен түзіледі. Мұндай кешеннің түзілуі әрі қарайғы реакциялардың басталуына негіз болады, себебі протонның орын ауыстыруы байланыстарды әлсіретіп, молекулалардың тұрақсыз күйге өтуіне жағдай жасайды. Осылайша, ПТМ АП-ның ыдырау механизмін молекулалық деңгейде түсіндірумен қатар, оның каталитикалық әсерлерге сезімталдығын және энергия бөлу ерекшеліктерін айқындауға мүмкіндік береді.

$$NH_4^+ + ClO_4^- \leftrightharpoons NH_3(g) + HClO_4(ads)[\text{LTD кезеңі}]$$
$$\downuparrows \qquad\qquad \downuparrows$$
$$NH_3(g) + HClO_4(g) \ [\text{HTDкезеңі}]$$

LTD кезеңі – төмен температуралық ыдырау:

- Бұл кезеңде аммиак (NH_3) және хлор қышқылы ($HClO_4$) молекулалары пайда болып, материалдың бетінде адсорбцияланады.
- Хлор қышқылының тез десорбциялануы АП бетінде аммиактың жиналуына алып келеді.
- Мұндай құбылыс диссоциация процесін тежеуі мүмкін, себебі аммиактың концентрациясы артқан жағдайда беттік реакциялар баяулап, ыдырау жылдамдығы төмендейді [133, 134].

HTD кезеңі – жоғары температуралық ыдырау:

- Температура көтерілген сайын аммиак десорбцияланады, яғни оның беттік шоғырлануы азаяды.
- Бұл өз кезегінде АП-ның толық ыдырауына жол ашып, нәтижесінде газ тәрізді өнімдер түзіледі (мысалы, N_2, Cl_2, HCl, H_2O).

• Жоғары температуралық аймақтағы бұл процесс энергия бөлудің негізгі көзі болып табылады және жану реакциясының қарқындылығын айтарлықтай күшейтеді.

Катализаторлардың рөлі:

• Бұл процестердің жылдамдығы беткі активтілікке, электрондық конфигурацияға және жылу берілу қабілетіне тәуелді.

• Ti_3C_2 сияқты катализаторлар протон тасымалы мен молекулалардың десорбциясын жеделдету арқылы ыдырау процесін айтарлықтай белсендіреді.

• Катализатордың қосылуы нәтижесінде LTD кезеңінде аммиактың беттік жиналуы жылдам өтеді, ал HTD кезеңінің басталуы да ертерек тіркеліп, АП-ның толық термиялық ыдырауы қысқа уақыт ішінде жүзеге асады.

• Бұл құбылыс энергия бөлу тиімділігін арттырып қана қоймай, жану процесінің тұрақтылығын күшейтеді және материалдың практикалық қолданылу мүмкіндігін кеңейтеді.

Бұл механизм АП негізіндегі материалдарды тиімді термиялық өңдеуде немесе каталитикалық жүйелерде қолдануға ғылыми негіз береді. Сонымен қатар, ол жаңа буын зымыран отындарын әзірлеуде, олардың қауіпсіздік деңгейін арттыруда және энергия тиімділігін жоғарылатуда маңызды рөл атқарады.

9 - кестеде таза аммоний перхлоратының (АП) және Ti_3C_2 (MXene)/АП композитінің термиялық ыдырауына қатысты негізгі кинетикалық параметрлер келтірілген. Бұл параметрлер термиялық талдау нәтижесінде алынған және олардың негізінде катализатордың әсері нақты сипатталады. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, таза АП үшін активтену энергиясы (Ea) төмен температуралы ыдырау кезеңінде 101,8 кДж/моль -ге дейін төмендейді. Бұл шаманың төмен болуы, негізінен, аралық өнімдердің түзілуіне оңай жол ашатынын білдіреді және таза АП ыдырауының бастапқы кезеңі әлсіз энергетикалық тосқауылмен жүретінін көрсетеді.

Алайда, Ti_3C_2 (MXene) катализаторы қосылған жағдайда, осы төмен температуралы кезеңде айқын активтену энергиясы 171,5 кДж/моль -ге дейін жоғарылайды. Бұл айтарлықтай өсу Ti_3C_2 катализаторының аралық өнімдердің түзілуін бәсеңдететін немесе олардың тұрақтылығын төмендететін әсерімен түсіндіріледі. Бұл катализатор АП құрылымындағы протонды тасымалдау немесе электрондар ағынын қайта бағыттау арқылы жүйедегі энергия балансына ықпал етіп, аралық өнімдердің түзілу ықтималдығын азайтады деген болжам жасалады.

9 - кесте. АП термиялық ыдырауының параметрлері

Үлгі	Төмен температуралық ыдырау (LTD)			Жоғары температуралық ыдырау (HTD)		
	E_a(кДж/моль)	A($мин^{-1}$)	R	E_a(кДж/моль)	A($мин^{-1}$)	R
АП	101,8±0,5	589×10^5	0,99	200,7±0,6	8×10^9	0,96
2%Ti_3C_2(MXene)/АП	171,5±0,8↑	1×10^{12}	0,99	125±0,7↓	1×10^6	0,95

Керісінше, жоғары температура режимінде жағдай өзгереді. Таза АП-ның активтену энергиясы бұл кезеңде 200,74 кДж/моль - ге дейін артады, бұл ыдыраудың соңғы фазасы үшін жоғары энергетикалық тосқауыл бар екенін білдіреді. Ал Ti_3C_2 (MXene) катализаторының қатысуымен, осы температура диапазонында активтену энергиясы 125 кДж/моль - ге дейін төмендейді. Бұл көрсеткіш шамамен 75 КДж/моль - ге төмендегенін білдіреді, яғни реакция термиялық тұрғыда әлдеқайда жеңіл өтеді. Мұндай өзгеріс Ti_3C_2 (MXene) катализаторының жоғары температуралы ыдырау сатысында өте тиімді жұмыс істейтінін көрсетеді. Ол энергия тосқауылын төмендету арқылы ыдырау процесін белсендіреді, нәтижесінде аммоний перхлораттың жануы тезірек және толығырақ жүзеге асады. Бұл әсіресе жанғыш жүйелерді, жанармай қоспаларын немесе пропелленттерді оңтайландыру кезінде маңызды рөл атқарады.

10-кесте. Киссинджер әдісі бойынша алынған деректерге сәйкес, аммоний перхлоратының (АП) термиялық ыдырауына катализаторлардың (2% мөлшерде) әсері

Үлгілер	Активтену энергиясы (Ea), (кДж/моль)	Ea төмендеу (кДж/моль)	Сілтемесі
АП	~200–230	-	[135]
α-Fe_2O_3/АП	~150–180	~ 50	[136]
CuO/АП	~140–170	~ 60	[137]
MnO_2/АП	~145–175	~ 55	[138]
Ti_3C_2 (MXene) /АП	~125–155	~ 75	Осы жұмыста

Аммоний перхлоратының термиялық ыдырауына катализаторлардың әсерін қарастырғанда, олардың активтену энергиясын төмендету қабілеті негізгі көрсеткіш болып табылады. 10 – кестедегі мәндерге сүйенсек, α-Fe_2O_3 қосылғанда Ea шамамен 50 кДж/моль - ге төмендейді. Бұл катализатор кеңінен қолданылатын, сенімді және қолжетімді материал болғанымен, әсері орташа деңгейде. CuO болса, 2% мөлшерінде Ea-ны 60 кДж/моль - ге дейін төмендетіп, ең күшті әсер көрсететін катализаторлардың қатарына жатады. Бұл оның жоғары каталитикалық белсенділігін және аз мөлшерде қолданғанда да тиімділігін дәлелдейді. MnO_2 қосылғанда Ea шамамен 55 кДж/моль -ге төмендейді, яғни Fe_2O_3-ке қарағанда сәл жоғары, бірақ CuO-дан әлсіздеу. Оның морфологиясы мен қырлары каталитикалық белсенділікті күшейте алады, сондықтан нақты құрылымдық түріне байланысты тиімділігі артуы мүмкін. Ал Ti_3C_2 (MXene) сияқты жаңа буын наноматериалдары ең жоғары әсер көрсетіп отыр: 2% мөлшерінде Ea-ны шамамен 75 кДж/моль - ге дейін төмендетеді. Бұл материалдың наноқұрылымдық қасиеттері электрон тасымалын жеңілдетіп, ыдырау процесін айтарлықтай жылдамдататынын көрсетеді.

Жалпы алғанда, дәстүрлі металл оксидтері (Fe_2O_3, MnO_2) тұрақты әрі сенімді катализаторлар ретінде қолданылады, бірақ олардың әсері орташа деңгейде. CuO салыстырмалы жоғары тиімділік береді, ал Ti_3C_2 (MXene)

сияқты жаңа материалдар болашақта дәстүрлі катализаторларды алмастыруы мүмкін, себебі олар аз концентрацияда да энергия тосқауылын айтарлықтай төмендетеді.

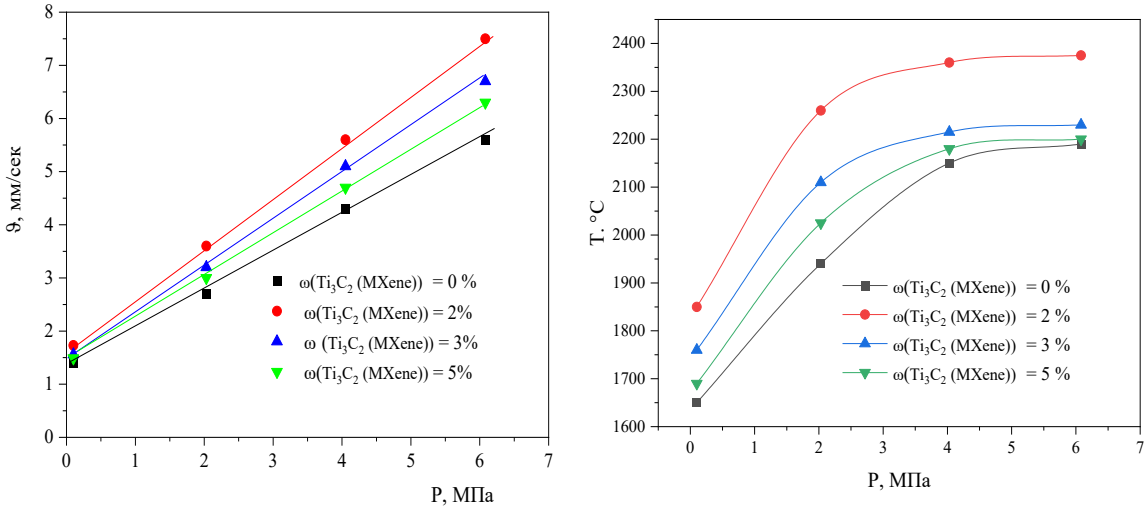
3.3. АП негізіндегі қатты отынның жану кинетикасы

АП - заманауи зымырандық технологияларда кеңінен қолданылатын маңызды тотықтырғыш компоненттердің бірі. Ол, әсіресе, қатты зымыран отындарының (solid propellants) құрамында басты рөл атқарады, себебі АП жану процесіне қажетті оттекті қамтамасыз етіп, отын құрамындағы жанғыш заттардың толық жануына жағдай жасайды. Мұндай тотықтырғыштардың болуы жану жылдамдығы мен жылу бөлудің тұрақтылығын қамтамасыз етеді, бұл зымыран қозғалтқыштарының сенімді жұмыс істеуінде аса маңызды.

Қазіргі таңда қатты отынды қозғалтқыштардың (ҚОҚ) энергетикалық тиімділігі, жалын ұзақтығы мен температуралық профильдері көбіне АП-ның физико-химиялық сипаттамаларына байланысты. Оның жоғары оттек теңгерімі, кристалдық тұрақтылығы және салыстырмалы түрде ұзақ сақтау мерзімі АП-ны отын қоспаларының ішінде ең үнемді және қолайлы тотықтырғышқа айналдырды [107].

Әдетте, отын қоспасының 70–80% -ын АП құрайды. Бұл өте жоғары үлес, және осы арқылы АП зымыран отындары үшін негізгі құрылымдық әрі функционалдық элемент ретінде көрініс табады. Ол тек жану процесін ғана емес, сондай-ақ механикалық және термиялық қасиеттерді де анықтайды. Сонымен қатар, АП-ның өлшемі мен бөлшек морфологиясы отын дәнінің тұтастығы мен жану біртектілігіне тікелей әсер етеді, бұл өз кезегінде ұшу тұрақтылығы мен қауіпсіздігін қамтамасыз етеді. Осы себепті АП тек әскери мақсаттағы зымыран жүйелерінде ғана емес, сондай-ақ ғылыми-зерттеу, азаматтық және коммерциялық ғарыштық бағдарламаларда да кеңінен қолданылады.

Қатты зымыран отындарының жану жылдамдығы - бұл жану процесінің динамикасын, яғни отынның жану фронтының прогрессиясын сипаттайтын маңызды параметр, және ол отын жүйесінің жұмыс істеу тиімділігін, термодинамикалық тұрақтылығын, сондай-ақ жалпы зымыран қозғалтқышының сенімділігін анықтауға тікелей әсер етеді. Бұл көрсеткіш көптеген факторлардың - отынның физикалық-химиялық құрамы, бөлшек өлшемі, байланыстырғыштардың табиғаты мен құрылымы, жану камерасындағы қысым, қоршаған ортаның температурасы және қоспадағы катализаторлардың бар-жоғы нәтижесінде елеулі түрде өзгереді. Әрбір параметр отын жүйесінің термохимиялық теңгерімі мен жану кинетикасына өзіндік әсер етеді, сондықтан да оларды ғылыми тұрғыдан жан-жақты зерттеу қажет.



а ә

16 - сурет. Қысымның жану жылдамдығына және температураға әсеретуі

16а - Бұл көрсеткіш жану кезінде пайда болатын газ фазасының түзілу қарқыны мен қысым арасындағы байланысқа тікелей қатысты[139]. Бұл көрсеткіш жану кезінде пайда болатын газ фазасының түзілу қарқыны мен қысым арасындағы байланысқа тікелей қатысты. Қысым экспонентінің мәні жану процесінің тұрақтылығы мен қарқындылығын бағалауда суреттегі графикте көрсетілген қысым мен жану жылдамдығы арасындағы тәуелділікті талдау арқылы қысымның экспоненттік мәнін анықтауға болады. Қысым экспоненті (n) жану процесінің кинетикалық сипаттамаларының бірі болып табылады және ол реакция жылдамдығының қысымға тәуелділігін дәрежелік заңдылық түрінде сипаттайды. маңызды рөл атқарады[140]. Егер n шамасы жоғары болса, онда қысымның артуы жану жылдамдығын айтарлықтай күшейтеді, ал төмен мәндер қысымға тәуелділіктің әлсіздігін көрсетеді. Осылайша, қысым экспоненті жану механизмі мен газ фазасының түзілу ерекшеліктерін сипаттайтын негізгі параметрлердің бірі болып саналады. Газ фазасының түзілуіне катализатордың концентрациясы елеулі әсер етеді. Әсіресе катализатордың ең белсенді мөлшері (оптималды концентрациясы) қысым экспонентінің мәнін максималды түрде өзгертеді. Бұл құбылыс катализатордың беткі қасиеттерімен, электрондық тасымалдау қабілетімен және реакцияға қатысатын аралық өнімдердің тұрақтылығымен байланысты. Нәтижесінде катализатордың белгілі бір концентрациясы жану процесінде газ фазасының түзілуін күшейтіп, қысымға тәуелділікті арттырады[139, 140]. Осы тұрғыдан алғанда, қысым экспонентін анықтау тек кинетикалық сипаттама ғана емес, сонымен қатар катализатордың тиімділігін бағалаудың маңызды құралы болып табылады. Ол жану процесінің термодинамикалық және кинетикалық параметрлерін кешенді түрде түсінуге мүмкіндік береді және катализатордың концентрациясына байланысты газ фазасының түзілу механизмін тереңірек ашып көрсетеді.

Қысым экспонентін есептеу. Қысым экспонентін (n) анықтау үшін тәжірибелік деректер негізінде жану жылдамдығы (ϑ) мен қысым (P) арасындағы тәуелділік қарастырылады. Жалпы түрде бұл тәуелділік дәрежелік заңдылықпен өрнектеледі[141]:

$$\vartheta = KP^n \qquad (1)$$

мұндағы ϑ - жану жылдамдығы, k - жылдамдық константасы, P - қысым, ал n - қысым экспоненті.

Қысым экспонентін есептеу үшін теңдеуді логарифмдеу әдісі қолданылады:

$$\ln \vartheta = \ln k + n \ln P \qquad (2)$$

Мұндағы $\ln \vartheta$ - реакция жылдамдығының логарифмі, $\ln P$ – қысымның логарифмі, ал $\ln k$– сызықты теңдеудің у өсімен қиылысқандағы у-қимасы, бұл пайыздық мөлшерлеме артқан сайын аздап төмендейді, бұл бастапқы мәндердің өзгерісін білдіреді, n - еңкіштік коэффициенті (қысым экспоненті) болып табылады.

11 - кесте. Жану жылдамдығы (ϑ) мен қысымның (P) логарифмделген мәндері

	Lnϑ			
LnP	0%,Ti_3C_2(MXene)	2%,Ti_3C_2(MXene)	3%,Ti_3C_2(MXene)	5%,Ti_3C_2(MXene)
-2,30259	0,336472	0,548121	0,444686	0,398776
0,708036	0,993252	1,280934	1,163151	1,098612
1,398717	1,458615	1,722767	1,629241	1,547563
1,805005	1,722776	2,014903	1,902108	1,84055

11 - кестеде келтірілген логарифмдік мәндерге сәйкес әр пайыздық мөлшерлемедегі $\ln P$ мәндерін х өсіне, $\ln \vartheta$ мәндерін у өсіне орналастырғанда пайда болған графиктен сызықтық теңдеуді алуға болады.

Жоғарғы кестеде келтірілген логарифмдік мәндерге сәйкес әр пайыздық мөлшерлемедегі $\ln P$ мәндерін х өсіне, ал $\ln \vartheta$ мәндерін у өсіне орналастырғанда, алынған нүктелерді қосу арқылы график тұрғызылады. Осы графиктен сызықтық теңдеуді алуға болады, мұндағы еңкіштік коэффициенті қысым экспонентін n сипаттайды, ал у-қимасы реакция жылдамдығының константасының логарифмі lnk болып табылады.

Бұл әдіс қысым экспонентін анықтаудың ең қолайлы тәсілдерінің бірі болып саналады, себебі ол тәжірибелік деректерді тікелей қолдануға мүмкіндік береді. Қысым экспонентінің мәні жану процесінің тұрақтылығы мен қарқындылығын сипаттайды. Жоғары мәндер қысымның артуы жану жылдамдығын айтарлықтай күшейтетінін көрсетсе, төмен мәндер қысымға тәуелділіктің әлсіздігін білдіреді. Сонымен қатар, газ фазасының түзілуіне катализатордың концентрациясы елеулі әсер етеді. Катализатордың ең белсенді мөлшері қысым экспонентінің мәнін максималды түрде өзгертеді, бұл жану процесінде газ фазасының түзілуін күшейтіп, қысымға тәуелділікті

арттырады. Осылайша, қысым экспонентін есептеу жану кинетикасын терең түсінуге, катализатордың тиімділігін бағалауға және процестің термодинамикалық тұрақтылығын сипаттауға мүмкіндік береді.

12 - кесте. LnP пен Lnϑ арасындағы сызықтық байланыс көрсеткіштері (Ti_3C_2 (MXene) концентрациясы бойынша)

Концентрация	Қысым экспоненті	y-қимасы	Анықтау коэффициенті (R^2)
0%	0.31	1.0	0.93
2%	0.33	1.26	0.94
3%	0.33	1.15	0.94
5%	0.32	1.09	0.94

Қысым экспоненті n барлық концентрацияда 0.31–0.33 аралығында(12 – кесте), бұл жану жылдамдығының қысымға төмен–орташа сезімтал екенін білдіреді. Катализаторсыз жағдайда (0%) n=0.31 болып, қысымға тәуелділік әлсіз сипатта байқалады. Ал 2% (0.33) және 3% (0.33) концентрацияларында қысым экспоненті ең жоғары мәндерге жетіп, қысымның жану жылдамдығына әсері күшейеді. 5% деңгейінде n=0.32 орташа мәнге ие болып, әсердің қанығуы байқалады. Жалпы, n мәндерінің аз ауытқуы қысымға тәуелді механизмнің тұрақтылығын көрсетеді. Практикалық тұрғыдан катализатордың оптималды мөлшері 2–3% болып табылады, себебі бұл диапазонда қысым әсері ең жоғары байқалады, ал жоғары концентрациялар белгілі бір деңгейде әсер еткенімен, тиімділігі төмендеу. Осылайша, катализатордың қосылуы қысым экспонентін арттырып, жану процесінің қысымға сезімталдығын күшейтеді, ал оның мөлшерін дұрыс таңдау процестің кинетикалық сипаттамаларын басқаруда шешуші рөл атқарады.

16ə – суретте көрсеткендей, қысым артқан сайын жану кезінде бөлінетін температура өседі. Қисықтар катализатордың әртүрлі концентрациясын бейнелейді: 0% жағдайда температура ең төмен, ал 2% деңгейінде ең жоғары мәнге жетеді, 3% және 5% концентрацияларында аралық нәтижелер байқалады. Бұл құбылыс Ti_3C_2 (MXene) катализаторының газ фазасында түзілетін өнімдердің мөлшері мен түріне әсер ететінін дәлелдейді. Катализатор қосылғанда газ фазасының түзілуі күшейіп, жану кезінде бөлінетін жылу артады, ал қысым осы пайда болған газ фазасына ықпал етіп, олардың реакцияға қатысуын және жылу бөлінуін үдетеді. Нәтижесінде катализатор концентрациясы қысым экспонентін арттырып, жану процесінің қысымға сезімталдығын күшейтеді, ал қысым газ фазасының түзілу қарқыны мен құрамына әсер етіп, температураның өсуін қамтамасыз етеді.

- 16а - сурет бұл құбылысты нақты иллюстрациялайды: қысым өскен сайын жану бетінің кеңеюі жану жылдамдығын арттырады. Дегенмен катализатор мөлшерінің шамадан тыс артуы (3% және 5%) тиімділікке кері әсер етуі мүмкін, себебі катализатор бөлшектері арасында агломерация жүріп, белсенді беттік аудан азаяды.

Қатты зымыран отындарының энергетикалық деңгейі бұл зымыран қозғалтқышының жұмыс өнімділігіне және оның ұшу тиімділігіне тікелей әсер ететін шешуші сипаттамалардың бірі болып табылады. Энергия деңгейінің артуы жану процесі барысында бөлінетін жылу мөлшерінің көбеюіне алып келеді, ал бұл өз кезегінде жану камерасындағы қысым мен температураны айтарлықтай жоғарылатады. Мұндай термодинамикалық өзгерістер отынның жану жылдамдығын арттыруға, жану процесінің толықтығы мен реакцияның аяқталу дәрежесіне оң әсер етеді. Нәтижесінде, зымыран жүйесі жоғары биіктікке көтерілу, үлкен жүктемені тасымалдау немесе ұшу ауқымын кеңейту сияқты сипаттамаларға бейімделе түседі және қажетті миссиялық көрсеткіштерге қол жеткізеді [142].

Жану температурасының артуына қысым әсері. 16ә - сурет деректері негізінде анықталғандай, жану қоспасының энергия деңгейі 4-6 МПа қысым диапазонында тұрақты түрде жоғарылайтыны байқалды. Бұл құбылыс жану аймағында молекулалар арасындағы реакциялық өзара әрекеттесудің күшеюі, яғни химиялық реакция жылдамдығы мен термиялық энергияның берілу қарқындылығы артуымен түсіндіріледі. Қысым артқан сайын бөлшектердің соқтығысу жиілігі де артады, бұл олардың арасындағы энергия тасымалдаудың тиімділігін жақсартады. Нәтижесінде, жану кезінде жүретін химиялық реакциялар әлдеқайда шапшаң және жоғары дәрежеде толық іске асады, бұл өз кезегінде қозғалтқыштың ішкі тиімділігін арттырады.

Жану температурасына катализатор әсері. Жүргізілген зерттеу шеңберінде композиттік қатты зымыран отынына Ti_3C_2 (MXene) катализаторының әртүрлі массалық үлестері (0–5%) қосылып, олардың жану энергиясы мен температуралық әсері тәжірибелік түрде бағаланды. Бұл сынақтар нәтижесінде келесі маңызды байқаулар тіркелді:

- Катализатор мөлшері 2% болған үлгі қысымның төрт түрлы жағдайындада , жану температурасы 150°C -250 °C-қа дейін жоғарылағаны тіркелді, бұл жылу шығуының артуын дәлелдейді;

- Мұндай температуралық өсу катализатордың жану процесін жеделдетуге қабілетті екенін және реакциялық энтальпияның босап шығу тиімділігін айғақтайды;

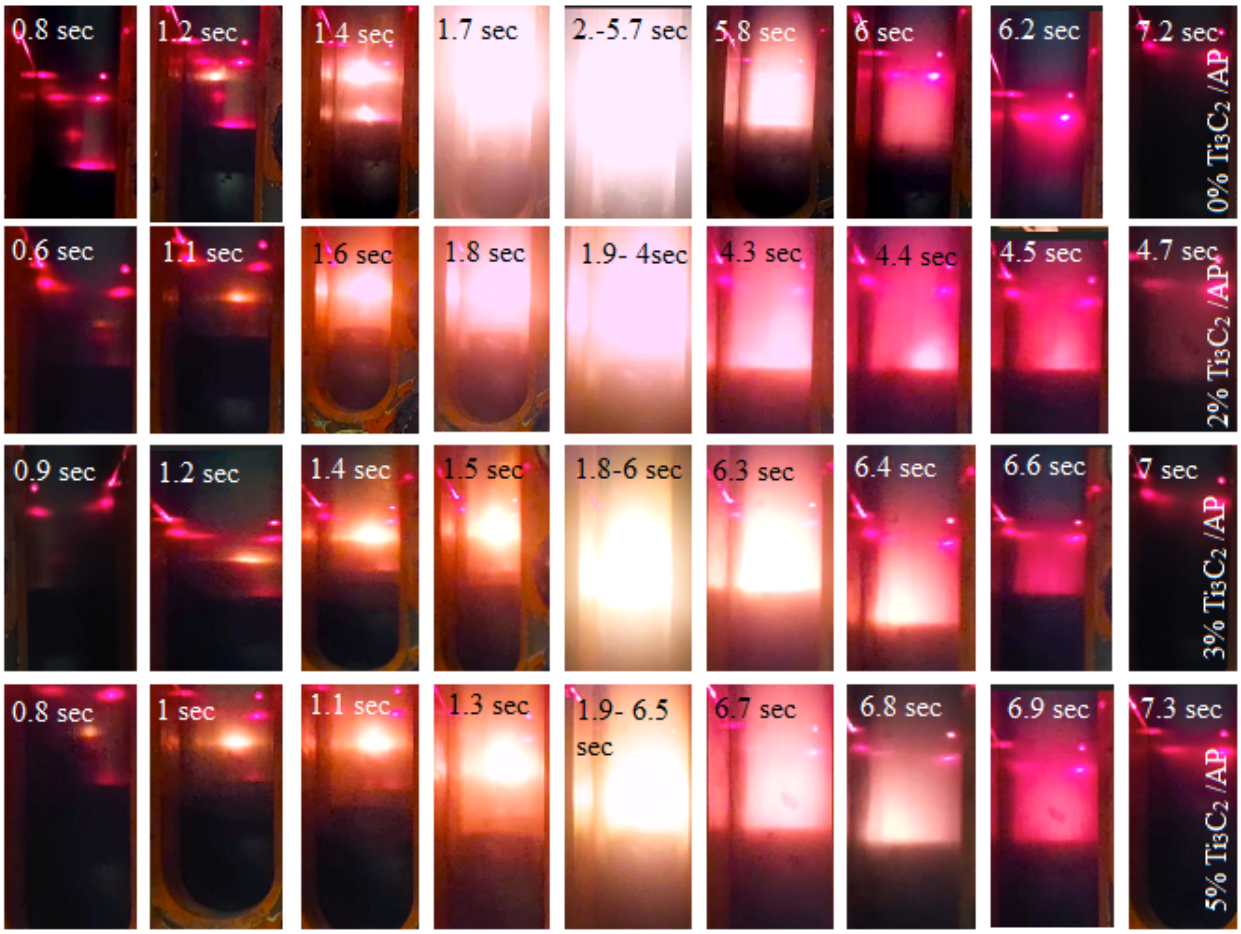
- Сонымен қатар, қысым артқан сайын отынның жану температурасы да артады, ал жану ұзақтығы қысқарады, бұл өз кезегінде меншікті импульстің ұлғаюына және зымыран қозғалтқышының пайдалы әсер коэффициентінің жақсаруына алып келеді.

Жану жылдамдығы және бөлінген жоғары температураның өзгерісі. қысым мәндері мен катализатор мөлшерінің өзгеруіне байланысты жану жылдамдығы мен максималды жылу бөлінуінің нақты сандық деректері ұсынылған. Бұл кесте нақты жобалық міндеттерге байланысты катализатордың оңтайлы концентрациясын таңдауға және әртүрлі қысым жағдайларына бейімделген отын қоспаларын тиімді түрде жобалауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, мұндай деректер реакциялық жүйелердің энергетикалық сипаттамаларын алдын ала болжауға және зымыран қозғалтқышының термодинамикалық үлгісін жетілдіруге ғылыми негіз

қалыптастырады. Бұл зерттеу қатты зымыран отынының тек жану жылдамдығын ғана емес, сонымен бірге жану кезінде бөлінетін жалпы жылу энергиясын да кешенді түрде өлшей отырып, отынның энергетикалық тиімділігіне баға береді. Мұндай тәсіл тек материалдық құрамды бағалау ғана емес, сонымен қатар реалистік ұшу шарттарындағы қозғалтқыш жұмысын болжауға мүмкіндік береді.

3.4. АП негізіндегі қатты зымыран отынының каталитикалық жану механизмі

Жүргізілген тәжірибелер мен алынған нәтижелерді ескере отырып, катализатордың массалық үлесі бойынша ең тиімді шаманың 2% екені анықталды. Бұл мөлшер жану жылдамдығы мен жану энергиясының тепе-тең артуын қамтамасыз етіп, зымыран отынының термохимиялық қасиеттерін оңтайландырады. Атап айтқанда, 17 - сурет мәліметтері бұл тұжырымды нақты растайды: камера ішіндегі қысым артқан сайын жану аймағының беті де ұлғайып, отын молекулаларының реакцияға түсу мүмкіндігі артады. Бұл құбылыс жану жылдамдығының едәуір үдеуімен қатар жүреді.



17 - сурет. Жоғары қысымды құрылғыдағы композиттік қатты отынның жануы

Сонымен қатар, жану камерасындағы жоғары қысыммен қатар катализатордың тиімді концентрациясы (2%) қосылған кезде композиттік қатты отынның жануға деген қабілеті айтарлықтай жақсарады. Катализатор реакция жылдамдығын арттырып қана қоймай, бөлінетін энергия мөлшерін де ұлғайтады. Бұл - зымыран отынының тиімділігіне тікелей әсер ететін маңызды фактор.

Осының нәтижесінде:

- Жану жылдамдығы айтарлықтай ұлғаяды, бұл қозғалтқыш камерасындағы қысымды тұрақты түрде ұстап тұруға көмектеседі;
- Жоғары энергия бөлу зымыранның көтерілу фазасында көбірек серпін береді;
- Меншікті импульс артып, қозғалтқыштың жалпы өнімділігі жоғарылайды.

Сөйтіп, жанудың қарқындылығы мен жылу шығымының артуы, өз кезегінде, зымыран қозғалтқышының жұмыс жағдайларын елеулі түрде жақсартады [143]. Бұл қорытындылар катализаторларды қатты отын құрамына мақсатты түрде енгізудің ғылыми негізін қалап, болашақта жоғары өнімді зымыран жүйелерін жасауға жол ашады. Жоғары қысымды камерада, Ti_3C_2 (MXene)/АП композиттік отынының жануынан кейінгі түзілген қатты өнімдер зерттелді.

Бұл мақсатта РФА (рентген флуоресцентті анализ) әдісі қолданылып, нәтижелері 18 және 19 - суреттерде келтірілген. Талдау нәтижелері жану барысында отын құрамындағы катализатор - Ti_3C_2 (MXene) - термохимиялық процестерге белсенді араласып, жаңа фазалық құрылымдағы бейорганикалық қосылыстардың түзілуіне ықпал ететінін көрсетті.

Атап айтқанда, РФА мәліметтері негізінде жану кезінде келесі қосылыстардың түзілуі расталды:

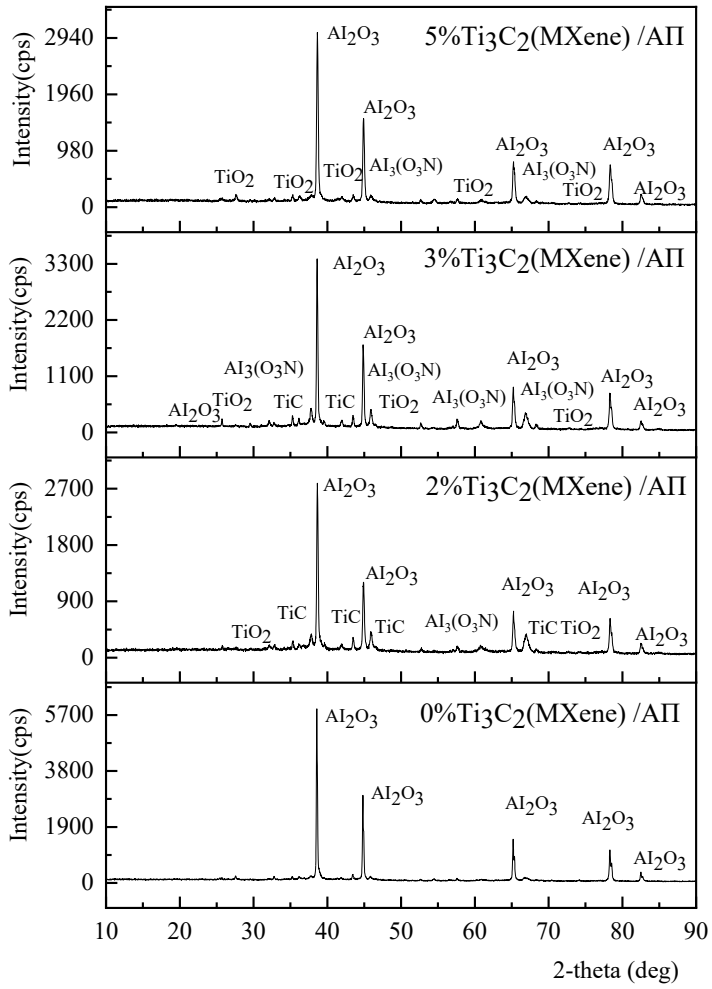
- TiO_2 (титан диоксиді) - жоғары температурада тотығу нәтижесінде түзілетін, термиялық тұрақты қосылыс.
- TiN (титан нитриді) - азот құрамды газдармен (мысалы, NH_3 немесе NO) әрекеттесу нәтижесінде қалыптасады.
- TiC (титан карбиді) - титан мен көміртек арасындағы әрекеттесудің өнімі, жоғары қаттылық пен жылуға төзімділікке ие.

Бұл қосылыстардың түзілуі Ti_3C_2 (MXene) катализаторының жану процесіне тікелей қатысатынын, әрі жану ортасында химиялық тұрғыдан белсенді екенін дәлелдейді. Сонымен қатар, олардың түзілуі жанудың энергетикалық тиімділігіне оң әсер етеді, себебі бұл реакциялар экзотермиялық сипатқа ие, яғни қосымша жылу бөледі және жану жылдамдығын арттырады. Сондай-ақ, жану нәтижесіндегі мұндай фазалардың қалыптасуы катализатордың өзгеріске ұшырауы және жаңаша құрылымдарға айналуы арқылы жүретінін байқалады. Бұл құбылыстар отын қоспасының термохимиялық сипаттамасын жақсартуға, сондай-ақ жану процесін басқаруға мүмкіндік береді [144].

Аталған TiN, TiO_2, TiC секілді қатты өнімдердің түзілуі (АП) термиялық ыдырауы кезінде пайда болатын реакциялық ортаның жоғары температурасы

және белсенді газдық компоненттерімен тығыз байланысты. Жанудағы мұндай термохимиялық жағдайлар катализатордың Ti_3C_2(MXene) белсенді түрлерге айналып, жану процесіне тікелей араласуына мүмкіндік береді.

АП ыдыраған кезде бөлінетін оттегі, азот, су буы және түрлі газ тәрізді өнімдер Ti_3C_2 -нің құрамындағы титан және көміртекпен әрекеттесе отырып, жоғары температуралы бейорганикалық фазаларды - TiN, TiC және TiO_2 түзеді.



18 - сурет. Үлгілердің жану өнімдерінің рентгенфазалық талдауы (0.1 МПа).

Бұл процесті түсіндіру үшін АП термиялық ыдырау механизмі келесі аспектілермен сипатталады:

- Активтену энергиясының жоғары болуы салдарынан, АП молекуласын ыдырату үшін елеулі сыртқы жылу энергиясы қажет.

- Ыдырау процесі бастапқыда 200 - 250 °C температура аралығында басталғанымен, толық және қарқынды ыдырау үшін 300 - 350 °C немесе одан да жоғары температура қажет болуы мүмкін.

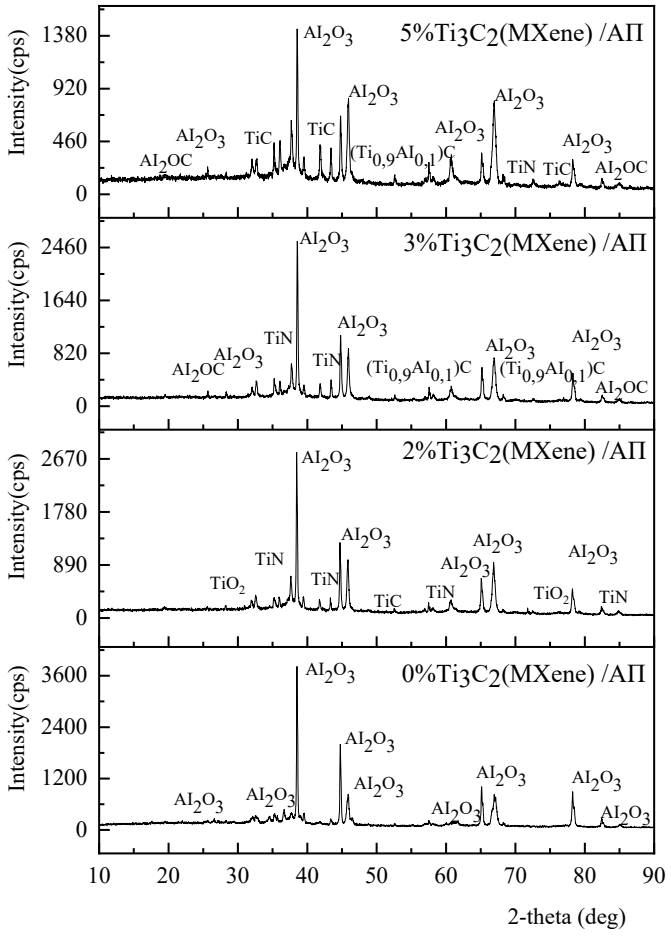
- Жоғары температурада оттегі молекулалары титанмен (Ti) әрекеттесіп TiO_2 (титан диоксидін) түзеді, ал азотты компоненттермен (мысалы, NH_3, NO)

әрекеттесу арқылы TiN (титан нитриді), және Ti_3C_2 -нің өзіндегі көміртекпен әрекеттесіп TiC (титан карбиді) түзіледі.

Мұндай реакциялар термодинамикалық жағынан экзотермиялық сипатта болуы мүмкін, сондықтан олар жану процесіне қосымша жылу береді, әрі катализатордың белсенді фазаларын тұрақтандырып, жану жылдамдығы мен тиімділігін арттырады.

Осылайша, РФА әдісімен анықталған қатты қалдық өнімдер АП-ның термиялық ыдырауынан кейінгі реакциялық ортаның табиғатын айқындап, Ti_3C_2 катализаторының трансформацияға ұшырағанын және отынның жануына белсенді үлес қосқанын көрсетеді.

18 – суретте қысымды камерада 0.1 МПа қысымда орналасқан Ti_3C_2 (MXene)/АП композиттік отын үлгісіне, қыздырғыш спираль арқылы берілетін температураның әсерінен Ti_3C_2 катализаторы аммоний перхлораттың (АП) бастапқы термиялық ыдырауы кезінде түзілетін аралық өнім хлор қышқылы ($HClO_4$) молекуласының әрі қарай ыдырау реакциясын белсенді түрде катализдейді. $HClO_4$ термиялық ыдырау процесі барысында елеулі мөлшерде жылу бөлініп, H_2O, O_2, ClO және Cl_2 сияқты белсенді газ фазалы компоненттер түзіледі.



19 - сурет. Үлгілердің жану өнімдерінің рентгенфазалық талдауы (4 МПа).

Бұл өнімдердің пайда болуы жану ортасын айтарлықтай белсенділендіріп, реакция аймағындағы температураны едәуір арттырады. Температураның артуы жоғары температураны талап ететін, Ti_3C_2 (MXene) мен O_2 (оттегі) арасындағы күрделі тотығу-тотықсыздану реакциясының жүруіне себеп болады. Бұл реакция нәтижесінде, 18 - суреттегі РФА нәтижелері көрсеткендей, TiO_2 (титан диоксиді) және TiC (титан карбиді) сияқты қатты фазалы өнімдер түзіледі. Бұл түзілген фазалар жану процесінің тиімділігін арттыруға және отын жүйесінің термиялық тұрақтылығын қамтамасыз етуге айтарлықтай үлес қосады.

Камерадағы қысым деңгейі арттырылған жағдайда түзілетін газ бөлшектерінің тиімді соқтығысу жиілігі артып, реакциялардың жылдам жүруіне қолайлы орта қалыптасады. Мұндай жағдайда газ фазасындағы молекулалар мен радикалдар арасындағы әрекеттесу ықтималдығы жоғарылап, химиялық процестердің белсендігі едәуір артады. Нәтижесінде бөлінетін жылу көлемі максималды мәнге жетіп, реакциялық аймақтағы температура жоғары деңгейде тұрақтанады. Осы температуралық жағдайда TiO_2 және TiC фазалық өнімдері ішнара NH_3 молекуласымен өзара әрекеттесіп, күрделі тотығу-тотықсыздану реакциясын іске қосады. Бұл өз кезегінде 19-суреттегі РФА нәтижелері көрсеткендей, TiN тәрізді қатты фазалы өнімдердің түзілуіне алып келеді. Түзілген титан нитриді (TiN) каталитикалық белсенді зат болып реакцияның жүруіне оң әсер етеді.

Композиттік қатты отындағы АП - ның Ti_3C_2 (MXene) қатысындағы жануының болжанлды химизмі.

$$NH4ClO_4 \rightarrow HClO_4 + NH_3 \quad (1)$$

$$4HClO_4 \xrightarrow{Ti_3C_2} 2H_2O + 6O_2 + 2ClO + Cl_2 \quad (2)$$

Бөлінген жылудың есебінен м Ti_3C_2 (MXene) - нің тотығуы

$$Ti_3C_2 + 3O_2 \rightarrow 2TiO_2 + TiC + CO_2 \quad (2a)$$

Түзілген өнімдер ($Ti O_2$, TiC), бастапқы Ti_3C_2 (MXene) сиақты $HClO_4$ ыдырауын катализдейді

$$4HClO_4 \xrightarrow{TiO_2,TiC} 2H_2O + 6O_2 + 2ClO + Cl_2 \ldots \quad (2б)$$

$$5NH_3 + 5ClO + O_2 + TiO_2 \xrightarrow{TiC} N_2 + 2NO_2 + 5HCl + 5H_2O + TiN \quad (3)$$

Жоғары температурада TiO_2, TiC және аммиак (NH_3) ішінара әрекеттеседі

$$6NH_3 + 2TiO_2 + TiC \rightarrow N_2 + NO_2 + 9H_2 + 3TiN + CO_2 \quad (3a)$$

Ti_3C_2 (MXene) - нің Ti_3C_2 (MXene)/АП композиттеріндегі жану процесіне әсер ету механизмі - зымыран отындарының жану кинетикасын жетілдіру жолындағы маңызды зерттеу нысаны болып отыр. Бұл бағытта көптеген зерттеушілер АП-ның термиялық ыдырауы протон тасымалдау механизміне негізделетінін мойындаған. Осы жұмыста ұсынылып отырған ықтимал реакциялық механизм дәл осы негізге сүйеніп, алынған эксперименттік нәтижелерге негізделіп сипатталған [145].

18 - сурет мәліметтері бойынша, жану процесінің алғашқы кезеңінде NH_3–H–ClO_4 молекулалық кешені түзіледі. Бұл кешен протонның аммоний ионы (NH_4^+) мен перхлорат ионы (ClO_4^-) арасындағы ауысуы арқылы ыдырап, нәтижесінде аммиак (NH_3) және хлор қышқылы ($HClO_4$) түзіледі. Бұл бастапқы ыдырау - жану процестері басталуы үшін қажетті кезең және ол Ti_3C_2 (MXene) катализаторының қатысуымен елеулі өзгеріске ұшырайды.

Зерттеулер көрсеткендей, Ti_3C_2 (MXene) мен $HClO_4$ арасында тотығу–тотықсыздану реакциясы жүреді. Бұл процестің нәтижесінде TiOx/C түріндегі нано парақ құрылымдар пайда болады. Бұл аралық өнімдер өз кезегінде жанудың әрі қарай жүруіне белсенді ықпал етеді. Бұдан басқа, көміртек өнімдері (Ti_3C_2 ыдырауынан бөлінген) аммоний иондары немесе NH_3 молекулаларымен әрекеттесе отырып, N^{-5} типті азотпен легирленген белсенді орталар түзеді. Бұл орталар протон тасымалдау орындары ретінде әрекет етіп, NH_3–H–ClO_4 кешенінің ыдырауын жеделдетеді. Бұл Ti_3C_2 (MXene) катализаторының тек жылу тасығыш немесе пассивті тотығу құралы ғана емес, сонымен қатар молекулалық деңгейде реакциялық белсенді орталықтар түзуші екенін көрсетеді.

Температура мен адсорбция әсері. АП-ның бастапқы ыдырауынан кейін NH_3 пен $HClO_4$ арасындағы өзара әрекеттесу жану бетінде адсорбцияланған молекулалар немесе газ фазасында жүруі мүмкін. Бұл процестің жүзеге асу сипаты температураға, сублимация жылдамдығына және катализатордың бар-жоғына тәуелді. Кейбір зерттеушілердің пікірінше [146], $HClO_4$ NH_3-ке қарағанда беттен тезірек сублимацияланады, сондықтан бет NH_3 молекулаларымен қаныққан күйде болады және бұл катализаторсыз жүйелерде төмен температурада ыдыраудың тежелуіне себеп болады. Бұл тұрғыда $HClO_4$-тің жоғалып кетуі процестің үзілуіне әкелуі мүмкін. Алайда, осы жұмыстағы TG талдау деректері жану температурасы 450 - 480 °C аралығында болғанда $HClO_4$ ыдырау өнімдерінің (O_2, O, CO, CO_2, HCl) ғана анықталғанын көрсетті. Бұл $HClO_4$ NH_3-ке қарағанда термиялық тұрғыдан тұрақты екенін дәлелдейді.

Нәтижесінде, жоғары температуралы ыдыраудың (HTD) тоқталуына себеп болатын негізгі фактор NH_3, $HClO_4$ емес екенін дәлелдейтін қосымша дәлелдер алынды. Бұл байқау реакциялық тізбекті нақтылау мен жану барысын тиімді басқару үшін үлкен маңызға ие.

ҚОРЫТЫНДЫ

1. Ti_3AlC_2 (MAX) фазасынан алынған Ti_3C_2 (MXene) көп қабатты наноқұрылымға ие, бұл оның жоғары каталитикалық белсенділік көрсетуіне негіз болады. Құрылымдық ерекшеліктері – беткі функционалдық топтар мен электрон тасымалдау қабілеті – оны перспективалы катализатор ретінде сипаттайды.
2. Аммоний перхлоратының термиялық ыдырау нәтижелері Ti_3C_2 катализаторының тиімділігін нақты көрсетті: 2% массалық үлесте қосылғанда, Киссинджер әдісі бойынша есептелген активтену энергиясы ~75 кДж/моль-ге дейін төмендеді, бұл ыдырау процесінің басталу температурасын айтарлықтай азайтады және реакцияны жеңілдетеді.
3. Қатты зымыран отыны жану кезінде, Ti_3C_2 жоғары температуралы реакциялық аймақта аммоний перхлоратының ыдырау өнімдерімен әрекеттесіп, TiO_2, TiC және TiN сияқты каталитикалық белсенді қосылыстар түзеді. Бұл процестер жану ортасын тұрақтандырып, реакцияны тереңдетеді.
4. Катализатордың қатысуымен, қатты отынның жану жылдамдығы 1,5–2 мм/с-ке артты, ал бөлінген жылу 150–250 °C-қа жоғарылады. Мұндай өзгерістер жану тиімділігін арттырып қана қоймай, зымыран қозғалтқышының тарту күшін едәуір күшейтеді. Осылайша, Ti_3C_2 катализаторы зымыран технологиясын жетілдіруде жоғары әлеуетке ие.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Bircumshaw, L. L.; Newman, B. H. The thermal decomposition of ammonium perchlorate – I. Introduction, experimental, analysis of gaseous products, and thermal decomposition experiments. // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. Volume 227, pages 115–132, (1954). doi:10.1098/rspa.1954.0284
2. Hortelano, C.; Ruiz-Bermejo, M.; de la Fuente, J. L. Thermal behavior and decomposition mechanism of ammonium perchlorate in the presence of C–N conjugated polymers based on diaminomaleonitrile. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Volume 149, pages 2843–2855, (2024). doi:10.1007/s10973-023-12871-1
3. Ammonium perchlorate – Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_perchlorate
4. Gańczyk-Specjalska, K.; Paziewska, P.; Bogusz, R.; Lewczuk, R.; Cieślak, K.; Uszyński, M. Performance and Sensitivity Properties of Solid Heterogeneous Rocket Propellant Based on a Binary System of Oxidizers (PSAN and AP). // Processes. Volume 9, Issue 12, Article 2201, (2021). doi:10.3390/pr9122201
5. "Development of an Enhanced Hazard Classification System for Oxidizers Research Project, Technical Report", Safety Engineering Laboratories, Inc., The Fire Protection Research Foundation, 13 April 2006 https://sr.wikipedia.org/wiki/Amonijum_perhlorat
6. E. A. Kammar, E. A. M. Gad, M. A. Mousa. Kinetics of thermal decomposition of ammonium perchlorate with nanocrystals of NixCo1−xFe2O4 ferrites. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Volume 147, pages 8119–8135, (2022). doi:10.1007/s10973-021-11112-7
7. Jeffrey J. Kay. Mechanism of low-temperature thermal decomposition of ammonium perchlorate. // Sandia National Laboratories, JANNAF AP Review. (2022). OSTI link
8. Grzetic, M. et al. Thermal decomposition of ammonium perchlorate encapsulated with copper compounds. // Central European Journal of Energetic Materials. (2023). PDF link
9. Rahul Kumar, Deepak Sharma, Y. K. S. S. Rao et al. Enhancing solid rocket propellants with nano-additives: a review of thermal and kinetic performance. // Discover Applied Sciences. Volume 7, Article 1200, (2025). doi:10.1007/s42452-025-07782-9
10. Keding Li, Yuqing Lei, Jun Liao, Yong Zhang. Facile synthesis of MXene-supported copper oxide nanocomposites for catalyzing the decomposition of ammonium perchlorate. // Inorganic Chemistry Frontiers. Volume 8, pages 1234–1245, (2021). doi:10.1039/D0QI01337D
11. Yan-Li Zhu, Hao Huang, Tao Yan, Qing-jie Jiao. Kinetics of thermal decomposition of ammonium perchlorate by TG/DSC-MS-FTIR. // Journal of

Energetic Materials. Volume 32, Issue 1, pages 16–26, (2013). doi:10.1080/07370652.2012.725453
12. Shani Saha, Rohit Sehrawat, Arvind Kumar et al. Recrystallized ammonium perchlorate decomposition—A TGA-FTIR-MS study. // Lecture Notes in Mechanical Engineering, Fluid Mechanics and Fluid Power. Springer, pp. 387–398, (2024). doi:10.1007/978-981-97-1033-1_32
13. Chaturvedi, Shalini; Dave, Pragnesh N. . (2012). Nano-metal oxide: potential catalyst on thermal decomposition of ammonium perchlorate. Journal of Experimental Nanoscience, 7(2), 205–231. doi:10.1080/17458080.2010.517571
14. Wang, Yi; Song, Xiaolan; Li, Fengsheng . (2019). Thermal Behavior and Decomposition Mechanism of Ammonium Perchlorate and Ammonium Nitrate in the Presence of Nanometer Triaminoguanidine Nitrate. ACS Omega, 4(1), 214–225. doi:10.1021/acsomega.8b02515
15. Guo, X.; Wang, Y.; Li, J. Energetic ionic salts as catalysts for ammonium perchlorate decomposition. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Volume 138, pages 1123–1135, (2019). doi:10.1007/s10973-019-08234-7
16. Yan-Li Zhu, Hao Huang, Tao Yan, Qing-jie Jiao. Kinetics of thermal decomposition of ammonium perchlorate by TG/DSC-MS-FTIR. // Journal of Energetic Materials. Volume 32, Issue 1, pages 16–26, (2013). doi:10.1080/07370652.2012.725453
17. Kammar, E. A.; Gad, E. A. M.; Mousa, M. A. Kinetics of thermal decomposition of ammonium perchlorate with nanocrystals of NixCo1−xFe2O4 ferrites. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Volume 147, pages 8119–8135, (2022). doi:10.1007/s10973-021-11112-7
18. Li, K.; Lei, Y.; Liao, J.; Zhang, Y. MXene-supported copper oxide nanocomposites for catalyzing ammonium perchlorate decomposition. // Inorganic Chemistry Frontiers. Volume 8, pages 1234–1245, (2021). doi:10.1039/D0QI01337D
19. Rahul Kumar, Deepak Sharma, Y. K. S. S. Rao et al. Enhancing solid rocket propellants with nano-additives: a review of thermal and kinetic performance. // Discover Applied Sciences. Volume 7, Article 1200, (2025). doi:10.1007/s42452-025-07782-9
20. Calibre Chemicals. Unveiling Ammonium Perchlorate in Rocket Fuel. (2023). https://calibrechem.com/blog/ammonium-perchlorate-a-key-ingredient-in-solid-rocket-fuel/
21. Ammonium perchlorate composite propellant (APCP). https://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_perchlorate_composite_propellant
22. Dong Li, Bozhou Wang, Ying-lei Wang. The Environmentally Friendly High-Energy Oxidizers for Solid Rocket Propellants. // Recent Advancements in Green Propulsion. Space Technology Library, Volume 44, pp. 333–376, (2024). doi:10.1007/978-3-031-62574-9_11
23. Jian Cheng, Jingchun Yan, Lei Wang, Rongxian Zhang, Zuliang Liu, Rui Wang, Zhenming Li. Functionalization of graphene oxide with energetic groups as a new family of metal-free burning rate catalysts and desensitizers

for ammonium perchlorate. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Volume 140, pages 2111–2122, (2020). doi:10.1007/s10973-019-08938-7
24. Nagendra Kumar, Chaitanya Vijay, Mahesh Ingole, P. A. Ramakrishna. Combustion of Ammonium Perchlorate: New Findings. // Innovative Energetic Materials: Properties, Combustion Performance and Application. Springer, pp. 231–277, (2020). doi:10.1007/978-981-15-4831-4_9
25. Barsoum, M. W.; Radovic, M. Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases. // Annual Review of Materials Research. Volume 41, pages 195–227, (2011). doi:10.1146/annurev-matsci-062910-100448
26. Barsoum, M. W. MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. John Wiley & Sons, 436 pages, (2013). ISBN: 978-1-118-31354-8
27. Deysher, G.; Shuck, C. E.; Hantanasirisakul, K.; et al. Synthesis of Mo_4VAlC_4 MAX Phase and Two-Dimensional Mo_4VC_4 MXene with Five Atomic Layers of Transition Metals. // ACS Nano. Volume 14, Issue 1, pages 204–217, (2020). doi:10.1021/acsnano.9b07784
28. Yiming Zhang, Yongjia Xu, Qing Huang, Shiyu Du, Mian Li, Youbing Li, Zeyu Mao, Qi Han. Structure maps for MAX phases formability revisited. https://arxiv.org/pdf/2307.09091
29. Gonzalez-Julian, J. Processing of MAX phases: From synthesis to applications. // Journal of the American Ceramic Society. Volume 104, Issue 1, pages 1–23, (2021). doi:10.1111/jace.17544
30. Ozge Kayan, G.; Akin, I. MAX phases and their spark plasma sintered composites – review. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. (2025). doi:10.1007/s42114-025-01370-6
31. Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. MXene: A new family of two-dimensional materials. // American Ceramic Society Bulletin. Volume 92, Issue 3, pages 20–27, (2013). https://ceramics.org/publications/bulletin/mxene-a-new-family-of-two-dimensional-materials
32. Verma, R.; Sharma, A.; Dutta, V.; Chauhan, A.; Pathak, D.; Ghotekar, S. Recent trends in synthesis of 2D MXene-based materials for sustainable environmental applications. // Emergent Materials. Volume 7, pages 35–62, (2024). doi:10.1007/s42247-023-00591-z
33. Borah, A. J.; Natu, V.; Biswas, A.; Srivastava, A. A review on recent progress in synthesis, properties, and applications of MXenes. // Oxford Open Materials Science. Volume 5, Issue 1, Article itae017, (2025). doi:10.1093/oxfmat/itae017
34. Mozafari, M.; Soroush, M. Surface functionalization of MXenes. // Materials Advances (RSC Publishing). Volume 2, pages 7277–7307, (2021). doi:10.1039/D1MA00625H
35. Li, H.; Fan, R.; Zou, B.; Yan, J.; Shi, Q.; Guo, G. Roles of MXenes in biomedical applications: recent developments and prospects. // Journal of Nanobiotechnology. Volume 21, Article 73, (2023). doi:10.1186/s12951-023-01809-2
36. Zhou, J.; Dahlqvist, M.; Björk, J.; Rosen, J. Atomic Scale Design of MXenes and Their Parent Materials – From Theoretical and Experimental Perspectives.

// Chemical Reviews. Volume 123, Issue 22, pages 13291–13322, (2023). doi:10.1021/acs.chemrev.3c00241
37. Hou, R.; Jiang, W. Review: MXenes—properties, synthesis, hydrogen storage, catalytic performance, and future prospects. // Journal of Materials Science. Volume 60, pages 8343–8383, (2025). doi:10.1007/s10853-025-10945-z
38. Mozafari, M.; Soroush, M. Surface functionalization of MXenes. // Materials Advances (RSC Publishing). Volume 2, pages 7277–7307, (2021). doi:10.1039/D1MA00625H
39. Gao, L., Bao, W., Kuklin, A. V., Mei, S., Zhang, H., & Ågren, H. Hetero-MXenes: Theory, Synthesis, and Emerging Applications. Advanced Materials (2021). https://doi.org/10.1002/adma.202004129
40. Yuen, A. C. Y.; Chen, T. B. Y.; Lin, B.; Yang, W.; et al. Study of structure morphology and layer thickness of Ti_3C_2 MXene with Small-Angle Neutron Scattering (SANS). // Composites Part C: Open Access. Volume 4, Article 100155, (2021). doi:10.1016/j.jcomc.2021.100155
41. Jiang, L.; Zhou, D.; Yang, J.; et al. 2D single- and few-layered MXenes: synthesis, applications and perspectives. // Journal of Materials Chemistry A. Volume 10, Issue 26, pages 13972–13991, (2022). doi:10.1039/D2TA01572B
42. Ghaemmaghami, M.; Yamini, Y.; Zavar Mousavi, K. Accordion-like $Ti_3C_2T_x$ MXene nanosheets as a high-performance solid phase microextraction adsorbent for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons using GC-MS. // Microchimica Acta. Volume 187, Article 151, (2020). https://link.springer.com/article/10.1007/s00604-020-4123-0
43. Yegin, M.; Çelik, A.; Halisdemir, U.; Hasar, H. Synthesis and Detailed Physicochemical Characterization of $Ti_3C_2T_x$ MXene via Optimized HF-Based Etching of Ti_3AlC_2. // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. (2025). https://doi.org/10.1007/s10904-025-04090-y
44. Gentile, A.; Marchionna, S.; Balordi, M.; et al. Critical Analysis of MXene Production with In-Situ HF Forming Agents for Sustainable Manufacturing. // ChemElectroChem. Volume 9, Issue 24, (2022). https://doi.org/10.1002/celc.202200891
45. Li, Y.; Shao, H.; Lin, Z.; et al. A General Lewis Acidic Etching Route for Preparing MXenes with Enhanced Electrochemical Performance. // arXiv preprint. (2019). https://arxiv.org/pdf/1909.13236
46. Biswas, S.; Alegaonkar, P. S. MXene: Evolutions in Chemical Synthesis and Recent Advances in Applications. // Surfaces. Volume 5, Issue 1, Article 1, (2022). https://doi.org/10.3390/surfaces5010001
47. Nouseen, S.; Pumera, M. Electrochemical Etching of MXenes: Mechanism, Challenges and Future Outlooks. // Journal of Materials Chemistry A. Volume 13, pages 34055–34084, (2025). https://doi.org/10.1039/D5TA04176G
48. Chen, N.; Duan, Z.; Cai, W.; et al. Supercritical Etching Method for the Large-Scale Manufacturing of MXenes. // Nano Energy. Volume 107, Article 108147, (2023). http://www.polymer.cn/UploadFile/research/20230301210811644 8.pdf

49. Feng, H.; Tian, Q.; Huang, J.; et al. Supercritical CO_2-Assisted Solid-Phase Etching Preparation of MXenes for High-Efficiency Hydrogen Evolution. // Green Chemistry. Volume 25, Issue 10, (2023). https://doi.org/10.1039/D3GC00787A
50. Borah, A. J.; Natu, V.; Biswas, A.; Srivastava, A. A review on recent progress in synthesis, properties, and applications of MXenes. // Oxford Open Materials Science. Volume 5, Issue 1, Article itae017, (2025). https://doi.org/10.1093/oxfmat/itae017
51. Rahman, M.; Al Mamun, M. S. Future prospects of MXenes: synthesis, functionalization, properties, and application in field effect transistors. // Nanoscale Advances. Volume 6, pages 367–385, (2024). https://doi.org/10.1039/D3NA00874F
52. Gentile, A.; Marchionna, S.; Balordi, M.; et al. Critical Analysis of MXene Production with In-Situ HF Forming Agents for Sustainable Manufacturing. // ChemElectroChem. Volume 9, Issue 24, (2022). https://doi.org/10.1002/celc.202200891
53. Li, X.; Bai, Y.; Shi, X.; et al. Applications of MXene ($Ti_3C_2T_x$) in photocatalysis: a review. // Materials Advances. Volume 2, pages 1570–1594, (2021). https://doi.org/10.1039/D0MA00938E
54. Tang, M.; Li, J.; Wang, Y.; et al. Surface Terminations of MXene: Synthesis, Characterization, and Properties. // Symmetry. Volume 14, Issue 11, Article 2232, (2022). https://doi.org/10.3390/sym14112232
55. Björk, J.; Rosen, J. Functionalizing MXenes by Tailoring Surface Terminations in Different Chemical Environments. // Chemistry of Materials. Volume 33, pages 9108–9118, (2021). https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01264
56. Fung, K. H.; et al. MXene quantum dot-sensitized heterostructures for broad solar spectrum CO_2 reduction. // Cell Reports Physical Science. Volume 5, Issue 6, Article 100610, (2024). https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2024.100610
57. Tang, M.; Xu, S.; Zhang, W.; et al. Effect of surface functional groups on MXene conductivity. // Journal of Chemical Physics. Volume 158, Issue 19, Article 194701, (2023). https://doi.org/10.1063/5.0139873
58. Gan, Y.; Xiong, Y. Review of MXene synthesis and applications in electromagnetic shielding. // RSC Advances. Volume 15, pages 9555–9568, (2025). https://doi.org/10.1039/D4RA08030K
59. Jalaludeen, S. A.; Venkatesan, K. K.; Ahamed, S.; Suriya, N. An Overview of Two-Dimensional Nanomaterial—MXene in Energy Storage and Sensing Application. // Plasmonics. Volume 20, pages 9083–9097, (2025). https://doi.org/10.1007/s11468-025-02809-8
60. Atkins, P., & de Paula, J. Physical Chemistry (11th ed.). Oxford University Press, 2018. https://global.oup.com/academic/product/physical-chemistry-9780198769866
61. Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics (2nd ed.). Wiley-VCH, 2007. https://www.wiley.com/enus/Concepts+of+Modern+Catalysis+and+Kinetics%2C+2nd+Edition-p-9783527316724

62. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, Second Edition. I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet Copyright © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-31672-4 https://download.e-bookshelf.de/download/0000/6028/39/L-G-0000602839-0002364216.pdf
63. Ertl, G. Reactions at Solid Surfaces. Wiley-VCH, (2009). doi:10.1002/9783527628832
64. Somorjai, G. A., & Li, Y. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis (2nd ed.). Wiley, (2010). doi:10.1002/9780470508237
65. Borah, A. J., Natu, V., Biswas, A., & Srivastava, A. A review on recent progress in synthesis, properties, and applications of MXenes. Oxford Open Materials Science, 5(1), itae017 (2025). https://doi.org/10.1093/oxfmat/itae017
66. Shah, N., Wang, X., & Tian, *J.* Recent advances in MXenes: a promising 2D material for photocatalysis. Materials Chemistry Frontiers, 7(19), 2023. https://doi.org/10.1039/D3QM00216K
67. Amrillah, T., Supandi, A. R., Puspasari, V., Hermawan, A., & Seh, Z. W. MXene-Based Photocatalysts and Electrocatalysts for CO_2 Conversion to Chemicals. Transactions of Tianjin University, 28, 307–322 (2022). https://doi.org/10.1007/s12209-022-00328-9
68. Qurashi, A., Mao, S., Naguib, M., et al. Frontiers of MXenes-based hybrid materials for energy storage and conversion applications. Advanced Composites and Hybrid Materials, 8, Article 52 (2025). https://doi.org/10.1007/s42114-024-01121-z
69. Björk, J., & Rosen, J. Functionalizing MXenes by Tailoring Surface Terminations in Different Chemical Environments. Chemistry of Materials, 33, 9108–9118 (2021). https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01264
70. Mozafari, M., & Soroush, M. Surface functionalization of MXenes. Materials Advances, 2, 7277–7307 (2021). https://doi.org/10.1039/D1MA00625H
71. Kiran, H., Ali, B. M., Ashraf, R., et al. (2025). Comparative Study of $Ti_3C_2T_x$ MXene Synthesized via HF and LiF-HCl Etching: Structural, Optical, and Photocatalytic Insights. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. https://link.springer.com/article/10.1007/s10904-025-03832-2
72. Peng, Y., Cai, P., Yang, L., et al. (2020). Theoretical and Experimental Studies of Ti_3C_2 MXene for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy-Based Sensing. *ACS Omega, 5,* 26486–26496. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03009
73. Analyzetest.com (2024). Unveiling the Mysteries of MXene: Exploring 5 Advanced Characterization Methods (XRD, Raman, XPS, UV-Vis, FTIR). https://www.analyzetest.com/2024/03/14/unveiling-the-mysteries-of-mxene-exploring-5-advanced-characterization-methods-xrd-raman-xps-uv-vis-and-ft-ir-for-enhanced-material-understanding/
74. Edinburgh Instruments (2025). Raman Spectroscopy of MXenes (Ti_3C_2). https://www.edinst.com/resource/raman-spectroscopy-of-mxenes/
75. RSC Publishing (2024). Surface termination effects on Raman spectra of $Ti_3C_2T_x$ MXene. *Physical Chemistry Chemical Physics.* https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2024/cp/d4cp02197e

76. Chen, L., Shi, X., Yu, N., et al. (2018). Measurement and Analysis of Thermal Conductivity of $Ti_3C_2T_x$ MXene Films. *Materials, 11(9),* 1701. https://doi.org/10.3390/ma11091701
77. Urbančič, J. (2025). Solution-Processed $Ti_3C_2T_x$ MXene Thin-Films: Conductivity Trends and Charge Transport Mechanisms. *IntechOpen.* https://doi.org/10.5772/intechopen.1009615
78. Sigma-Aldrich (Merck) (2025). Titanium Carbide ($Ti_3C_2T_x$) Few Layer MXene. https://www.sigmaaldrich.com/IN/en/product/aldrich/924962
79. Mozafari, M., & Soroush, M. (2021). Surface functionalization of MXenes. *Materials Advances, 2,* 7277–7307. https://doi.org/10.1039/D1MA00625H
80. Naguib, M., & Gogotsi, Y. (2015). MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials. *Accounts of Chemical Research, 48(1).* https://doi.org/10.1021/ar500345u
81. Space Shuttle Solid Rocket Booster – Wikipedia. (2025). https://en.wikipedia.org/wiki/Space_Shuttle_Solid_Rocket_Booster
82. NASA Technical Reports Server (NTRS). (2017). History of Solid Rockets. https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20170012460/downloads/20170012460.pdf
83. Solid-propellant rocket – Wikipedia. (2025). https://en.wikipedia.org/wiki/Solid-propellant_rocket
84. National Air and Space Museum. (2025). Robert Goddard and the First Liquid-Propellant Rocket. https://airandspace.si.edu/stories/editorial/robert-goddard-and-first-liquid-propellant-rocket
85. Jupiter-C – Wikipedia. (2025). https://en.wikipedia.org/wiki/Jupiter-C
86. Scout (rocket family) – Wikipedia. (2025). https://en.wikipedia.org/wiki/Scout_%28rocket_family%29
87. Aerospace Answers. (2025). Solid vs Liquid vs Hybrid Rockets: Which is Better? https://aerospaceanswers.com/solid-vs-liquid-vs-hybrid-rockets-which-is-better/
88. Ariane 4 – Wikipedia. (2025). https://en.wikipedia.org/wiki/Ariane_4
89. Space Shuttle Challenger disaster – Wikipedia. (2025). https://en.wikipedia.org/wiki/Space_Shuttle_Challenger_disaster
90. VLS-1 V03 – Wikipedia. (2025). https://en.wikipedia.org/wiki/VLS-1_V03
91. Kubota, N. (2015). Propellants and Explosives*:* Thermochemical Aspects of Combustion (3rd ed.). Wiley-VCH. https://www.wiley.com/en-us/Propellants+and+Explosives%3A+Thermochemical+Aspects+of+Combustion%2C+3rd+Edition-p-9783527693504
92. Sutton, G. P., & Biblarz, O. (2016). Rocket Propulsion Elements (9th ed.). Wiley. https://www.wiley.com/en-us/Rocket+Propulsion+Elements%2C+9th+Edition-p-9781118753651
93. Kuo, K. K., & Summerfield, M. (1984). Fundamentals of Solid-Propellant Combustion. Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 90. AIAA. https://archive.org/details/FundamentalsOfSolidPropellantCombustion
94. Beckstead, M. W. (2006). A Model of Composite Solid-Propellant Combustion Based on Multiple Flames. Journal of Propulsion and Power,

22(3).https://www.researchgate.net/publication/234214404_A_Model_of_Composite_Solid-Propellant_Combustion_Based_on_Multiple_Flames
95. Ramohalli, K. N., & Yetter, R. A. (2000). Solid Propellant Processing and Performance. AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 185. https://www.aiaa.org/courses/advanced-solid-rockets/
96. Holmes, J. W., et al. (2000). Composite Propellants: Ingredients, Processing, and Properties. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, *25(1)*. https://web.stanford.edu/~cantwell/AA283_Course_Material/AA283_Resources/References/Combustion_of_Solid_Propellants.pdf
97. Kay Bouvet Engineering Ltd. (2025). Ammonium Perchlorate Experimental Plant (APEP), Aluva – ISRO Project. https://www.kaybouvet.com/project-24.html
98. NASA. (2025). Space Launch System Solid Rocket Booster. https://www.nasa.gov/reference/space-launch-system-solid-rocket-booster/
99. Orbital Today. (2022). A Solid Way to Orbit: The Use of a Solid Rocket Booster in the Space Industry. https://orbitaltoday.com/2022/09/19/a-solid-way-to-orbit-the-use-of-a-solid-rocket-booster-in-space-industry/
100. Calibre Chemicals. (2025). Ammonium Perchlorate: A Key Ingredient in Solid Rocket Fuel. https://calibrechem.com/blog/ammonium-perchlorate-a-key-ingredient-in-solid-rocket-fuel/
101. Ynet News. (2025). Powering Iran's War Machine: Chinese Missile Components Fuel Islamic Republic's Ballistic Arsenal. https://www.ynetnews.com/article/b1f6l7x7xx
102. Baird Maritime. (2025). Chinese Shipment of Missile Propellant Ingredient to Iran Could Trigger US Sanctions. https://www.bairdmaritime.com/security/weaponry/chinese-shipment-of-missile-propellant-ingredient-to-iran-could-trigger-us-sanctions
103. Borah, A. J., Natu, V., Biswas, A., & Srivastava, A. (2025). A review on recent progress in synthesis, properties, and applications of MXenes. Oxford Open Materials Science, 5(1), itae017. https://doi.org/10.1093/oxfmat/itae017
104. Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., et al. (2011). Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2. Advanced Materials, 23(37), 4248–4253. https://doi.org/10.1002/adma.201102306
105. Zh. Korkembay**,** K. Toshtay, M. Atamanov, F. Malchik, R. Amrousse, Y. Merkibayev, A. Z. Mansurov. Determination of the Catalytic Activity of the MXene in the Combustion of Amonium Perchlotrate //Journal of Engineering Physics and Thermophysics . Volume 97, pages 985–992, (2024). doi:10.1007/s10891-024-02968-1
106. P. Tang, B. Yang, R. Li, Y. Wang, X. Li, & G. Yang, (2022). Ti3C2 MXene: A reactive combustion catalyst for efficient burning rate control of ammonium perchlorate based solid propellant. *Carbon*, *186*, 678-687. doi.org/10.1016/j.carbon.2021.10.069
107. Ж. Коркембай*, А.Н. Алипбаев, З.А. Мансуров. Процесс сгорания в присутствии твердотопливного катализатора Ti_3C_2(MXene) на основеперхлората аммония. Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық

университетінің ХАБАРШЫСЫ Vol. 149 No. 4 (2024) 67-78. DOI: https://doi.org/10.32523/2616-6771-2024-149-4-67-78
108. Lengellé, G., Duterque, J., & Trubert, J. F. (1993). Combustion of Solid Propellants. ONERA – Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales. Retrieved from https://web.stanford.edu/~cantwell/AA283_Course_Material/AA283_Resources/References/Combustion_of_Solid_Propellants.pdf
109. Ammonium perchlorate composite propellant. (2025). Wikipedia. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_perchlorate_composite_propellant
110. Korkembay, Z., Auyelkhankyzy, M., Atamanov, M., Mansurov, Z., & Bykov, V. (2025). Mechanism of Catalytic Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of Ti3C2Tx. Eurasian Chemico-Technological Journal, 27(3), 173–179. https://doi.org/10.18321/ectj1664
111. Sharma, K. (2023). Scanning Electron Microscopy (SEM): Principle, Instrumentation, Advantages. *ScienceInfo.* Retrieved from https://scienceinfo.com/scanning-electron-microscopy-sem/
112. Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2018). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In Handbook of Materials Characterization *(*pp. 113–145). Springer. Retrieved from https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-92955-2_4
113. Mathias, J. (2020). Advantages & Disadvantages of Scanning Electron Microscopy. Innovatech Labs. Retrieved from https://www.innovatechlabs.com/newsroom/2083/advantages-disadvantages-scanning-electron-microscopy/
114. Rocky Mountain Labs. Difference between SEM and EDX analysis. https://rockymountainlabs.com/sem-and-edx-analysis/
115. NETZSCH Analyzing & Testing. (2025). Simultaneous Thermal Analyzer (STA/TGA-DSC). Retrieved from https://analyzing-testing.netzsch.com/en/products/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry-sta-tg-dsc
116. Differential Thermal Analysis *(DTA).* Thermal Engineering. Retrieved from https://www.thermal-engineering.org/differential-thermal-analysis-dta/
117. Thermogravimetric Analysis: Principle, Instrumentation, and Reliable Application. Chemist Notes. Retrieved from https://chemistnotes.com/analytical_chemistry/thermogravimetric-analysis-principle-instrumentation-and-reliable-application/
118. NETZSCH-Gerätebau GmbH. *STA 409* PC Luxx Simultaneous Thermal Analyzer. EVISA Instruments Database. Retrieved from https://speciation.net/Database/Instruments/NetzschGeraetebau-GmbH/STA-409-PC-Luxx-Simultaneous-thermal-analyzer-;i2005
119. Rigaku. (2025). MiniFlex Benchtop Powder X-ray Diffraction (XRD) Instrument. Retrieved from https://rigaku.com/products/x-ray-diffraction-and-scattering/xrd/miniflex

120. University of Toronto, Dept. of Materials Science & Engineering. (2025). X–ray Diffractometer (Rigaku MiniFlex 600). Retrieved from https://mse.utoronto.ca/curlook-materials-characterization-lab/x-ray-diffractometer-rigaku-miniflex-600/
121. Carleton College SERC. (2025*).* X-ray Powder Diffraction (XRD) – Technique for Phase Identification*.* Retrieved from https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
122. Bragg's law. *(*2025). Wikipedia. Retrieved from https://en.wikipedia.org/wiki/Bragg%27s_law
123. Kissinger, H. E. (1957). Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. Analytical Chemistry, 29(11), 1702–1706. https://doi.org/10.1021/ac60131a045
124. Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., et al. (2011). *ICTAC* Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data*.* Thermochimica Acta, 520(1–2), 1–19. https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034
125. Zhang, X. (2021). Applications of Kinetic Methods in Thermal Analysis: A Review. Engineering Science, 14, 1–13. https://www.espublisher.com/uploads/article_pdf/es8d1132.pdf
126. Chen, Ye; Fan, Zhanxi; Zhang, Zhicheng; Niu, Wenxin; Li, Cuiling; Yang, Nailiang; Chen, Bo; Zhang, Hua (2018). Two-Dimensional Metal Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. Chemical Reviews, (), acs.chemrev.7b00727–. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00727 (In Eng)
127. Dillon, Andrew D.; Ghidiu, Michael J.; Krick, Alex L.; Griggs, Justin; May, Steven J.; Gogotsi, Yury; Barsoum, Michel W.; Fafarman, Aaron T. (2016). Highly Conductive Optical Quality Solution-Processed Films of 2D Titanium Carbide. Advanced Functional Materials, 26(23), 4162–4168. doi:10.1002/adfm.201600357.(In Eng)
128. Iuliana M. Chirica;Anca G. Mirea;Ştefan Neaţu;Mihaela Florea;Michel W. Barsoum;Florentina Neaţu; (2021). Applications of MAX phases and MXenes as catalysts . Journal of Materials Chemistry A, , –. doi:10.1039/d1ta04097a (In Eng)
129. M. W. Evans, R. B. Beyer, & L. McCulley, (1964). Initiation of Deflagration Waves at Surfaces of Ammonium Perchlorate—Copper Chromite—Carbon Pellets. The Journal of Chemical Physics, 40(9), 2431-2438.. doi:10.1063/1.1725544
130. S. Chaturvedi, & P. N. Dave, (2012). Nano-metal oxide: potential catalyst on thermal decomposition of ammonium perchlorate. Journal of Experimental Nanoscience, 7(2), 205-231. doi:10.1080/17458080.2010.517571
131. Y. Zhang, A. Song, D. Ma, & M. Ma, (2021). The catalytic decomposition and kinetic analysis of ammonium perchlorate on MgO nanoflakes. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 157, 110205.. doi:10.1016/j.jpcs.2021.110205

132. G. Mani, J. Jos, P. R. Nair, & S. Mathew, (2021). Investigation of kinetic parameters for ammonium perchlorate thermal decomposition in presence of gCN/CuO by TG-MS analysis and kinetic compensation correction. Journal of Solid State Chemistry, 301, 122301.. doi:10.1016/j.jssc.2021.122301
133. V. V. Boldyrev, (2006). Thermal decomposition of ammonium perchlorate. Thermochimica acta, 443(1), 1-36.. doi:10.1016/j.tca.2005.11.038
134. Joseph Kalman & Tifany Johnson. Ammonium Perchlorate Structural Evolution Leading to Decomposition Cessation. J. Phys. Chem. C, 2024, 128, 17905–17913. DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c04567
135. Vyazovkin, Sergey; Wight, Charles A. . (1999). Kinetics of Thermal Decomposition of Cubic Ammonium Perchlorate. Chemistry of Materials, 11(11), 3386–3393. doi:10.1021/cm9904382
136. Xiongjian Li · Shuai Li · Hao Hu · Tingquan Sun · Shuijin Yang. Facet Effects of α-Fe2O3 with Different Morphologies on the Thermal Decomposition of Ammonium Erchlorate. Catalysis Letters (2022) 152:3479–3488. https://doi.org/10.1007/s10562-021-03902-3
137. Sherif Elbasuney, M. Yehia. Thermal decomposition of ammonium perchlorate catalyzed with CuO nanoparticles. Defence Technology, 2019. DOI: 10.1016/j.dt.2019.03.004
138. Chen, Ying; Ma, Kefeng; Wang, Jiaxin; Gao, Yu; Zhu, Xufei; Zhang, Wenchao . (2018). Catalytic activities of two different morphological nano-MnO_2 on the thermal decomposition of ammonium perchlorate. Materials Research Bulletin, 101(), 56-60. doi:10.1016/j.materresbull.2018.01.013
139. Bircumshaw, L. L.; Newman, B. H. The thermal decomposition of ammonium perchlorate – I. Introduction, experimental, analysis of gaseous products, and thermal decomposition experiments. // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. Volume 227, pages 115–132, (1954). doi:10.1098/rspa.1954.0284
140. Li, H.; Chen, C.; Xu, Y.; Qin, Z.; Xie, X.; Yao, E.; Xu, S.; Qu, W.; Yi, J.; Zhao, F. Response characteristics of combustion pressure exponent of propellants: compensation effect of three energetic potassium lead complexes with Co, Cu, Ni. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Volume 149, pages 6007–6019, (2024). https://doi.org/10.1007/s10973-024-13144-1
141. Kubota, T. Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects. // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (2007). ISBN: 978-3-527-31165-2
142. V.V. Boldyrev. (2006). Thermal decomposition of ammonium perchlorate. , 443(1), 1–36. doi:10.1016/j.tca.2005.11.038
143. S.S. Joshi, P.R. Patil, V. Krishnamurthy, Thermal decomposition of ammoniumperchlorate in the presence of nanosized ferric oxide, Defence Sci. J. 58 (2008) 721–727. DOI:10.14429/dsj.58.1699

144. JACOBS, P. W. M.; RUSSELL-JONES, A. . (1967). On the mechanism of the decomposition of ammonium perchlorate.. AIAA Journal, 5(4), 829–830. doi:10.2514/3.4085
145. Svetlov, B. S., and V. A. Koroban. "Inhibition of thermal decomposition of ammonium perchlorate by the products." Journal of Catalysis 10.1 (1968): 101.
146. J. V. Davies, P. W. M. Jacobs, & A. Russell-Jones, (1967). Thermal decomposition of ammonium perchlorate. Transactions of the Faraday Society, 63, 1737-1748. doi:10.1039/tf9676301737.