

ӘОЖ 546.78
FTAMP 33.15.29

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2025-22-3-302-312>

¹Отунчи Е.,

магистр, ФТИ инженер, ORCID ID: 0009-0006-4361-8099,

e-mail: e.otunchi@sci.kz

^{1*}Шонғалова А.,

PhD, ФТИ аға ғылыми қызметкері, ORCID ID: 0000-0002-7352-9007,

*e-mail: shongalova.aigul@gmail.com

¹Умирзаков А.,

докторант, ФТИ аға ғылыми қызметкері, ORCID ID: 0000-0002-0941-0271

e-mail: a.umirzakov@sci.kz

¹Бондарь Е.,

PhD, ФТИ аға ғылыми қызметкері, ORCID ID: 0000-0001-6745-5462,

e-mail: bondar@sci.kz

¹Дмитриева Е.,

ф.-м.ғ.к., ORCID ID: 0000-0002-1280-2559,

e-mail: e.dmitrieva@sci.kz

¹Кемелбекова А.,

PhD, ORCID ID: 0000-0003-4813-8490,

e-mail: a.kemelbekova@sci.kz

²Токмолдин Н.,

PhD, ORCID ID: 0000-0002-0663-0228,

e-mail: tokmoldin@pdi-berlin.de

¹ Физика-техникалық институт, Satbayev University, Алматы қ., Қазақстан

² Физика және астрономия институты, Потсдам университеті, Потсдам қ., Германия

WS₂ МЕН MXENE НЕГІЗІНДЕ ГИБРИДТІК НАНОҚҰРЫЛЫМДАРДЫ АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа

Бұл жұмыста WS₂@MXene негізіндегі гибриді нанокұрылымды синтездеу және оның құрылымдық қасиеттерін кешенді зерттеу мәселесі қарастырылды. WS₂@MXene материалы екі кезеңді әдіс арқылы алынды. Алдымен Ti₃AlC₂ MAX фазасы фторсутек қышқылында өңделіп, қабатты Ti₃C₂ MXene материалы алынды. Кейін гидротермалдық әдіс арқылы WS₂ нанокұрылымдары синтезделіп, ультрадыбыстық араластыру арқылы екі компонент біріктірілді. Синтез нәтижесінде алынған үлгілер рентгендік дифракция, сканерлеуші электрондық микроскопия және рентген фотоэлектрондық спектроскопия әдістері арқылы зерттелді. Рентгендік дифракция мәліметтері WS₂ фазасының гексагональды құрылымын және MXene қабатаралық кеңістігінің ұлғайғанын растады. Морфология кескіндерінде MXene парақшаларына ендірілген WS₂ жапырақшалары айқын көрінді. Ал химиялық байланыстарды зерттеу нәтижелері гибридің қажетті элементтік құрамын дәл анықтады. Синтезделген материал күрделі наногүлдер мен наножіпшелерден тұратын иерархиялық құрылымға ие. Мұндай құрылым жоғары меншікті беткі аудан, тиімді электрон тасымалдау және белсенді каталитикалық орталардың артуын қамтамасыз етеді. WS₂@MXene гибриді энергия сақтау жүйелері, сутек эволюциясы реакциялары және газды сезу сенсорлары үшін перспективалы материал ретінде қарастырылады.

Тірек сөздер: MXene, вольфрам дисульфиді, гибриді нанокұрылым, иерархиялық нанокұрылым, екіөлшемді материалдар.

Кіріспе

MXene және WS_2 қазіргі материалтану саласында кеңінен зерттеліп жатқан маңызды 2D материалдар [1]. WS_2 бұл өтпелі металл дихалькогенидтерінің (АМД) өкілі, ерекше электрондық қасиеттерімен танымал және арзан, каталитикалық белсенді әрі тұрақты болғандықтан түрлі зерттеулердің нысанына айналған [2]. Алайда, WS_2 материалының электрөткізгіштігі салыстырмалы түрде төмен, сондықтан оның қолдану аясын кеңейту үшін қоспалау, гетерокұрылым, гибриді құрылым түзу сияқты әдістер арқылы өткізгіштігін жақсарту қажеттігі туындайды [3].

MXene материалдары графенге ұқсас қабатты құрылымға ие жаңа 2D карбидтер тобы ретінде 2010 жылдардың басында ашылды. Олар жоғары электр өткізгіштігі мен үлкен меншікті беткі ауданының арқасында энергия сақтау, электрокатализ сияқты салаларда болашағы зор материалдар ретінде кеңінен зерттеліп келеді [4].

Дегенмен, MXene материалдарының басты мәселелерінің бірі – олардың ауада және су ортада оңай тотығуы. Мұндай деградация олардың қасиеттерін нашарлатып, қолдану мүмкіндігін айтарлықтай шектейді [5]. MXene негізіндегі гибриді нанокұрылымдарды әзірлеу бағыты әлі де даму сатысында болғанымен, күрделі иерархиялық құрылымы мен жоғары функционалдық сипаттамалары бар мұндай гибридітер ғылыми қауымдастық тарапынан үлкен қызығушылық тудырып отыр [4].

WS_2 мен MXene-ді біріктіру – осы екі материалдың кемшіліктерін толықтырып, артықшылықтарын біріктіруге мүмкіндік береді [6]. Соңғы зерттеулерге сәйкес, MXene қабаттары басқа 2D материалдарды, соның ішінде WS_2 -ні, өз арақабаттарында біркелкі және тұрақты орналастыра алады [5, 6]. Өз кезегінде, WS_2 қабаттарын MXene матрицасына енгізу композиттің электрондық, оптикалық және каталитикалық қасиеттерін едәуір жақсартады. Әсіресе мұндай гибридітерді энергия сақтау жүйелері мен сенсорлық құрылғыларда қолдану жоғары тиімділік береді [7].

WS_2 /MXene негізіндегі нанокмползиттер су электролизі арқылы сутек өндіруге арналған жоғары тиімді электрокатализаторлар ретінде сыналып, таза WS_2 немесе MXene-мен салыстырғанда айтарлықтай төмен аса кернеу мен жоғары ток тығыздығын көрсетті [7]. Сонымен қатар, WS_2 наноқабыршақтарымен безендірілген көпқабатты MXene негізінде аммиак пен азот диоксидін анықтауға арналған сезімтал химиялық сенсорлар жасалғаны туралы хабарланған.

Алайда WS_2 @MXene гибридітерін зерттеу әлі бастапқы кезеңде тұр. Бұл бағытта көптеген ашық сұрақтар сақталуда және кейбір алдыңғы зерттеулерде материалдың толық мүмкіндіктері жүзеге асырылмаған. Осы жұмыстың өзектілігі де осында – WS_2 пен MXene-нің синергетикалық қасиеттерін пайдалана отырып, жаңа гибриді материал синтездеп, оны жан-жақты сипаттау арқылы нанокұрылымды композициялық материалдар саласына елеулі үлес қосу.

Материалдар мен әдістер

Ti_3C_2 MXene синтезі бірнеше негізгі кезеңнен тұрады. Алдымен 1 г Ti_3AlC_2 MAX фазасы 20 мл 48 масс.% фторсутек (HF) қышқылы ерітіндісімен араластырылды. Бұл кезеңде Al қабаты селективті түрде еріп, HF қышқылы Ti_3AlC_2 құрылымындағы алюминий атомдарын ерітіп, олардың орнында бос кеңістіктер қалдырады.

Синтездеудің келесі кезеңінде алынған қоспа бірнеше рет деионизацияланған сумен жуылды. Жуу барысында артық қышқыл, алюминий фториді тәрізді реакция өнімдері және басқа иондар толықтай шайылып кетеді. Бұл кезеңде центрифугалау процесі қолданылды.

Соңғы кезеңде алынған Ti_3C_2 MXene ұнтағы вакуумдық пеште 60 °C температурада 24 сағат бойы кептірілді. Вакуумдық ортада кептіру MXene қабаттарының тотығуын азайтады және олардың құрылымын сақтауына ықпал етеді.

Осы үш кезеңнің үйлесімі нәтижесінде MAX фазасынан алюминий қабатын селективті түрде жою арқылы қабатты Ti_3C_2 MXene материалы алынды. WS_2 синтезі.

Синтез үшін реактивтер ретінде вольфрам гексахлориді (WCl_6 , Sigma-Aldrich), L-цистеин ($C_3H_7NO_2S$, Sigma-Aldrich) және этанол (C_2H_5OH , Sigma-Aldrich) қосымша тазартусыз қолданылды. WS_2 құрылымы бірсатылы гидротермалдық әдіс арқылы синтезделді. Ол үшін 0,005 М WCl_6 , 0,02 М L-цистеин және дистилденген су араластырылып, бөлме температурасында 30 минут бойы араластырылды. Кейін алынған ерітінді 50 мл көлеміндегі автоклавқа құйылып, 180 °C температурада 24 сағат бойы қыздырылды. Қара түсті тұнба центрифугалау арқылы бөлініп алынып, үш рет дистилденген сумен жуылып, вакуумдық пеште 60 °C температурада 12 сағат бойы кептірілді.

WS_2 /MXene синтезі. Алдын ала синтезделіп, кептірілген WS_2 нанокұрылымдары мен MXene парақшалары (немесе наноқабаттары) ультрадыбыстық өңдеу арқылы араластырылды. Бұл процесс жоғары жиілікті (40 кГц) ультрадыбыстық толқындардың көмегімен жүзеге асырылды.

Үлгілерді сипаттау. Үлгілердің беттік химиялық құрамын зерттеу үшін рентген фотоэлектрондық спектроскопия (XPS) қолданылды. Зерттеулер Thermo Scientific компаниясының NEXSA аспабында ультра жоғары вакуум жағдайында (шамамен 10^{-9} мбар) жүргізілді. Зерттеу аумағы шамамен 5×5 мкм, ал талдау тереңдігі 5–10 нм аралығында болды. Үлгілердің бетінде заряд жиналуын болдырмау үшін заряд компенсациясы жүйесі қолданылды. WS_2 /MXene ұнтағы алдын ала дайындалып, арнайы субстратқа орналастырылып, вакуумдық камераға енгізілді.

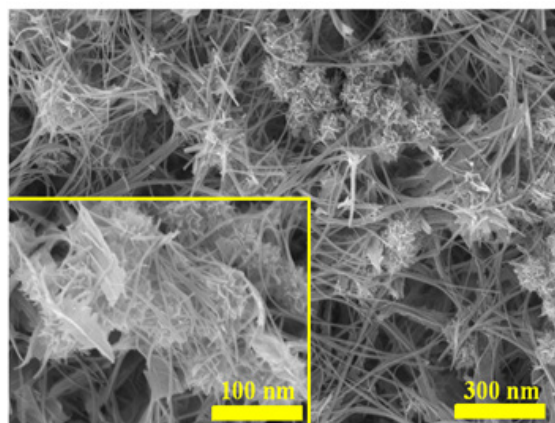
Үлгілердің беткі морфологиясын зерттеу үшін сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) және оған қосымша энергия-дисперсиялық спектроскопия (ЭДС) қолданылды. Зерттеу JSM-7500F, JEOL Ltd. (Жапония) электрондық микроскопының көмегімен жүргізілді. Сонымен қатар, ЭДС модулі арқылы үлгінің элементтік құрамы талданды.

Үлгілердің кристалдық құрылымы рентгендік дифракция (XRD) әдісімен зерттелді. Зерттеулер Жапонияның Rigaku Co. компаниясы шығарған SmartLab құрылғысында жүргізілді. Cu K α сәулесі (толқын ұзындығы $\lambda = 0.154056$ нм) қолданылып, дифракциялық мәліметтер 2 θ бұрыштарының 20–80° аралығында, 6°/мин сканерлеу жылдамдығымен тіркелді.

Нәтижелер мен талқылау

WS_2 -нің морфологиясы мен кристаллдық құрылымы. 1-суретте синтезделген WS_2 материалының морфологиясының кескіндері ұсынылған. Материалдың морфологиясын бағалау мақсатында бейнелер әртүрлі үлкейтулерде алынды. Суреттен көрініп тұрғандай, L-цистеиннің 1:2 мольдік қатынасында алынған WS_2 үлгісінде наногүл тәрізді және наножіпше тәрізді құрылымдар қатар байқалады. Жұқа жіп тәрізді наноталшықтар диаметрі шамамен ондаған нанометрге тең болып, ұзындығы жүздеген нанометрге дейін жетеді. Бұл талшықтар өзара айқаса өскен тор түрінде ұйымдасып, басқа зерттеулерде де байқалған құрылымға ұқсас сипатталады [8]. Жіпшелердің түйісу нүктелерінде және бойында гүл жапырақшаларына ұқсас наногүлдер түзіледі. Бұл наногүлдер радиалды бағытта орналасқан жұқа пластинкалардан немесе жапырақшалардан құралған шоқ-гүл тәрізді агрегаттарды құрайды. Әрбір наногүлдің өлшемі шамамен жүз нанометрден бірнеше жүз нанометрге дейінгі диапозонда, ал оның құрамындағы нано-пластинкалардың қалыңдығы бірнеше нанометрмен шектеледі [9]. Бұл үлгіде агрегация дәрежесі жоғары: наножіпшелер көптеген наногүл кластерлерін өзара байланыстырып, кеңістіктік тұтасқан тор түзеді. Нәтижесінде материал көлемді «қаңқа» тәрізді иерархиялық құрылымға ие болады, мұнда наногүлдер – торап, ал наножіпшелер – оларды байланыстыратын көпірлер рөлін атқарады. Мұндай күрделі морфология материалының аса үлкен меншікті беткі ауданына ие иерархиялық құрылымын көрсетеді [9]. 1:2 қатынастағы морфологиялық құрылымның негізгі ерекшелігі – оның құрамында бір мезгілде әрі гүл тәрізді көпжапырақты, әрі жіп тәрізді бірөлшемді түзілімдердің қатар кездесуі. Бұл процесте

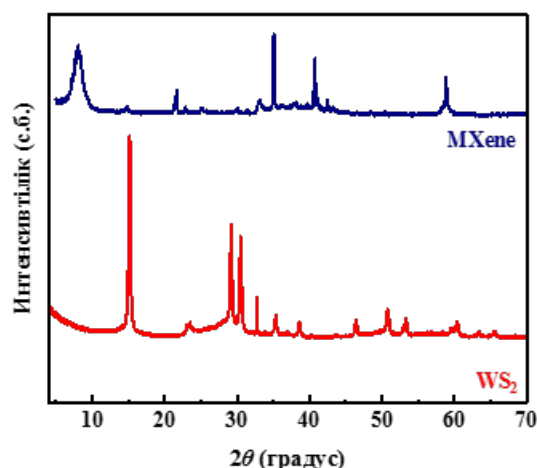
L-цистеин көпқырлы рөл атқарады: ол күкірт көзі ретінде WS_2 түзілуін қамтамасыз етіп қана қоймай, сонымен қатар органикалық бағыттаушы агент ретінде реакция ортасында кристалдану процесін бағыттайды [9]. Соның нәтижесінде вольфрам сульфидінің кристалдануы кезінде екі түрлі наноқұрылым түзіледі: жазық нано-пластинкалар өзара жиналып гүл шоғырын құрайды, ал қалған бөлігі жіп тәрізді талшықтар ретінде өседі. Осы синтез процесінің нәтижесінде 1-суретте көрсетілген наногүлдер мен наножіпшелерден өрілген матрицалық құрылым қалыптасады.



Сурет 1 – СЭМ көмегімен алынған WS_2 кескіні

Жалпы алғанда, L-цистеиннің қатынасы өзгерген сайын WS_2 морфологиясында келесі заңдылықтар көрінеді: күкірт көзі шамадан тыс аз болса (1:1), вольфрам толық сульфидке айнамай, аралық оксидті кристалдар (әдетте жіпше, өзек тәрізді) түзіледі де, нәтиже көбіне бірөлшемді наножіп тәрізді құрылымдарға саяды; ал күкірт пен органикалық агент мөлшері өте көп болса (1:3), кристалдар өсімі баяулап, жапырақшалар толық бөлшектенбей, ірілеу жинақы гүлдер пайда болады. Ал 1:2 қатынасы осы екі шектік жағдайдың арасындағы оңтайлы теңгерімді қамтамасыз етіп, әрі наножіпшелер, әрі наногүлдер қатар дамитын күрделі иерархиялық морфология береді. L-цистеиннің редукциялаушы, күкірттендіруші және бағыттаушы қасиеттері дәл осы 1:2 деңгейінде үйлесімді әсер етіп, WS_2 -нің ерекше наноқұрылымын түзетіні байқалады. Бұл морфологиялық айырмашылықтардың негізінде кристалдану кинетикасының айырмашылығы, ядролану жылдамдығы мен өсу бағыты, аралық өнімдердің түзілуі, сондай-ақ беттік активті молекулалардың ықпалы жатқаны ғылыми салыстырулар арқылы расталған [9]. Қорытындылай келгенде, L-цистеиннің 1:2 мольдік қатынастағы WS_2 үлгісі наногүл тәрізді кластерлер мен наножіпше тәрізді талшықтардың иерархиялық өрілген морфологиясымен сипатталады; бұл құрылымдардың өлшемдері наномасштапта, жіпшелердің ұзындығы ~100-нм тәртібінде, гүл шоғырлары ~0.1–0.3 мкм шамасында, және айқын агрегатталған тор түзіп орналасқан. Басқа қатынастарда морфология айтарлықтай өзгереді: күкірттің аздығы бірөлшемді наножіпшелердің басым болуына, ал оның көптігі іріленген наногүлдердің түзілуіне әкеледі. Әдебиеттегі деректермен салыстырғанда, біздің жағдайда алынған аралас морфология – L-цистеиннің бірегей бағыттаушы әсерінің нәтижесі.

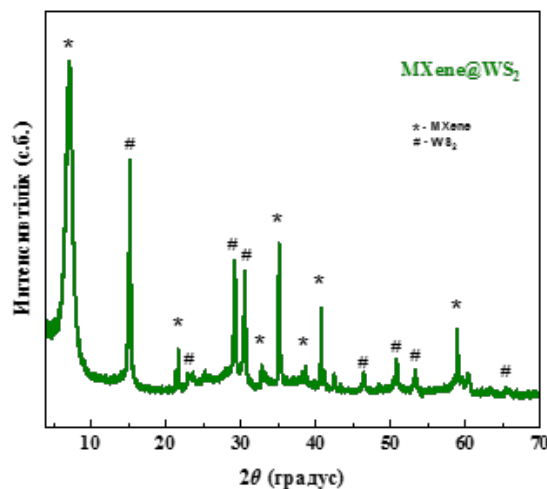
WS_2 мен MXene кристаллдық құрылымы. Синтезделген үлгінің кристалдық құрылымы мен фазалық құрамы рентгендік дифракция физикалық әдісі арқылы расталды. Алынған WS_2 наноқұрылымының және MXene наножапырақшаларының рентгендік дифрактограммасы 2-суретте көрсетілген. Барлық дифракциялық шыңдар WS_2 -нің гексагональды фазасына сәйкес келетіні байқалады, ұяшық параметрлері $a = 3.154 \text{ \AA}$ және $c = 12.362 \text{ \AA}$, бұл JCPDS стандартты картасына №08–0237 сәйкес келеді [10]. Рентгендік құрылымда басқа фазалар тіркелмеген, сондықтан таза WS_2 -нің гексагональды фазасы түзілгенін анық айта аламыз.



Сурет 2 – MXene және WS₂ рентгендік дифракция спектрлері

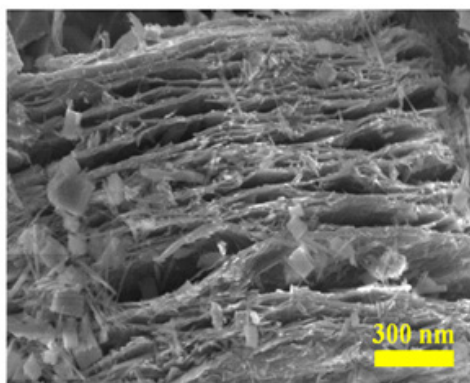
MXene үшін 39.00° аймағындағы (104) жазықтыққа тән дифракциялық шың байқалмайды, ал (002) жазықтығының шыңы 9.64°-тан 6.53°-қа дейін төмен қарай ығысады. Бұл нәтижелер MAX-фазадан Al³⁺ иондарының толықтай алынғанын және қабатаралық қашықтықтың ұлғайғанын көрсетеді. 14.25°, 28.00°, 32.04°, 34.04°, 36.83°, 49.50° және 56.70° градус аймақтарындағы дифракциялық шыңдар сәйкесінше (002), (004), (100), (101), (102), (105) және (106) жазықтықтарына сәйкес келеді және 2H-WS₂ гексагональды фазасына (JCPDS №84–1398) тән [11]. (002) жазықтығына сәйкес келетін дифракциялық шың 2θ ≈ 9.7°-тан 6.5–7.0° аралығына ығысады. Бұл қабатаралық қашықтықтың ұлғайғанын және MXene құрылымының кеңейгенін білдіреді. Мұндай өзгерістер MXene парақшаларының арасындағы кеңістіктердің ұлғаюына және олардың функционалдық топтармен, мысалы, –OH, –F, –O, байытылуына байланысты [12].

Mxene/WS₂ кристаллды құрылымы мен морфологиясы. Mxene@WS₂ рентгендік дифракциялық спектрінде MXene мен WS₂ материалдарына тән дифракциялық шыңдар бір уақытта байқалады, бұл MXene@WS₂ құрылымының сәтті синтезделгенін көрсетеді. Айта кетерлігі, MXene@WS₂ жартылай кристалдық фазасы электрон тасымалдау интерфейстері мен белсенді орталықтардың санын арттыруы мүмкін. Кескінде Mxene фазасы жұлдызшамен (*), ал WS₂ фазасы торша белгісімен көрсетілген (#) (3-сурет).



Сурет 3 – Mxene@WS₂ рентгендік дифракция спектрі

Синтезделген $WS_2@MXene$ гибридинің (4-сурет) беткі морфологиясы сканерлеуші электрондық микроскопия әдісі арқылы зерттелді. Морфологияның кескінінен көрініп тұрғандай, $MXene$ толықтай көпқабатты, аккордеон тәрізді құрылымға айналғаны байқалады, бұл МАХ-фазадан алюминий қабаттарының толықтай алынғанын көрсетеді. $MXene$ -нің қабатты құрылымы сақталғаны көрінеді, ал WS_2 қабаттары $MXene$ бетінің арақабаттарына ендірілген.



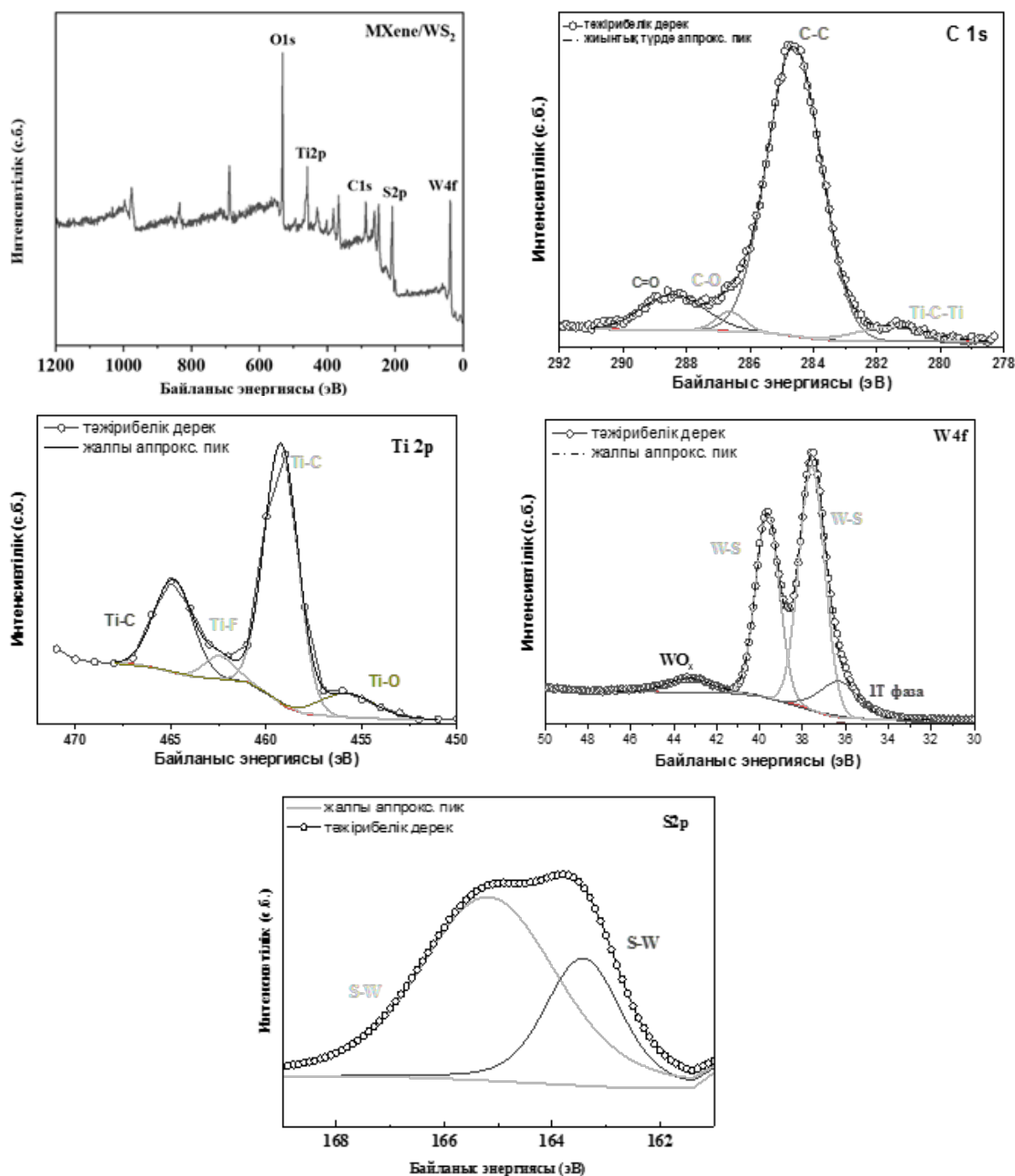
Сурет 4 – СЭМ көмегімен алынған $MXene/WS_2$

Ұқсас морфологияны [5] зерттеуінде кездестіруге болады, онда МАХ-фазаның алюминий қабатын таңдамалы түрде алу арқылы $MXene$ көпқабатты құрылымы сақталып, аккордеон тәрізді бүктемелерге айналғаны анықталған. WS_2 осындай қабаттар арасына енгізу соңғы зерттеулерде көрсетілгендей, материалдардың өткізгіштігін және каталитикалық қасиеттерін жақсартуға ықпал етеді. Мысалы, $MXene$ материалдарының WS_2 сияқты басқа 2D материалдарын тұрақты орналастыру және таратуда маңызды рөл атқаратыны байқалған [6].

Бұл морфологияда $MXene$ -нің аккордеон тәрізді бүктемелері беткейдің ауданын кеңейтіп, қабат аралық кеңістікті ұлғайтады, бұл WS_2 -дің енгізу үшін пайдалы. WS_2 қабаттарының $MXene$ матрицасына енгізілуі, жалпы гибридинің электрондық, оптикалық және каталитикалық қасиеттерін жақсартады, әсіресе энергия сақтау және сенсорлық қолданбалар үшін [7].

Берілген 5-суретте $WS_2@MXene$ гибридинің рентген фотоэлектрондық спектроскопиясының (РФС) кең диапазондағы шолу спектрі ұсынылған. Талдау бойынша жиі кездесетін негізгі элементтердің шыңдары анық байқалады. Жалпы спектрде W және S сигналдары WS_2 фазасына, ал Ti және C сигналдары $MXene$ (Ti_3C_2) құрамына тән екені көрінеді [13,14]. Мысалы, Ti 2p өңіріндегі шыңдардың болуы Ti_3C_2 $MXene$ құрамындағы Ti–C байланыстарын және кейбір оксидтік терминалдарды көрсетсе, W 4f және S 2p шыңдары WS_2 құрамындағы W^{4+} және S^{2-} күйлерін білдіреді [13, 14]. Сонымен бірге O 1s аймағында ~531–533 эВ шамасындағы шыңдар байқалса, бұл беткі Ti–O (TiO_2) немесе C–O байланысты бекітулердің бар екенін көрсетеді [15]. Жалпы спектрдегі осындай элементтік құрамы мен шыңдар орындары $WS_2@MXene$ гибридиндегі қажетті элементтер бар екенін және синтездің табысты өткенін растауға мүмкіндік береді.

Көміртектің (C 1s) спектрі 5-суретте ұсынылған. C 1s спектрінде екі негізгі компонент анықталады. Бірінші компонент шамамен 282 эВ (немесе 281.8 эВ) диапазонында орналасып, Ti_3C_2 $MXene$ құрамындағы көміртектің Ti–C байланысын көрсетеді [15]. Екінші компонент ~285 эВ мәнінде байқалады және ол графитті көміртек (C–C немесе C=C) күйіне сәйкес келеді [15]. Сонымен қатар жоғары байланыс энергиясы (286–289 эВ) аймақтарында C–O және C=O байланыстарына тән шыңдар болуы мүмкін. Бұл аймақтар құрамдағы көміртектің оттегімен байланысуын немесе сыртқы ластаушылардан (адвертистигтік көміртек) түсуін білдіреді. Нәтижесінде, C 1s спектріндегі ~281–282 эВ (Ti–C) және ~285 эВ (C–C) шыңдары $MXene$ құрылымының сақталғанын растағанымен, қосымша 286–289 эВ жолақтары беткі функционалдық топтардың (мысалы, C–O, C=O) болуын көрсетеді [15].



Сурет 5 – РФС нәтижелері: а) WS2@MXene үлгісінің рентген фотоэлектрондық спектроскопиясының кең диапазондағы шолу спектрі, көміртектің (C 1s) спектрі, в) Ti 2p аумағының спектрі, г) W 4f аумағының спектрі, г) S 2p аумағының спектрі

Ti 2p аймағында Ti_3C_2 MXene-ге тән бірнеше шыңдар көрінеді (5в сур.). Әдеби дерек бойынша Ti $2p_{3/2}$ шыңдары шамамен 454.8–455.0 эВ (Ti–C байланысын білдіретін) және 458.8 эВ– TiO_2 -дегі Ti^{4+} күйіне сәйкес мәндерінде болады [13]. Мысалы, зерттеулерде 454.9 эВ Ti–C шыңы және 458.8 эВ Ti–O (TiO_2 , Ti^{4+}) шыңы тіркелген [13]. Сондай-ақ ~455–457 эВ аралығындағы аралық шыңдар Ti^{2+} немесе Ti^{3+} күйіндегі Ti–X, терминаттар немесе аралық

оксидтер, көрсеткіші болуы мүмкін [13]. Нақты бақылауларда Ti 2p_{3/2} шыңының ~455 эВ (Ti–C) деңгейде болуы MXene қабатының ішкі Ti–C байланысын дәлелдесе, ~458–459 эВ (Ti–O) шыңы беткі TiO₂ немесе Ti–(OH) тотығы бар екенін көрсетеді. Бұл MXene фрагментінің құрылымдық тұтастығын және оның бетінде кем дегенде ішінара оксидизацияның бар екенін сипаттайды [13]. Осылайша Ti 2p нәтижелері Ti₃C₂ MXene-нің негізгі құрылымын (Ti–C) растайды және беткі өзгерістердің бар екенін көрсетеді.

W 4f аумағы 4f_{7/2} және 4f_{5/2} сигналдарының екілік жолақтарынан тұрады (5г сур.). WS₂-ге тән W⁴⁺ күйінде бұл шыңдар типтік түрде шамамен 32.5 эВ (W 4f_{7/2}) және 34.6 эВ (W 4f_{5/2}) мәндерінде орналасады [14]. Жоғарыда ұсынылған мәліметке сәйкес, W 4f спектріндегі ~32.5 эВ (4f_{7/2}) шыңы мен ~34.6 эВ (4f_{5/2}) шыңы W⁴⁺-ге (яғни WS₂ құрамына) тән екені дәлелденген [14]. Егер спектрде ~35–37 эВ аймағында қосымша шыңдар байқалса, олар W⁶⁺ күйіндегі оксидтерді (мысалы, WO₃) көрсетуі мүмкін. Бізде негізгі шыңдар W⁴⁺ күйіне сәйкес келетіндіктен, WS₂ фазасының сәтті түзілуі расталады. Қысқаша айтқанда, W 4f аймағындағы ~32.5 эВ және ~34.6 эВ шыңдары WS₂-дің W⁴⁺ күйін білдіріп, композициядағы туынды фазаның қалыпты күйде екенін көрсетеді [14].

S 2p аймағы екілік S 2p_{3/2} және S 2p_{1/2} шыңдарынан тұрады (5д сур.). WS₂ құрамында S²⁻ күйлеріне сәйкес кейбір ең жиі кездесетін мәндер ~162.1 эВ (S 2p_{3/2}) және ~163.3 эВ (S 2p_{1/2}) шамасында орналасады [14]. Анықталған шыңдар дәл осы диапазонда болғандықтан, олар WS₂ молекуласындағы сульфидтік күйлерді білдіреді [14]. Мысалы, WS₂ дереккөздерінде S 2p_{3/2} ~162 эВ, S 2p_{1/2} ~163 эВ деп көрсетілген, бұл толықтай S²⁻ күйін растайды [14]. Егер жоғары байланыс энергиясы жақта (~168 эВ) қосымша шың пайда болса, ол S–O (сульфат) түрін көрсете алады; бірақ негізгі шың S²⁻ болғандықтан WS₂ фазасының таза болуына сенім артуға болады. Осылайша, S 2p көрсеткіштері WS₂ құрамындағы күтілген S²⁻ күйіне сәйкес келеді және композицияның қажетті құрамдас бөлігін растайды [14].

Келесі берілген 1-кестеде материалдың рентген фотоэлектрондық спектроскопиясы (РФС) нәтижелері негізінде анықталған байланыс энергиялары мен оларға сәйкес келетін химиялық байланыстар жөніндегі толық ақпарат ұсынылған. Бұл мәліметтер WS₂@MXene гибридінің құрылымының беткі қабатының элементтік құрамын және химиялық күйін сипаттауға мүмкіндік береді. Анықталған байланыс энергиялары белгілі эталондық мәндермен салыстырылып, Ti–C, W–S, W⁶⁺, W⁴⁺, C–C, C–O, Ti–O, және O–H сияқты химиялық байланыстардың болуын растады. Сонымен қатар, РФС талдауы WS₂ бөлшектерінің MXene бетіне тиімді түрде жорықталғанын және олардың арасында күшті өзара әрекеттесу бар екенін көрсетеді.

Кесте 1 – WS₂/MXene гибридінің элементтік құрамына сәйкес РФС спектрінің байланыс энергиялары мен химиялық байланыстардың тағайындалуы

РФС спектрінің жоғарғы сәйкестік қорытындысы		
Аумақ	Байланыс энергиясы (эВ)	Тағайындалған
Ti 2p _{3/2} (2p _{1/2})	464,8	Ti–C
	462,4	Ti–F
	459,2	Ti–C
	455,7	Ti–O
C 1S	288,4	Ti–C–Ti
	286,6	C–C
	284,6	C–O
	281,4	C=O

1-кестенің жалғасы

W 4f	43,2	WO _x
	39,6	W-S
	37,5	W-S
	36,2	1T фаза
S 2p	165,2	S-W
	163,4	S-W

Қорытынды

MXene мен WS₂ негізіндегі гибриді наноқұрылым сәтті синтезделіп, оның құрылымдық-морфологиялық ерекшеліктері жан-жақты зерттелді. WS₂@MXene гибриді біртұтас әрі біркелкі құрылым ретінде алынды, ал бұл алдыңғы зерттеулерде жиі қолданылатын физикалық араластыру немесе көпсатылы процестерден айырмашылығы бар. HF қышқылды ортада Ti₃AlC₂ MAX фазасын өңдеу арқылы алынған көпқабатты MXene құрылымы гибриді құрамында сақталғаны байқалды. Рентгендік дифракция нәтижелері MXene-ге тән (002) жазықтығының дифракциялық шыңы төменгі бұрышқа ығысқанын көрсетті, бұл қабатаралық қашықтықтың артқанын білдіреді. Сонымен қатар, WS₂ фазасының гексагональды құрылымы айқын тіркеліп, бөгде фазалардың болмауы синтездің жоғары селективтілігін растады. СЭМ талдауы MXene парақтарының «аккордеон» тәрізді жинақталған күйін және олардың араларында WS₂ наноқабатшаларының орналасқанын көрсетті. РФС (рентген фотоэлектрондық спектроскопия) элементтік талдау нәтижелері бойынша Ti₃C₂ MXene және WS₂ материалдарының негізгі элементтері – Ti, C, W және S – гибриді құрамында табылып, күтілген құрам расталды. Синтезделген WS₂@MXene материалы күрделі иерархиялық наноқұрылыммен сипатталады. WS₂ негізіндегі наноғұл шоғыры мен наножіпшелер MXene қабаттарымен бірге үш өлшемді «қаңқа» тәрізді тор түзіп, үлкен меншікті беткі аудан қалыптастырады. Мұндай құрылым электрон тасымалдау үшін тиімді жолдар ұсынып, белсенді каталитикалық орталардың санын арттырады. WS₂@MXene гибриді жоғары электрөткізгіштікке, үлкен беткі ауданға және қабатты құрылымға ие болғандықтан, оны суперконденсаторлар мен аккумуляторлардағы электрод ретінде, газ және химиялық сенсорларда, фотокатализ және күн сәулесін түрлендіру жүйелерінде, сондай-ақ икемді электрондық құрылғылар мен жабындарда қолдану мүмкіндігі бар.

Нәтижесінде гибридің электрондық, оптикалық және каталитикалық қасиеттері жеке компоненттермен салыстырғанда едәуір жақсарғаны анықталды. WS₂@MXene материалы практикалық тұрғыдан сутек энергиясын өндіруге арналған тиімді электрокатализатор, жоғары сыйымдылықты суперконденсатор және сезімтал газ сенсоры тәрізді құрылғыларда қолдануға жарамды. Бұл зерттеу нәтижелері 2D материалдар негізінде жоғары тиімді композициялық наноматериалдарды әзірлеуге жол ашып, оларды таза энергия және сенсорика салаларында пайдалануға елеулі үлес қосады.

Қаржыландыру туралы ақпарат: Бұл жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің BR21881954 нөмірлі «Тиімді фотокаталитикалық электродтарды, фото және газға сезімтал сенсорларды жасау үшін наноқұрылымды материалдарды синтездеу технологияларын әзірлеу» гранты аясында жүзеге асырылды.

ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 Chen H. et al. The Recent Progress of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Their Phase Transition. Cryst., 12 (10), 1381 (2022).
- 2 Joseph S. et al. A review of the synthesis, properties, and applications of 2D transition metal dichalcogenides and their heterostructures. Mater. Chem. Phys., 297, 127332 (2023).

- 3 Wilson J.A., Yoffe A.D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Adv. Phys.*, 18 (73), 193–335 (1969).
- 4 Cheng K. et al. Research Progress on Ammonia Sensors Based on Ti_3C_2Tx MXene at Room Temperature: A Review. *Sensors*. P. 4465 (2024).
- 5 Zhang A. et al. MXene-Based Nanocomposites for Energy Conversion and Storage Applications. *Chem.*, 26 (29), 6342–6359 (2020).
- 6 Tekalgne M.A. et al. MXene Hybrid Nanosheet of WS_2/Ti_3C_2 for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Omega*. American Chemical Society, 8 (44), 41802–41808 (2023).
- 7 Sardana S. et al. WS_2 nanosheets decorated multi-layered MXene based chemiresistive sensor for efficient detection and discrimination of NH_3 and NO_2 . *Sensors Actuators B Chem.*, 394, 134352 (2023).
- 8 Somveer et al. Enhanced structural, morphological and optical properties of WS_2 nanorods synthesized via hydrothermal methodology. *Mater. Sci. Eng. B.*, 313 (2025).
- 9 Nayak A.K. et al. Facile Synthesis of N-Doped WS_2 Nanosheets as an Efficient and Stable Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Media. *Catal.*, 10 (11), 1238 (2020).
- 10 Huang F., Jian J.K., Wu R. Few-layer thick WS_2 nanosheets produced by intercalation/exfoliation route. *J. Mater. Sci.*, 51 (22), 10160–10165 (2016).
- 11 Iqbal M.A. et al. Ti_3C_2 -MXene/Bismuth Ferrite Nanohybrids for Efficient Degradation of Organic Dyes and Colorless Pollutants. *ACS Omega*. American Chemical Society, 4 (24), 20530–20539 (2019).
- 12 Adomaviciute-Grabusove S. et al. Monitoring Ti_3C_2Tx MXene Degradation Pathways Using Raman Spectroscopy. *ACS Nano*. American Chemical Society, 18 (20), 13184–13195 (2024).
- 13 Yang W. et al. Covalently Sandwiching MXene by Conjugated Microporous Polymers with Excellent Stability for Supercapacitors. *Small Methods*. John Wiley and Sons Inc, 4 (10) (2020).
- 14 Villamayor M.M.S. et al. Wafer-sized WS_2 monolayer deposition by sputtering. *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, 14 (17), 6331–6338 (2022).
- 15 Rozmysłowska-Wojciechowska A. et al. Influence of modification of Ti_3C_2 MXene with ceramic oxide and noble metal nanoparticles on its antimicrobial properties and ecotoxicity towards selected algae and higher plants (2019).

¹Отунчи Е.,

магистр, ФТИ инженер, ORCID ID: 0009-0006-4361-8099, e-mail: e.otunchi@sci.kz

^{1*}Шонгалова А.,

PhD, ФТИ старший научный сотрудник, ORCID ID: 0000-0002-7352-9007,

*e-mail: shongalova.aigul@gmail.com

¹Умирзаков А.,

докторант, ФТИ старший научный сотрудник, ORCID ID: 0000-0002-0941-0271,

e-mail: a.umirzakov@sci.kz

¹Бондарь Е.,

PhD, ФТИ старший научный сотрудник, ORCID ID: 0000-0001-6745-5462,

e-mail: bondar@sci.kz

¹Дмитриева Е.,

к.ф.-м.н., профессор, ORCID ID: 0000-0002-1280-2559, e-mail: e.dmitrieva@sci.kz

¹Кемелбекова А.,

PhD, ORCID ID: 0000-0003-4813-8490, e-mail: a.kemelbekova@sci.kz

²Токмолдин Н.,

PhD, ORCID ID: 0000-0002-0663-0228, e-mail: tokmoldin@pdi-berlin.de

¹Физико-технический институт, Сатпаев университет, г. Алматы, Казакстан

²Институт физики и астрономии, Потсдамский университет, г. Потсдам, Германия

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ WS_2 И MXENE И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ

Аннотация

В данной работе рассмотрена проблема синтеза гибридной наноструктуры на основе $WS_2@MXene$ и комплексного исследования ее структурных свойств. Материал $WS_2@MXene$ получен двухэтапным методом. Сначала фаза Ti_3AlC_2 MAX была обработана фтористоводородной кислотой с получением слои-

стого материала Ti_3C_2 MXene, затем гидротермальным методом были синтезированы наноструктуры WS_2 и два компонента были объединены ультразвуковым перемешиванием. Образцы, полученные в результате синтеза, были изучены с помощью методов дифракции рентгеновских лучей, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Данные дифракции рентгеновских лучей подтвердили увеличение гексагональной структуры фазы WS_2 и межслойного пространства MXene. На изображениях морфологии были четко видны лепестки WS_2 , встроенные в листочки MXene, а результаты исследования химической связи уточнили необходимый элементный состав гибрида. Синтезированный материал имеет иерархическую структуру, состоящую из сложных нанотрубок и нанопроволок. Такая структура обеспечивает высокую удельную площадь поверхности, эффективный перенос электронов и увеличение количества активных каталитических сред. Гибрид WS_2 @MXene является многообещающим материалом для систем хранения энергии, реакций водородной эволюции и датчиков обнаружения газа.

Ключевые слова: MXene, дисульфид вольфрама, гибридная наноструктура, иерархическая наноструктура, двумерные материалы.

¹Otunchi E.,

MTechSc., engineer at IPT, ORCID ID: 0009-0006-4361-8099, e-mail: e.otunchi@sci.kz

^{1*}Shongalova A.,

PhD, Senior Researcher at IPT, ORCID ID: 0000-0002-7352-9007,

*e-mail: shongalova.aigul@gmail.com

¹Umirzakov A.,

PhD student, Senior Researcher at IPT, ORCID ID: 0000-0002-0941-0271,

e-mail: a.umirzakov@sci.kz

¹Bondar E.,

PhD, Senior Researcher at IPT, ORCID ID: 0000-0001-6745-5462, e-mail: bondar@sci.kz

¹Dmitriyeva E.,

Cand. Phys-Math. Sc., Professor, ORCID ID: 0000-0002-1280-2559, e-mail: e.dmitrieva@sci.kz

¹Kemelbekova A.,

PhD, ORCID ID: 0000-0003-4813-8490, e-mail: a.kemelbekova@sci.kz

²Tokmoldin N.,

PhD, ORCID ID: 0000-0002-0663-0228, e-mail: tokmoldin@pdi-berlin.de

¹ Institute of Physics and Technology, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

² Institute of Physics and Astronomy, University of Potsdam, Potsdam, Germany

PREPARATION OF HYBRID NANOSTRUCTURES BASED ON WS_2 AND MXENE AND STUDY OF THEIR STRUCTURAL PROPERTIES

Abstract

In this paper, the problem of synthesis of a hybrid nanostructure based on WS_2 @MXene and a comprehensive study of its structural properties is considered. The WS_2 @MXene material was obtained using a two-stage method. First, the Ti_3AlC_2 MAX phase was treated with hydrofluoric acid to obtain Ti_3C_2 MXene layered material, then WS_2 nanostructures were synthesized by hydrothermal method and the two components were combined by ultrasonic mixing. The samples obtained as a result of the synthesis were studied using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. X-ray diffraction data confirmed an increase in the hexagonal structure of the WS_2 phase and the MXene interlayer space. The morphology images clearly showed the WS_2 petals embedded in MXene leaflets, and the results of the chemical bond study clarified the necessary elemental composition of the hybrid. The synthesized material has a hierarchical structure consisting of complex nanotubes and nanowires. This structure provides a high specific surface area, efficient electron transfer, and an increase in the number of active catalytic media. The WS_2 @MXene hybrid is a promising material for energy storage systems, hydrogen evolution reactions, and gas detection sensors.

Keywords: MXene, tungsten disulfide, hybrid nanostructure, hierarchical nanostructure, two-dimensional materials.

Мақаланың редакцияға түскен күні: 01.07.2025