

Zhakpar Maratovich Zhandosov – Candidate of Chemical Sciences, Researcher at the Institute of Combustion Problems; e-mail: jandosovj@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3842-4397>.

Seitkhan Azat – PhD, professor; Head of the Laboratory of Engineering Profile, Satbayev University, e-mail: s.azat@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4131-0905>.

Авторлар туралы мәліметтер

Махаббат Сейт-Задаевна Кунарбекова* – философия докторы, Инженерлік-бейінді зертханасының ғылыми қызметкері, Сәтбаев Университеті; e-mail: m.kunarbekova@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8640-0667>.

Ақерке Алмасқызы Қаныкешова – Инженерлік-бейінді зертханасының ғылыми қызметкері, Сәтбаев Университеті; e-mail: a.aslmasovna@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-6517-6933>.

Krisztina László – Физикалық химия және материалтану кафедрасы, Будапешт технология және экономика университеті; e-mail: laszlo.krisztina@vbk.bme.hu. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4499-3983>.

Жакпар Маратович Жандосов – Химия ғылымдарының кандидаты, Жану мәселелері институтының ғылыми қызметкері; e-mail: jandosovj@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3842-4397>.

Сейтхан Азат – PhD, профессор, Инженерлік-бейінді зертханасының жетекшісі, Сәтбаев Университеті; e-mail: s.azat@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4131-0905>.

Сведения об авторах

Махаббат Сейт-Задаевна Кунарбекова* – доктор философии, научный сотрудник лаборатории инженерного профиля, Сатбаев Университет; e-mail: m.kunarbekova@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8640-0667>.

Акерке Алмасқызы Каныкешова – научный сотрудник лаборатории инженерного профиля, Сатбаев Университет; e-mail: a.aslmasovna@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-6517-6933>.

Krisztina László – кафедра физической химии и материаловедения, Будапештский университет технологии и экономики; e-mail: laszlo.krisztina@vbk.bme.hu. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4499-3983>.

Жакпар Маратович Жандосов – ВНС, Институт проблем горения; e-mail: jandosovj@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3842-4397>.

Сейтхан Азат – PhD, профессор, руководитель лаборатории инженерного профиля, Сатбаев Университет; e-mail: s.azat@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4131-0905>.

Received 30.03.2026

Revised 25.05.2026

Accepted 26.05.2026

[https://doi.org/10.53360/2788-7995-2026-2\(22\)-75](https://doi.org/10.53360/2788-7995-2026-2(22)-75)

FTAXP: 31.17.15



Т. Мұқатаева¹, А. Нұршәріп², А. Сатаева², Ж. Жандосов³, А. Байменов^{2*}

¹Farabi University,

050040, Қазақстан Республикасы, Алматы қ., Әл-Фараби даңғылы, 71.

²Satbayev University,

050013, Қазақстан Республикасы, Алматы қ., Сатпаев көшесі, 22.

³Жану Мәселелері Институты,

050012, Қазақстан Республикасы, Алматы қ., Бөгенбай батыр көшесі, 172.

*e-mail: alzhan.baimenov@satbayev.university

СУДАҒЫ АУЫР МЕТАЛЛ ИОНДАРЫН ТАЗАЛАУҒА АРНАЙЫ МХЕНЕ ВАКАНСИЯЛЫҚ ИНЖЕНЕРИЯСЫ: МЕХАНИЗМ, СИНТЕЗ ЖӘНЕ ҚОЛДАНЫСЫ

Аңдапа: Ауыр металдардан ластанған су ресурстары қазіргі замандағы ең ауқымды мәселесіне айналған, сол үшін ауыр металдарды судан тазартуға арналған жаңа және эффективті материалдарды ойлап табу керек болады. Ғалымдар екі өлшемді өтпелі металл карбидтері мен нитридтерін (МХенес) жақсы адсорбент санағанымен, бұл материалдың бастапқы үлгілерінде табиғи құрылымдық дефектілер жиі кездеседі. Материалдың толық потенциалын ашуға кедергі жасап отырған – нанопарақтардың бір-біріне жақын орналасып қабаттасуы және бетіндегі активті

орталықтардың аз болуы. Осы мақалада вакансиялық инженерияның металл (VM), көміртек/азот (VX) және беткі терминалдық вакансиялардың (VTx) ауыр металдарды тазалау кезіндегі рөлі мен механизмін ашып айтамыз. Атомдардың байланысы мен электрондық құрылымын арнайы модификациялау арқылы біз вакансиялық дефектілерді қабаттардың жабысуын азайтуға ғана емес активті термодинамикалық тұзақ ретінде жұмыс істетуге де болады. Қолдан жасалған атомдық дефектілер электрондардың бір жерге топтасып қайта таралуына әкеледі және бұл құбылыс ауыр металдармен байланыс орнатудағы Гиббс энергиясы айтарлықтай азайтады. Осындай қолдан жасалған дефектілер материалды активтендіріп оның адсорбциялық қабілетін бірнеше есе арттырады (мысалы, Pb^{2+} үшін >400 мг/г) және судағы Cr^{6+} сияқты ауыр металдардың өздігінен тотықсыздануына әкеледі. Біз бұл мақалада құрылымдық ақауларды дәл енгізетін жаңа синтездеу технологияларын егжей-тегжейлі талқыладық. Зерттеу соңында өнеркәсіптік үлкен көлемдік шығару мен ұзақ уақытқа сақталу мәселелерін ескерте отырып таза су сүзгілеріне арналған жаңа буын MXene материалдарын жасап шығарудың стратегиялық бағытын ұсынамыз.

Түйін сөздер: MXene, ауыр металл, адсорбция, вакансиялық инженерия, су тазарту.

1. Кіріспе

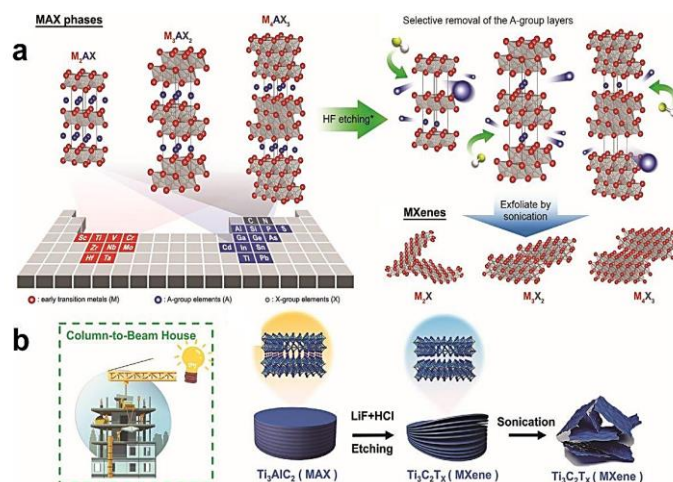
Ауыл шаруашылығы және өнеркәсіп дамуының кесірінен әлемдегі су ресурстары ауыр металдармен қатты ластанып жатыр, бұл табиғаттағы жануарлар үшін де және адам денсаулығына да қатты қауіп төндіреді [1]. Гидросфераны 1 жылда шамамен 2,4 миллион тоннадай әр түрлі ауыр металдар ластайды оның ішінде әсіресе As, Cd, Pb және Hg сияқты ауыр металдарды айтуға болады [2, 3]. Осындай ауыр металдар табиғи жолмен ыдырамайды және теңізге жақын аудандарда биомагнификация құбылысы пайда болады [4, 5]. Мысалы қауіпті нейротоксин болып саналатын қорғасынның мөлшері 5 мкг/л (5 ppb) төмен болса да балаларда қайтымсыз неврологиялық ауруларға шалдықтыруы мүмкін, ал ересектерде жүрек қантамырларының созылмалы ауруларына шалдықтыруы мүмкін, сондықтан ауыр металдардың концентрациясын төмендететін заманауи шешімдер табу қазіргі өзеті тақырыптардың бірін [9, 10].

Химиялық тұндыру, ион алмасу және кері осмос сияқты тазарту әдістерінің жұмыс істеу уақыты және құны жоғары сияқты көптеген шектеулері мен проблемалар бар [11, 12]. Төменгі концентрациялы ластауыштары бар ағынды сулардың ірі көлемін өңдеу кезінде осы әдістердің тиімділігі айтарлықтай төмендейді, сонымен қатар бұл энергия шығыны, қалдық тұнбаларының артуы және көп иондық ортадағы сорбенттердің селективтілігінің әлсіреуі сияқты проблемалар тудырады [11-13]. Қазіргі уақытта коммерциялық активтендірілген көмірлер Pb^{2+} иондарын адсорбциялау кезінде орташа сыйымдылығы (шамамен 80-120 мг/г) мен масса алмасу кинетикасының баяу болуы себебінен су сапасына қойылатын талаптарды толық қамтамасыз ете алмайды [11, 14]. Осы технологиялық кемшіліктердің салдарынан жоғары сорбциялық қасиетке ие 2D наноматериалдарды зерттеу жұмыстарына ғалымдар көп қызығушылық танытып жатыр, себебі олар табиғатты қалпына келтіру жұмыстарына атомдық деңгейде тиімді шешімдер ұсынады [11, 12].

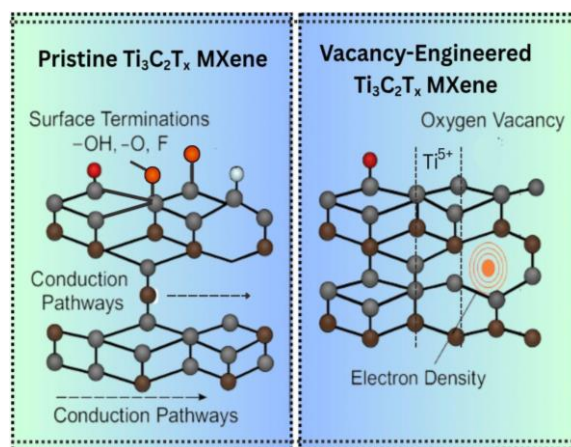
2011 жылы MXenes (өтпелі металл карбидтері/нитридтері формуласы $M_{n+1}X_nT_x$) материалының ашылуы су тазалау саласында көптеген жаңалықтар әкелді [15-17]. Сурет-1де көрсетілгендей, жоғарыдан төменге (top-down әдісі) қарай синтездеу тәсілі ең алдымен фторсутек қышқылын (HF) (1a) немесе in situ фторсутек қышқылы (HF) (1b) түзуші реактивті қолдана отырып, бастапқы MAX фазасынан A қабаттарын ерітіп алып содан кейін 2D наноқабықшаларға бөлуге арналған ультрадыбыстық деламинация процесі көрсетілген. Бұл қосылыстар кәдімгі металдарға тән жоғары электрөткізгіштік (Ti_3C_2Tx үшін $>20\,000$ См/см), табиғи гидрофильділік және де бірнеше түрлі беткі терминациялармен ($-O$, $-OH$, $-F$) ерекшеленеді [16, 18-20]. MXene-дердің қабатты құрылымы иондық байланыстар үшін өте үлкен беттік ауданды қамтамасыз етеді, олардың теориялық беткі ауданы мен ион алмасу қабілеттері дәстүрлі көміртекті немесе минералды сорбенттерге қарағанда әлде қайда жақсырақ болып келеді [21-23]. Дегенмен, бастапқы MXene-дерді тәжірибеде қолданудың өзіндік қиындықтары да бар, мысалы ішкі активті центрлерді бітеп тастайтын наноқабықшалардың қайта жабысып қалуы [15, 18, 24, 25], соған ұқсас олардың тотығуға төзімсіздігі сулы ортада тұрақты жұмыс жасауына кедергі келтіреді [18, 26, 27].

Осы кедергілерді жеңудің бірде бір жолы арнайы вакансиялық ақауларды кіріктіру, бұл MXene кристал торындағы атомдарды жасанды түрде алып тастау сияқты амалдар жасау [30]. Металл (VM) немесе көміртек/азот түйіндеріне (VX), бос орындарды енгізу арқылы ғалымдар

қалыптасқан электрондық тепе-теңдікті бұза отырып иондық қақпа деп аталатын координациялық қанықпаған аймақтар жасайды [31]. Бұндай ауытқулар активті орталарды арттыра түсіреді [32]. Осылайша жасанды вакансиялармен модификацияланған MXene-дер қарапайым MXene-дерге қарағанда селективтілігі артады [30, 32]. Сурет-2де арнайы вакансиямен модификацияланған және қарапайым MXene-дердің құрылымдық сызбалары көрсетілген.



Сурет 1 – а) Өртүрлі құрамдағы MAX-фазаларынан алынған MXene наноқабықтар синтездеудің дәстүрлі әдісі [1]; б) $Ti_3C_2T_x$ мембранасын алу процесі [2]



Сурет 2 – Қарапайым (pristine) және вакансиялық $Ti_3C_2T_x$ MXene-дерінің құрылымдық сызбалары. [3]-әдебиеттен бейімделіп алынды

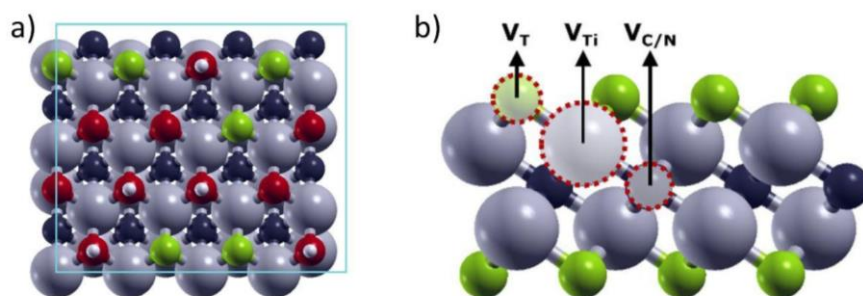
Бұл мақалада ауыр металл иондарының адсорбциясына арналған модификацияланған MXene материалдарындағы белсенді центрлерді дизайндеу мен қолданудағы соңғы жетістіктер талданады [34, 35]. Олардың ішкі құрылымдары, қасиеттер және өнімділігі арасындағы байланыстарға талдау жасалды. Әсіресе, d-белдеуі мен оқшауланған электростатикалық градиенттерді баптау сияқты атомдық деңгейдегі механизмдеріне дейін зерттелді [36]. Одан бөлек құрылымдық дефектілер топологиясын басқарудағы синтездеу әдістердің потенциалы қарастырылды. Нақты результаттарды теориялық модельдеумен байланыстыра отырып [1] бұл мақалада MXene негізіндегі сорбенттерді нақты дизайндеудің фундаментін қалауды көздейді. Нәтижесінде қоршаған ортаны қалпына келтірудегі мәселелерді шешудегі және болашақ бағыттарын көрсетеді.

2. MXene Және Вакансия Инженерия негіздері

2.1 MXene құрылымы және химиялық қасиеті

MXenes – A қабатын (әдетте Al немесе Si) еріту арқылы MAX фазадан ($M_{n+1}AX_n$) алынатын 2D өтпелі металл карбидтері мен нитридтері [37]. Олардың жалпы формуласы $M_{n+1}X_nT_x$ ($n=1-4$) ішінде өтпелі металл (M) қабаттары (Ti, V, Nb, Mo және т.б.) және функционалды топтары бар ($T_x = -O, -OH, -F$) (Сурет-3а), сондай-ақ көміртегі/азот (X) тізбектері өзара байланысып сэндвичтік құрылым түзеді. Сыртқы пішіні баян аспабындай көпқабатты

морфологиясы 0,4 нм-ден 1.2 нм-ге дейінгі ара қашықтықта болады. Иондарды тасымалдауға идеалды каналдары бар және ластаушы заттарды тиімді фильтрлеуге болады [38].



Сурет – 3: а) функционалды топтары бар MXene; б) негізгі атомдық ақаулардың сызба-нұсқасы: функционалды топтар (VT), титан (VTi) және көміртегі/азот (VC/N) вакансиялары [4]. Ti-сұр, C-қара, F-жасыл, O-қызыл, H-ақ

MXene-нің беттік химиялық қасиеттері оның ауыр металдарды ұстап алу қабілеті үшін маңызды, себебі теріс зарядталған оттектөбі катиондардың (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) физикалық сорбциясына жағдай жасайды[38]. MXene ішіндегі өтпелі металдардың (Ti, V, Cr) бос d-орбитальдары ауыр металдармен берік координациялық қосылыстар түзе алады және олардың байланыс энергиясы өтпелі металдың қасиетіне қарай өзгереді [3]. Мәселен, тығыздық функционалы теория (DFT) зерттеу нәтижелеріне сүйенсек зарядты тасымалдау қабілетінің күшеюі Cr_2C (-2,10 эВ) қосылысының Ti_2C (-1,98 эВ) материалымен салыстырғанда Cd^{2+} ионының адсорбциялық қасиетін күшейте түскен [40]. Сонымен қатар MXene материалы келесі ерекше қасиеттерге ие: өзгермелі беттік топтар, механикалық икемділік және гидрофильділік, осылардың бәрі оның су тазалау кезіндегі идеалды көпфункционалды материал болуына жағдай жасайды [37, 38].

2.2 Вакансиялардың сипаттамасы мен жіктелуі

Өтпелі металдардың ішкі кристалдық торындағы бос орындары тікелей құрылымдық ақауларды басқарады, ал метал вакансиялары (VM) электрон тасымалын және беттік химосорбцияны қолдайды. Ti_3C_2Tx және Ti_2CTx MXene-дердегі VTi негізінен HF қышқылымен жоғары қышқылдық ортада өңдеу кезінде немесе синтезден кейін жоғары температурада күйдіру кезінде пайда болады. Бұл вакансия орталықтарда электрондары аз болғандықтан, металл-тірек әрекеттесу (Metal-support interaction) арқылы жалғыз атомды катализаторларды (Single-atom catalysts) жақсы бекітеді[41]. Бұндай құбылыс Mo мен V жүйесінде байқалады: металл атомдары мезокеуекті құрылым түзе отырып катиондар концентрациясын арттырады, соның нәтижесінде материалдың псевдосыйымдылығы өседі [42]. VM-дан бөлек көміртек немесе азот қабаттарына аниондық вакансиялар (VX) материалдың физикалық қасиеттерін басқарудағы орны ерекше болып келеді. Nb_2C және Ti_3C_2Tx MXene-дердегі көміртекті вакансиялары (VC) электрөткізгіштікті арттыратынын есептеулер мен тәжірибелер арқылы дәлелденді [43]. Ферми деңгейінің маңайында шоғырланған жеке күйлерді қоздыру нәтижесінде пайда болған аниондық ауытқулар электрохимиялық циклдің заряд тасымалдау жылдамдығын арттыруға көмектеседі [43].

Ішкі кристалдық тордан тыс беттік терминалдық вакансиялар (VTx) оттект, гидроксил немесе галоген топтары кез келген комбинациясынан тұрады, немесе оны қолдан жасап мақсатты түрде алып тастауға болады [44]. Оттект вакансиялары (VO) жоғары тотығу процестері (AOP) және фотокатализдегі орны бөлек. Себебі олар активті молекулалардың тұрақтануы үшін идеалды орындар дайындап береді сонымен қатар тыйым салынған аймақты кішірейтіп жарықтың жұтылуына жағдай жасайды [30]. i-MXene атты материалда рандомды ерітуден пайда болған ретсіз вакансиялардан жоғары дәлдікпен реттелген қуыстарға (мәселен, i-MAX фазаларынан өндірілген $Mo_{1.33}C$) жету бұл вакансия инженериясындағы бір үлкен бетбұрыс деп айтуға болады. Бұндай идеалды тізілген вакансиялар тізбегі жоғары құрылымдық беріктікті қамтамасыз ете отырып қана қоймайды, ол интеркаляцияланатын иондардың диффузиялық жолдарын оңтайландырып берген сонымен қатар жоғары жылдамдықты энергия сақтау құрылғыларында басқа MXene материалдарға қарағанда мықты

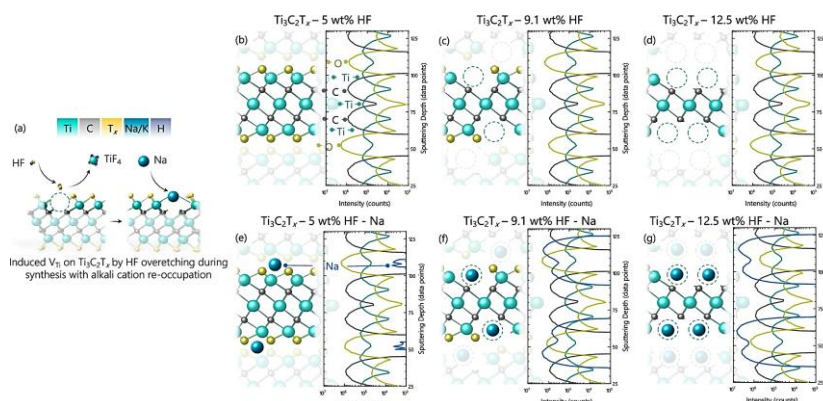
екенін дәлелдеген [42]. Сонымен қатар көміртек вакансия желісі (CVL) сияқты жоғары өлшемді ақаулар Ti_2CO_2 сияқты жартылай өткізгіш MXene-дердегі анизотропты оптикалық және магниттік қасиеттерін реттейтін маңызды құралға айналған[30].

3. Вакансиялық инженерия үшін синтездеу стратегиялары

3.1 Жоғарыдан-төмен: реттелген ойып өңдеу және прекурсор дизайны

MXene-дердегі бос орын инженериясының жүзеге асуы негізінен атом қабаттарының сәтті аршылу мен M–X қаңқасының беріктігіне тікелей тәуелді. Дәстүрлі Фторсутек қышқылымен (HF) еріту әдісі қышқыл концентрациясы мен уақытын теңшеу арқылы вакансия тығыздығын өзгертеді, бұл әлі де негізгі әдіс болып табылады. Жоғары концентрлі HF қышқылымен MXene-ді ұзақ уақыт өңдеу барысында тек A-қабатындағы атомдарды ерітіп қана қоймай олмен қоса бірге өтпелі металл (M) атомдарын да жұлып әкетеді. Осылайша оқшау бос орын кластерлер немесе толық бос орын кластер жасауға болады. Мысалыға, рентгендік жұтылу спектрлерінің төменгі энергетикалық белдеуінің қарқындылығы сатылап өсуінен байқауға болады, ал HF үлесін 5%-дан 30%-ға дейін көбейтсек бұндай өзгеріс айқындай түседі[45].

Құрамында HF үлесі басым қоспа нысаналы түрде құрылым ақауын тудыруға болатынын тәжірибе жүзінде дәлелденген. Сурет-4b–d нұсқаларында 5; 9,1 және 12,5 масс.% HF ерітіндісімен өңделген $Ti_3C_2T_x$ MXene үлгілерінің SIMS(Secondary-ion mass spectrometry) нәтижелері берілген, мұнда қышқыл мөлшері артқан сайын VTi қоса көбейеді. Ti атомдарын таңдап отырып алып тастау координациялы қанықпаған нүктелер пайда болады. Сурет-4e–g де Na модификацияланған MXene-дердің SIMS нәтижелері көрсетілгендей VTi-ның сілтілік метал катиондарды жақсы бекітеді. HF-дың концентрациясын қоса берсек бос орындардың концентрациясы артады, солай беттік зарядтарды қайта орналастырып адсорбция потенциалын арттыра аламыз.



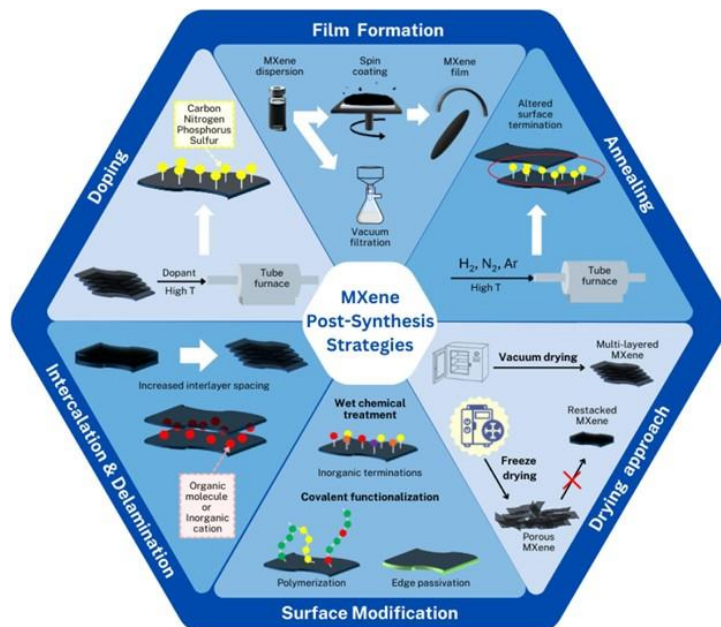
Сурет 4: а) HF-тің жоғары концентрациядағы ақаулардың түзілу механизмі b-d) Тиісінше 5; 9,1 және 12,5 масс.% HF көмегімен синтезделген $Ti_3C_2T_x$ MXene-дерінің SIMS нәтижелері. E-g) Тиісінше 5; 9,1 және 12,5 масс.% HF көмегімен синтезделген, Na-мен модификацияланған $Ti_3C_2T_x$ MXene-дерінің SIMS нәтижелері [5]

Тағыда бір озық синтездеу әдісі ол $(V_{1-x}Cr_x)_2AlC$ төрттік қатты ерітінді типті MAX фазаларын дайындау. Бұндағы V мен Cr элементтерінің химиялық тұрақтылықтар әртүрлі болып келеді, Al қабатын еріте отырып, Cr атомдарын да қоса таңдап отырып ерітіп алуға болады, соңында идеалды дизайндалған бос орын концентрациялары мен нақты кеуек құрылымдарына ие ванадий негізді MXene алуға болады [47]. Осындай бастапқы прекурсор көмегімен арнайы вакансия қозыдыру әдісі, кеңістік біртектілік жағынан радомды беттік еріту әдісінен әлде қайда артық, өйткені бос орын тығыздығы MAX фаза қатты ерітіндінің стехиометриялық үлесі арқылы алдын ала шешіліп қойған. Оған қоса, in-situ HF қышқылын өндіретін LiF/HCl жүйесі құрылымның ыдырау қауіпін мейлінше азайтады. Бұл қадам ерекше беткі топтардың (Tx) пайда болуына түрткі бола келе жалғасты вакансия пайда болуына икемді және басқарулы жағдай жасап береді [48].

3.2 Синтезден кейінгі амалдар

Синтездеу процесінен тыс сурет-5тегі сызбада көрсетілгендей сыртқы энергия өрістерін пайдалана отырып атомдық ығысу мен десорбциялауға кедергі жасайтын тосқауылдарды жеңе отырып MXene-нің беттік химиялық табиғатын өзертуге мүмкіндік береді

[49, 50]. Осы ретте плазмамен атқылау немесе иондық сәулемен тозаңдату сияқты жоғары энергиялы кинетикалық амалдар құрылымдық өзгерістер туғызу кезінде өте тиімді [51]. Әсіресе ауыр иондармен жұмыс істейтін төменгі қуатты қондырғылардың көмегімен МХе-нің бетіне нанокұрылымдар мен өздігінен құралатын пішіндерді қалыптастыру болады. Мұндағы катализ белсенді орталықтардың тығыздығын тікелей ион шоғырының энергиясына байланысты [52]. Бұдан тыс электрондық сәулелендіру технологиясы беттік функционалды топтар мен ақаулар топологиясын бір уақытта өзгерте алады.



Сурет 5 – МХе-ге арналған синтезден кейінгі ақау инженериясының стратегиялары.
[6]-әдебиеттен рұқсатпен бейімделіп алынды

Атомдық деңгейдегі микроскопиялық зерттеулердің дәлелдеуінше электрондық сәулелендіру $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ кристалдық торындағы кейбір химиялық байланысты таңдап бұзып арқылы идеалды вакансиялар жасауға болады [43]. Радиациядан басталған кристаллографиялық ауытқулар фотокатализге керекті адсорбциялық зонаны кеңейтіп қана қоймай ең бастысы жұтылу шегін қызылға ығыстырып жақын инфрақызыл аймағына қарай апарады (e.g., ~800 нм -1100 нм) [53] омен қоса қабатаралық d-кеңістігін үлкейтеді (~0.98 нм-ден 12.5 Å-ге дейін) [54], сөйтіп тосқауылдарды азайту арқылы ион тасымалын жақсартады. Мүлдем басқа термодинамикалық заңдылықтарға сүйене отырып термиялық өңдеу (700-1000°C) арқылы ретсіз бос орындарды реттіге айналдыра аламыз, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ пленкалардың реттелген фазаға өтуі осыған айқын дәлел бола алады [37].

Ал төменгі температурада көбінесе 200°C тәңірегінде өтетін өңдеу амалдары беткі терминалдық топтардың стехиометриялық үлесін өзгерте алады. Мұндай термиялық экстракция алдымен белгілі кейбір функционалды топтарды ұшырып жіберіп псевдовакансия болатын оттекті терминалдарды (-O) көбейтеді. Нәтижесінде материалдың электрохимиялық белсенді беттік көлемін ұлғаяды, ал соның әсерімен меншікті сыйымдылығы 1.98 есе артады [55]. Тұтастай алғанда жалпы электрокатализдік қасиетті айтарлықтай өседі [37, 49]. Плазмалық/иондық бомбалау, электрондық шоқпен сәулелендіру (EBI) және термиялық өңдеуді қамтитын физикалық әрі термодинамикалық өңдеу әдістері ерекше ақаулар топологияларын (мысалы, VM, VX және VTx) қалыптастыра алады. Бұл локальді құрылымдық модуляциялар МХе-дердің физика-химиялық қасиеттерін реттей отырып артынша олардың электрокатализдік және энергия сақтау қасиеттерін арттырады.

3.3 Төменнен жоғары: газ фазасынан химиялық тұндыру және атомдық құрастыру

МХе-ді химиялық бу тұндыру (CVD) шаблондық өсіру (template-assisted growth) арқылы төменнен жоғары синтездеу атомдық деңгейдегі ақауларды дизайндеудің ең өзекті технологияларының бірі. Дағдылы жоғарыдан төмен (top-down) аршумен салыстырғанда CVD

амалы МАХ-фазаның құрылымдық шектеулерін айналып өтіп сапалы МХене пленкаларын тікелей өсіруге болады [44]. CVD барысында прекурсорлардың химиялық потенциалымен мен өсу температурасын басқару арқасында қажетті вакансияларды мақсатты түрде қалыптастыруға болады, мәселен бу фазасындағы көміртек пен металл үлесін өзгерту арқылы электрондық құрылымы мен магнетизмге өзгеріс әкеле алатын VC жасауға болады [56]. Керісінше тұзды қалыптар немесе балқытылған тұз синтезі сияқты шаблондық тәсілдер морфология мен вакансияларды басқаруға еркіндік береді [57]. CVD көмегімен МХене бетіне көміртекті нанотүтікшелері сияқыт екіншілік құрылымдар өсіріп беттік ақаулар мен координациялық бос орындар тудыруға болады [58]. Төменнен жоғары тәсілдерінің басты дәлдігі газ және қатты дене шекарасындағы өсу кинетикасын басқару қабілеті. Бұл әдіс ылғалды химиялық ерітуде жиі пайда болатын тотығу мен құрылымдық ыдырауды мейлінше азайтып вакансияға бай МХене-дерді өндіруге толық кепілдік жасайды.

3.4 Вакансиялық эволюциясының динамикасы

МХене құрылымындағы вакансиялар динамикасын нақты тануға және оны сандық бағалау үшін статикалық талдау шектеуінен шығып, *in situ* характеристикалық анализдер жасау керек болады [59]. Синхротронды рентгендік жұтылудың жұқа құрылымыды спектроскопиясы (XAFS) әдісі нақты уақытта координация ортасын зерттейтін бірде бір әдіс, мұнда химиялық еріту (*etching*) барысында өтпелі металл атомдарының (мәселен, Ti-C немесе Mo-C қабықшалары) координациялық санының (N) күрт төмендеуі тікелей металдық немесе көміртек вакансияларының пайда болуымен байланыстырады [59, 60]. Осы пікірді толықтыру үшін абберрация түзетілген сканерлеуші трансляциялық электрондық микроскопия (AC-STEM) суб-ангстромдық (көбіне 0,1 нм-ден кем) ажыратымдылық бере алады, атомдық деңгейдегі нүктелі қуыстар мен олардың Ti3C2Tx жазықтығындағы кеңістіктік таралымын көрсетеді [43]. Деседе МХене торындағы электрондар шоғының жалған рәсімін азайту үшін позитрондық аннигиляциялық спектроскопиясы (PAS) көбірек қолданысқа еніп жатыр, бұл әдістің артықшылығы ол құрылымды бұзбай ақ 0,1-10 ppm жиіліктегі вакансиялар кластерін байқайды. Қосымша *in-situ* Раман спектроскопиясы фонондардың оқшаулану аса сезімтал боп келеді, A1g немесе Eg симметриясының қозуы терминалдық вакансиялар (VTx) себепкер болған тор деформациясына ақпарат бере алады [59]. Аталған тәсілдердің өзара салыстырмалы сипаты және вакансияларды сезу қабілеті мен шектеулері Кесте 1-де берілген.

Кесте 1 – МХене Вакансиялық орындарды талдауға арналған әдістер

Әдіс	Әдіс туралы Ақпарат	Вакансияға сезімталдығы	Шектеулері
Түзетілген STEM	Вакансиялардың атомдық деңгейдегі кескіні таралу картасы	Жеке вакансияны анықтау	Үлгі қалыңдығының шектеулері, электрондық сәуледен зақымдану артефактілері
Синхротрондық XAS	Тотығу дәрежесі, координациялық сан, локальды құрылым	~1 ат%	Эталондық стандарттарды қажет етеді, тек кристалды аймақтармен шектеледі
In-situ Раман спектроскопиясы	Фонондардың шектелуі, дефектілерден туындаған режимдер	~0.1%	Пиктердің қабаттасуы, тек беткі қабатқа сезімталдық
Позитрондық аннигиляция	Вакансиялар кластерінің өлшемі, концентрациясы	0.1-10 ppm	Көлемдік сезімталдық (bulk)
XPS валенттік зонасын талдау	Ферми деңгейіне жақын дефектілік күйлердің тығыздығы	Беткі вакансиялар	Ультражоғары вакуум талап етіледі, беттің ластану мәселелері

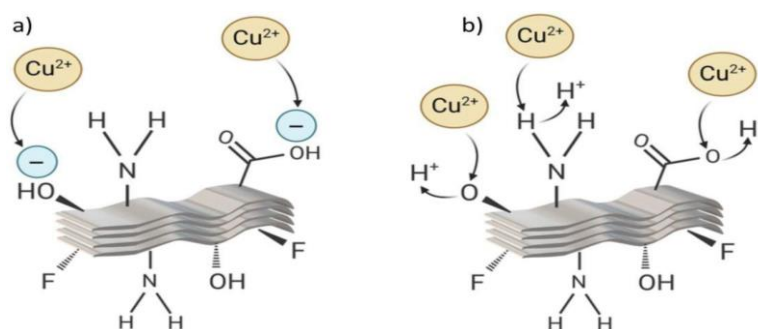
Тәжірибе мен тығыздық функционалы теориясын (DFT) тоғыстыра отырып ақаулар топологиясын мен материалдың электрохимиялық немесе катализдік қасиеттері неге күрт өскеніне түсінік алуымызға болады [49, 61].

4.Адсорбция механизмі және құрылым

4.1 Физикалық және химиялық адсорбциялар

МХене кристал торындағы бос қуыстары адсорбциялық табиғатын түбегейлі өзгертіп дәстүрлі физикалық сорбцияның кештеулерінің шегінен шығуға мүмкіндік туғызады [62].

Координациялық химияға сүйенсек кристалл торындағы атомдарды жұлып алу координациялық қанықпаған орталықтарды (CUS) түзеді, бұл нүктелер электрон тығыз аумақтарда немесе ішкі құрылымда қуыс тудыра отырып, иондарды жақсы ұстайтын тұзақ құрады [63]. Бұндай центрлер ауыр металлдарды идеалды бетке қарағанда жақсы ұстайды. Бұл құбылыс Сурет-6а-да көрсетілген МХеке бетіндегі теріс заряд пен ауыр металл катиондары арасындағы кулондық тартылысқа негізделген электростатикалық әрекетесу. Ал Сурет-6b-да өтпелі металл иондарының бос d-орбитальдары мен беткі функционалдық топтардың электрон жұптары өзара қабаттасып электрон тығыздығының қайта таралуы арқылы комплекс түзуі көрсетілген [64]. Осындай жағдайда адсорбциялық изотермаларды беткі энергетиканы анализдеуге сенімді диагностикалық өлшем бола алады. Ленгмюр моделі белсенді нүктелердің біркелкі таралуын негізге алғанымен, кездейсоқ вакансиялардың енуі көбіне энергетикалық гетерогенділікке әкеп соғады. Есесіне Фрейндлих моделі осындай ақаулы беткейлердегі көпқабатты, гетерогенді адсорбцияны сипаттауға қолайлы болып келеді [65]. Жеке 2 валентті катиондарды ұстаудағы 400 мг/г шамасынан асатын сыйымдылық ол тікелей вакансиялық инженерия көмегімен меншікті ауданды көбейтудің және заряд таралымын көмегімен жүзеге асқаны айқын [62, 65].



Сурет 6 – МХеке бетінде ауыр металдардың адсорбциялану механизмдері:

а) электростатикалық тартылыс, b) беттік комплекс түзу. [7]-әдебиеттен рұқсатпен бейімделіп алынды

4.2 Тотығу-тотықсыздану механизмдері және электронды тасымалдау динамикасы

МХеке вакансиялары оның ішкі электрондық белдеулерін тотығу-тотықсыздану механизміне қарай ыңғайландырады. Материалдың атомдық торында металл немесе көміртек вакансияларының пайда болуы оның ішкі энергиясын өзгертіп, d-белдеуінің орталығын Ферми деңгейіне жақындатады. Бұл құбылыс материалдың катализдік әрі тотықсыздандыру күшін арттырады [67]. Аса қауіпті қосылыстарды түзетін Cr(VI) немесе Sb(V) иондарын бейтараптандыру барысында вакансиялық орындар, беткі электронның шығу жұмысын төмендетіп, электрондар үшін оксианиондарға қарай «төте жол» салып береді [68], [69]. Бұл процесті түсіну үшін жүргізілген тығыздық функционал теориясының есептеулері беткі жазықтықта вакансиялардың болғандығы, Cr(VI) ионын тотықсыздандырудың шешуші сатысында Гиббстің еркін энергиясын (ΔG) төмендейтінін көрсетті [70]. Нәтижесінде әдетте кинетикалық кедергісі болуынан баяу жүретін реакция өздігінен әрі жылдам жүретін термодинамикалық тиімді процеске айналады. Бұл электрондар тасымалының үдеуі тотықсыздануды тездетіп қана қоймай, ластағыш заттардың төмен валентті күйінде МХеке бетінде имобилизациялайды [68, 70].

4.3 Функционалды топтардың өзара әрекеттесуі

Құрылымдық қуыстар жеке белсенді нүкте ретінде хемосорбцияның беттік терминалдарға ($-\text{OH}$, $-\text{F}$, $-\text{O}$) синергетикалық ықпал ету арқылы басқара алады [59, 61]. Кристалдық торда вакансияның ашылуы МХеке бетінде қалыптасқан потенциалды бұзып көршілес функционалды топтардың поляризациялануына және олардың реактивтілігін артырады [59]. Дәлірек айтсақ терминалдық вакансия (VTx) маңайдағы гидроксил топтарының депротондалуын тездетіп беттің нуклеофильдік қасиетін күшейтеді де, ауыр металдармен тұрақты ішкі сфералық комплекс түзеді [71]. Бұдай комбинация қос түйінді механизмді (dual-site mechanism) іске қосады, мұнда вакансия құрылымдық бекіту міндетін атқарып поляризацияланған функционалды топтар координациясын күейтеді [61]. Мұндай

көпвалентті өзара әрекеттесу көпкомпонентті күрделі сулы ортадағы түрлі ластағыш қоспаларды селективті жоюға көмектеседі. Себебі дәстүрлі адсорбенттер көбінесе бәсекелес тежелуге шалдығады [71].

4.4 Қабат аралық ұстау және иондық диффузия кинетикасы

Вакансиялық инженерияның құрылымдық салдары МХеке пластиналары арасындағы наноөлшемді саңылауларға дейін таралып, ион тасымалдау мен диффузия кинетикасында маңызды рөл атқарады [72]. Бос орындар наноқапарақшалардың өзара қайта жабысуына (re-stacking) жол бермейтін құрылымдық тірек немесе аралық бөлгіш (spacers) ретінде әрекет етеді; осылайша қабатаралық d-қашықтықтың сақталуын немесе тіпті артуын қамтамасыз етеді [72, 73].

Бұл кеңею гидратталған иондардың жолындағы кеңістіктік шектеулерді (spatial constraints) азайтады және олардың ішкі белсенді ориалықтарға еркін және тез диффузиялануына мүмкіндік береді [73]. Сонымен қатар, қабатаралық вакансиялардың болуы диэлектрлік ортаны және осы аймақтағы су молекулалары арасындағы сутектік байланыс түрін түбегейлі өзгертеді [72]. Бұл құбылыс келетін иондардың ішінара сусыздануына әкелуі мүмкін – бұл процесс айтарлықтай энергияны қажет етеді, бірақ вакансиялар тудыратын жергілікті өріс арқылы жеңілдетуге болады [73]. Сол үшін, вакансиялы МХеке-дегі иондардың диффузиялық коэффициенті (D) қарапайым МХеке-дерге қарағанда бірнеше есе асып түседі. Бұл параметр қоршаған ортаның су тазарту жұмыстарына кепілдік береді [72, 73].

4.5 Қоршаған орта факторлары

Вакансиялық МХеке-нің қасиеті сулы ортаның физика-химиялық факторларына тікелей тәуелді сондықтан олардың жұмыс қабілетін шынайы жағдайларда нақты қадағалауымыз керек. Ақаумен жасалған субстраттардың басты артықшылығы тиімді рН деңгейін ұлғайтады [71]. Егер бастапқы Ti_3C_2Tx катиондарды негізінен рН 4.0-7.0 аралығында ғана жақсы фильтрлей алса, вакансияға бай МХеке-дер рН 3.0-ден 9.0-ға дейінгі арлықта да жақсы өнімділік көрсетеді [33, 71]. Бұл заңдылық нөлдік заряд нүктесінің (PZC) ығысуымен және вакансиялық нүктелердегі электростатикалық тартылысқа негізделеді [33]. Оксианиондарды (мәселен, $Cr(VI)$) фильтрлеу барысында VM маңындағы оң зарядтың шоғырлануы рН 2.0-4.0 деңгейінде де жоғары аффиндік көрсеткен, мұндай қышқылды ортада протондану әсері адсорбция процесіне көмектеседі [62].

рН тұрақтылығымен қоса құрылымында вакансиялық МХеке иондық күші басым орталарда селектив болып келеді, ал бұл тұз өндірістен шығатын лас сулар мен теңіз суын тазартуда маңызды [71]. Фондық электролиттер концентрлі жүйелерде (Na^+ 10 800 мг/л және Ca^{2+} 400 мг/л) вакансиялы Ti_3C_2Tx өзінің Pb^{2+} иондарын 89% тазалай алады, ал қарапайым түрі 45%-дан төмен [71, 74]. Мұндай жоғары талғампаздық тор вакансияларында түзілетін кешендердің термодинамикалық беріктігіне байланысты. Зарядты экрандауға сезімтал келетін сфералық кешендерге қарағанда ауыр металдармен қанықпаған вакансиялар арасындағы коваленттік байланыстар бәсекелес сілтілік және сілтілік-жер металдары катиондарының ықпалына төзімді [74]. Нақты нәтижелерге сүйенсек бір валентті бәсекелестерге қарағанда қос валентті ауыр металдарға арналған селективтілік коэффициенті ақаулар енгізу арқылы шамамен 10 есе өседі [71].

Бұдан бөлек атомдық вакансияларды кіріктіру мембраналық және статикалық адсорбция табиғи органикалық қосындылармен (NOM) бітелуді азайтады [75]. Ақаулар арттырған беткі гидрофильділік гумин қышқылы (HA) фильтрге жабыспауына көмектесетін гидратация қабық қалыптастырады [75]. Тәжірибе бойынша вакансия инженерленген беттер 20 мг/л HA шоғырланған ортаның 75%-дан астам нүктелерді ашық ұстай алады, ұқсас жағдайда қарапайым МХеке-дер жартысынан көп активті нүктелерді жоғалтады [38, 75]. Ластануға төзімділік (анти-фоулинг) қасиеті органикалық қоспаларға бай сулы ортадағы масса алмасу кинетикасымен бірге вакансиялық инженерияның МХеке-нің ішкі сыйымдылығын еселеп қана қоймай күрделі экологиялық жағдайлардағы тұрақты жұмыс жасауына кепілдік береді [38].

5. Қолданудың практикалық мысалдары

5.1 Екі валентті ауыр металдардың иондарынан тазарту: Pb^{2+} , Cd^{2+} және Cu^{2+}

Ti_3C_2Tx МХеке-дегі вакансиялық инженерияның адсорбциялық қасиетіне деген ықпалы 2-кестеде көрсетілген.

Кесте 2 – Таза және вакансиялық-инженерлік Ti_3C_2Tx MXene-нің ауыр металдарды жою тиімділігін салыстыру

Металл ионы	Құрылымдық ерекшелігі	Адсорбциялық сыйымдылығының өсуі	Өсім	Модификация түрі	Сілтеме
Cr(VI)	Қос тотығу-тотықсыздану орталығы	11.5→18.5 мг/г	1.6 есе	Гетероқұрылымды қалыптастыру	[8]
Cu(II)	Қуыс микросфера	42.7 → 338.2 мг/г	7.9 есе	Вакансияларды пассивациялау және қоспалау	[9]
Pb(II)	Стандартты қабатты құрылым	56.7→ 77.0 мг/г	1.4 есе	Деламинация (қабаттарды жазу)	[10]
Hg(II)	Ti_3C_2Tx Карбоксилденген (-COOH)	60 мин → <1 мин	60 есе	Дефектілерді функционалдандыру	[11]

Мұнда бастапқы таза және вакансиялық жетілдірілген ауыр металл иондарын ұстап қалу қабілеті өзара салыстырылды. Адсорбциялық сыйымдылықтың бірнеше есе артуы құрылымға бос орындарды енгізу немесе функционалды түрлендіру арқасында орын алады. Мысалы, Cu(II) және Hg(II) иондарының біріншісінде, адсорбциялануы 42.7 мг/г-нан 338.2 мг/г-ға дейін артса, екіншісінде тазарту уақыты 60 минуттан 1 минутқа жетпейтін уақытқа дейін қысқарған. Ал Cr(VI) қосылысында, гетероқұрылымдық архитектураны қалыптастыру нәтижесінде 1.6 есе жоғарылағаны байқалды.

Қос валентті ауыр металл иондарын адсорбциялауда металл вакансияларын (VM) мақсатты түрде енгізу әдісі құрылымдарында вакансиялары болмайтын, мінсіз MXene-ге тән белсенді нүктелер тапшылығы мәселесін тиімді шешті [15]. Титан вакансияларымен модификацияланған Ti_3C_2Tx нанопарақшалары Pb^{2+} иондарын сіңіру қасиетінің (әсіресе 500 мг/г-нан асатын) аса жоғары екендігін көрсетті; бұл көрсеткіш мінсіз MXene-дерге қарағанда (150-200 мг/г) шамамен үш есе артық [15, 71]. Мұндағы вакансиялық нүктелердің өлшемі Pb^{2+} иондық радиусына (1,19 Å) сәйкес келіп, оқшауланған координациялық орта қалыптастырады [71]. Осы екіөлшемді материалда вакансиялар көп болса, адсорбциялық энергетикалық тосқауыл (Eads) төмендеп, оның судағы улы заттарды 95%-ға дейін тазартуы небәрі 30 минутта жүзеге асады [33]. Жүргізілген, тығыздық функционалды есептеулері, VTi вакансияларының кадмий Cd^{2+} және мыс Cu^{2+} металл иондарын жай ғана ұстап қоймай, олармен байланыс энергиясы ($E_b > 4,5$ эВ) болатын берік химиялық байланыс түзетінін көрсетті. Түзілген тұрақты ішкі сфералық кешендер, судың жағдайы өзгерсе де, улы заттарға бөліп шығармайды [33, 74].

3-кестеде зерттеу нәтижелері көрсеткендей, ауыспалы металл карбидтеріне (нитридтеріне) жүйелі түрде ақауларды енгізу оның улы металдарды ұстау қабілетін бірнеше есе арттырады.

Кесте 3 – Ауыр металдарды жоюға арналған вакансиялық инженерияланған MXene-дердің өнімділігін салыстыру

MXene материалы	Вакансия түрі	Нысаналы ластаушы	Сыйымдылығы (мг/г)	Жою тиімділігі (%)	Регенерация циклдері	Сілтеме
Cr_2CO_2	Реттелген C-вакансиялары	Hg^{2+}	420	98% (50 ppm)	10 цикл@95%	[12]
Ti_3C_2Tx-Mo	Mo-вакансиялары	Pb^{2+}	460	99% (100 ppm)	12 цикл@94%	[13]
Mo_2C	Жоқ	Cd^{2+}	210	82% (50 ppm)	5 цикл@75%	[14]
V_2C	V-вакансиялары	Cr^{6+}	370	95% (initial conc.)	8 цикл@90%	[15]
Ti_2C	Ti-вакансиялары	Ni^{2+}	315	87% (50 ppm)	7 цикл@80%	[16]
Cr_2C	Cr-вакансиялары	As^{3-}	389	92% (10 ppm)	6 цикл@88%	[17]
Zr_2C	Zr-вакансиялары	Cu^{2+}	300	90% (100 ppm)	6 цикл@86%	[18]
Nb_2C	Nb-вакансиялары	Co^{2+}	340	89% (50 ppm)	4 цикл@84%	[19]

Металл иондарды байлайтын негізгі белсенді орталықтар болып табылады. Мысалы, сынап Hg^{2+} үшін: көміртек вакансиялары бар Cr_2CO_2 кешені 420 мг/г жоғары сыйымдылық пен 98%-дық тазарту деңгейін көрсетті. Бұл судағы сынаптың түгелге жуық жойылатынын дәлелдейді. Қорғасын Pb^{2+} үшін: Мо-вакансияларымен жабдықталған $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ архитектурасында 460 мг/г сіңіру байқалды. Салыстырмалы түрде, мінсіз Mo_2C материалы небәрі 210 мг/г нәтиже көрсеткен. Вакансиялар максенді тек күшті етіп қана қоймай, оны көп рет қолдануға болатын және кез келген улы затқа икемделетін «ақылды» материалға айналдырады. Вакансиялары бар МХене-дер 6-12 айналымнан соң да өзінің бастапқы тиімділігін 85–95% деңгейінде сақтап қалады; бұл оларды қайт қолдануға болатындығының дәлелі. Қорытындылай келе, вакансияның түрін (Ti, V, Mo және т.б.) өзгерту арқылы, белгілі бір металды ұстайтындай етіп баптауға болады. Судың ластану түріне қарай, вакансиялық инженерия материалды икемдейді.

5.2 Көп валентті қосылыстар мен оксианиондардың трансформациясы: Cr, As және Sb

Вакансиялық технологияны енгізу көп валентті оксианиондарды ұстап қалуда маңызды рөл атқарады. Бұл иондар көп валентті болғандықтан, белсенді болып келеді және оларды ұстап қалу үшін тотығу-тотықсыздану мен хемосорбция механизмдерін қатар қолдану керек. Вакансиялық орындардың болуы механизмдердің жүруін жеңілдетеді [33]. Мысалы, улы алты валентті хромды Cr(VI) ерітіндіні тазарту кезінде беткі вакансияларда электрон тығыздығының жоғары болуы, оның белсенділігі азырақ Cr(III) күйіне тотықсыздандырады [87]. Жүргізілген зерттеулерде сәйкес [62, 87], МХене құрылымында ақаулардың болуы $\text{pH} < 3,0$ ортасында сулы ерітінділердегі ($\text{C}_0 = 100$ мг/л) Cr(VI) мөлшерін 99,9%-ға дейін тазартатыны дәлелденген. МХене құрылымындағы вакансиялар Ферми деңгейіндегі электрондық күйлердің тығыздығын арттырады. Бұл электронның шығу жұмысын жеңілдетіп, адсорбцияланған оксианиондарға электрондардың кедергісіз берілуін қамтамасыз етеді [33]. Мышьяк пен сүрмедегі вакансиялық орындар, сәйкесінше, М-О-As және М-О-Sb көпірлерін тұрғызуға атсалысады [71]. Дүниежүзілік денсаулық сақтау ұйымы (ДДҰ) 10 мкг/л As(V) деп бекіткен қалдық шегінен де төмен ppb деңгейінде жетуде беткі терминалдық топтар мен іргелес вакансиялардың болуы көмектеседі [71].

5.3 Радионуклидтерді оқшаулау: U (VI) және Th(IV)

Модификацияланған вакансиялары бар МХене-дерді ядролық қалдықтары бар суды тазартуда қолдану себептері: біріншіден, ерекше радиациялық төзімділігі екіншіден, актинидтерді селективті байланыстыру қабілеті [88]. Ерекше, геометриясымен ерекшеленетін уранил ионын (UO_2^{2+}) координациялау үшін кеуекті материалдарға арнайы талаптар қойылады [89]. Вакансиялық инженерияның арқасында МХене бетіне U-О байланысының координациялық талаптарына сай орналастыра алады. Соңғы зерттеулерге сүйенсек, [88, 90] U(VI) ионының аса жоғары адсорбциялық сыйымдылығы (650 мг/г-ға дейінгі) титан вакансияларына бай, $\text{pH} 4,5$ деңгейіндегі МХене-дерде көрсеткен. Ақаулы құрылым парақтар арасындағы кеңістіктің бұзылуына жол бермей, жоғары дозалы гамма-сәулеленуден (>200 кГр) кейін көрсеткіш өзгермейді [88]. Сонымен қатар, вакансиялық орталықтар мен Th(IV) иондарының жоғары туыстығы таралу коэффициентінің ($K_d > 10^5$ мл/г) мәнін жоғарылатады. Бұл құрамында сілтілік металдар шоғыры қалың күрделі радиоактивті ағындардан радионуклидтерді тиімді бөліп алуға толық мүмкіндік береді [89, 90].

5.4 Көп ионды бәсекелестік пен күрделі су матрицаларындағы таңдамалы жою

Нақты жағдайларда МХене негізіндегі адсорбенттердің тиімділігін бөгде иондар мен табиғи органикалық қосылыстардың (NOM) болуы айтарлықтай төмендетеді [71]. Вакансия инженериясы арқылы МХене бетінің селективтілігін (таңдамалылығын) арттыру арқылы бұл кедергіден құтылуға болады [15, 71]. Ортада Na^+ , Ca^{2+} немесе Mg^{2+} иондары 100 есе молярлық артық мөлшерде болған кезде де, вакансияға бай МХене құрылымдарында нысаналы ауыр металдардың таралу коэффициенті (K_d) үнемі жоғары деңгейде қалады [15]. Бұл ерекше таңдамалылық гидратталған иондық радиустардың өзара айырмашылығы мен вакансиялық орталықтарының ішкі электртерістігіне негізделген; бұл механизм ауыр металл катиондарының сілтілі жер металдарына қарағанда басымды түрде ұсталуын қамтамасыз етеді [74]. Күрделі гальваникалық ағынды суларда вакансияға бай МХене «өлшемдік сүзу» (size-sieving) мен үйлесімді координацияны біріктіріп, Cu^{2+} сияқты түсті металдарды іріктеп бөліп алады да, қауіпсіз фондық иондарды өткізіп жібереді [33, 74]. Иондық беріктігі жоғары және pH диапазондары өзгертетін күрделі сулы матрицалардағы бұл тұрақтылық жағдайы

инженерлік MXene материалдарының қоршаған ортаны қалпына келтірудегі жоғары практикалық потециалын көрсетеді [33, 71].

Қорытынды

Атом деңгейіндегі бос орындарды стратегиялық түрде енгізу 2D MXene зерттеулерінің бағытын түбегейлі өзгертті, қазір идеалды кристалдық торларды іздеуге қарағанда ақаулы архитектураларды мақсатты түрде жобалауға назар ауды. Осы шолуда қарастырылған металдық (VM), көміртекті/азотты (VX) және терминалдық (VTx) вакансиялар жай ғана құрылымдық олқылық емес, олар электрондық ландшафтты қайта пішіндейтін, d-зоначасының орталығын (d-band center) реттейтін және молекулалық деңгейдегі әрекеттесуді үдететін үйлесімділік орталықтары болып табылады. Бұл парадигмалық өзгеріс қоршаған ортаны қалпына келтіру, энергияны сақтау және электрокатализ салаларындағы дәстүрлі MXen-ге тән кинетикалық кедергілер мен сыйымдылық шектеулерін жеңудегі вакансиялық инженерияның трансформациялық рөлін атап өтті. Атап айтқанда, бос орындар мен беттік функционалдық топтардың өзара үйлесімді координациясы күрделі су орталарынан улы иондар мен радионуклидтерді жоғары селективтілікпен жоюға жол ашты.

Алдағы бес жылда эмпирикалық «сынау және қателесу» тәсілінен ақауларды ұтымды әрі детерминистік тұрғыдан жобалау кезеңіне өту орын алмақ. Жасанды интеллект пен жоғары өнімді есептеу скринингінің интеграциясы «ақау-қасиет» қатынастарын дәл картаға түсіріп, реакциялық қабілеті алдын ала айқындалған MXen синтезін жасауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, жылдам сипаттау әдістеріндегі жетістіктер нақты әлемдегі процестердегі бос орындардың динамикалық өмірлік циклі туралы жаңа түсініктер береді. Жаппай өндіріске және ұзақ мерзімді тотығу тұрақтылығына байланысты мәселелер әлі де өзекті болғанымен, экологиялық таза және басқарылатын синтезға көшу - бұл материалдарды өнеркәсіптік бағытта қолдануды жеделдетеді. Нәтижесінде, ақаулық инженериясын меңгеру қоршаған ортаның тұрақтылығы және су тапшылығы сияқты жаһандық қиындықтарды шешуде MXen-нің толық потенциалын ашудың кілті болмақ.

References

1. Sikdar S.A Review on Detection and Abatement of Heavy Metals / S. Sikdar, M. Kundu // *Chembioeng Rev.* – 2017. – Vol. 4, № 6. <https://doi.org/10.1002/cben.201700005>.
2. Kayani K.F. Heavy Metal Pollution in Aquatic Environments and Removal Using Highly Efficient Bimetallic Metal–organic Framework Adsorbents / K.F. Kayani, S.J. Mohammed // *RSC Adv.* – 2025. – Vol. 15. – P. 35756-35769. <https://doi.org/10.1039/d5ra06296a>.
3. Heavy Metals Contamination and Associated Health Risks in Food Webs – a Review Focuses on Food Safety and Environmental Sustainability in Bangladesh / A. Sarker et al // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17153-7>.
4. Adverse Effects of Mining Pollutants on Terrestrial and Aquatic Environment and Its Remediation / P. Talukder et al // *Environ. Qual. Manag.* – 2023. <https://doi.org/10.1002/tqem.22121>.
5. Nanomaterials for Remediation of Environmental Pollutants / A. Roy et al // *Bioinorg. Chem. Appl.* – 2021. – P. 1764647. <https://doi.org/10.1155/2021/1764647>.
6. A Review on Sediment Microbial Fuel Cells as a New Source of Sustainable Energy and Heavy Metal Remediation: Mechanisms and Future Prospective / S.Z. Abbas et al // *Int. J. Energy Res.* – 2017. <https://doi.org/10.1002/er.3706>.
7. Heavy Metal Pollution in the Aquatic Environment: Efficient and Low-Cost Removal Approaches to Eliminate Their Toxicity: A Review / K.H. Hama Aziz et al // *RSC Adv.* – 2023. <https://doi.org/10.1039/d3ra00723e>.
8. Mahajan P. Role of Phytoremediation in Reducing Cadmium Toxicity in Soil and Water / P. Mahajan, J. Kaushal // *J. Toxicol.* – 2018. – P. 4864365. <https://doi.org/10.1155/2018/4864365>.
9. Breaking the linear scaling relations in MXene catalysts for efficient CO₂ reduction / Y. Li et al // *Chemical Engineering Journal.* – 2022. – Vol. 429. – P. 132171. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132171>.
10. Defect passivation and transformation of Ti₃C₂T_x MXene hollow microsphere for superior electrochemical performance and sodium-ions storage / N. Liu et al // *J. Adv. Res.* – 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2025.06.003>.
11. A Critical Review on the Sustainable Approaches for the Removal of Toxic Heavy Metals From Water Systems / C.F. Carolin et al // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c00709>.

12. Assessment of Microbial Products in the Biosorption Process of Cu(II) Onto Aerobic Granular Sludge: Extracellular Polymeric Substances Contribution and Soluble Microbial Products Release / L. Huang et al // *J. Colloid Interface Sci.* – 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.032>.
13. Audu K.E. Bioremediation of Toxic Metals in Mining Site of Zamfara Metropolis Using Resident Bacteria (*Pantoea Agglomerans*): A Optimization Approach / K.E. Audu, S.E. Adeniji, J.S. Obidah // *Heliyon.* – 2020. – P. e04704. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04704>.
14. Deniz F. An Effectual Biosorbent Substance for Removal of Manganese Ions From Aquatic Environment: A Promising Environmental Remediation Study With Activated Coastal Waste of *Zostera Marina* Plant / F.Deniz, E.T. Ersanlı // *Biomed Res. Int.* – 2020. – P. 7806154. <https://doi.org/10.1155/2020/7806154>.
15. Two Dimensional MXenes as Emerging Paradigm for Adsorptive Removal of Toxic Metallic Pollutants From Wastewater / T. Rasheed et al // *Chemosphere.* – 2022. – P. 132319. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132319>.
16. Recent Advancement in Rational Design Modulation of MXene: A Voyage From Environmental Remediation to Energy Conversion and Storage / A. Hayat et al // *Chem. Rec.* – 2022. <https://doi.org/10.1002/tcr.202200097>.
17. Bharali L. Several Fundamental Aspects of MXene: Synthesis and Their Applications / L. Bharali, J. Kalita, S.S. Dhar // *Chemistryselect.* – 2023. <https://doi.org/10.1002/slct.202301486>.
18. Recent Progress in Environmental Remediation, Colloidal Behavior and Biological Effects of MXene: A Review / L. Chen et al // *Environ. Sci. Nano.* – 2022. <https://doi.org/10.1039/d2en00340f>.
19. Novel Synthesis Methods and Applications of MXene-based Nanomaterials (MBNs) for Hazardous Pollutants Degradation: Future Perspectives / S.S. Siwal et al // *Chemosphere.* – 2022. – P. 133542. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133542>.
20. Scope, Evaluation and Current Perspectives of MXene Synthesis Strategies for State of the Art Applications / M.Z. Abid et al // *J. Mater. Chem. A.* – 2024. <https://doi.org/10.1039/d3ta06548k>.
21. Titanium Carbide-Based Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions and Radionuclides: From Nanomaterials to 3D Architectures / X. Dong et al // *Adv. Mater. Interfaces.* – 2021. – P. 2100703. <https://doi.org/10.1002/admi.202100703>.
22. Titanium Carbide (Ti₃C₂T_x) MXene for Sequestration of Aquatic Pollutants / S. Madhu et al // *Chemsuschem.* – 2024. <https://doi.org/10.1002/cssc.202400421>.
23. Swain K.K. MXene-Based Nanomaterials for Pollution Remediation: A Review / K.K. Swain, S.K. Pradhan, D.J. Late // *Chemistryselect.* – 2025. <https://doi.org/10.1002/slct.202404885>.
24. Abraham A.M. A Review of MXene's Retroactive Development in Energy Storage Applications / A.M. Abraham, S.C. George // *Chemistryselect.* – 2025. <https://doi.org/10.1002/slct.202502846>.
25. Rational Design of Titanium Carbide MXene Electrode Architectures for Hybrid Capacitive Deionization / S. Buczek et al // *Energy Environ. Mater.* – 2020. – P. 12110. <https://doi.org/10.1002/eem2.12110>.
26. Review On MXene Synthesis, Properties, and Recent Research Exploring Electrode Architecture for Supercapacitor Applications / A. Sohan et al // *Int. J. Energy Res.* – 2021. – P. 7068. <https://doi.org/10.1002/er.7068>.
27. Synthesis of a Two-Dimensional MXene Modified by Chloroacetic Acid and Its Adsorption of Uranium / L. Xie et al // *Chemistryselect.* – 2022. <https://doi.org/10.1002/slct.202103583>.
28. MXene Materials for Designing Advanced Separation Membranes / H.E. Karahan et al // *Adv. Mater.* – 2020. – Vol. 32, № 29. – P. 1906697. <https://doi.org/10.1002/adma.201906697>.
29. Column-to-Beam Structure House Inspired MXene-Based Integrated Membrane with Stable Interlayer Spacing for Water Purification / Y. Zhang et al // *Adv. Funct. Mater.* – 2022. – Vol. 32, № 22. – P. 2111660. <https://doi.org/10.1002/adfm.202111660>.
30. Defect Engineering of Mo₂-xCT_z MXenes through Precursor Alloying and Effects on Electrochemical Properties / R.M. Ronchi et al // *Chem. Mater.* – 2025. – Vol. 37, № 11. – P. 4005-4015. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5c00143>.
31. Cation Vacancy Clusters in Ti₃C₂T_x MXene Induce Ultra-Strong Interaction with Noble Metal Clusters for Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution / X. Wang et al // *Adv. Energy Mater.* – 2023. – Vol. 13, № 23. – P. 2300148. <https://doi.org/10.1002/aenm.202300148>.
32. Targeted Sulfur Vacancies on Monolayer MXene Boost Fenton-Like Catalysis for Sustainable Water Purification / Z.-H. He et al // *Adv. Funct. Mater.* – 2025. – P. e30083. <https://doi.org/10.1002/adfm.202530083>.

33. Oxygen vacancy-engineered Ti₃C₂T_x MXenes for photocatalytic degradation of pharmaceutical residues in aqueous systems: Molecular mechanisms and future directions / R. Reshma et al // Mater. – 2025. – Vol. 9. – P. 101127. <https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2025.101127>.
34. A novel electrochemical sensor for simultaneous detection of Cd²⁺ and Pb²⁺ by MXene aerogel-CuO/carbon cloth flexible electrode based on oxygen vacancy and bismuth film / L. Wen et al // Sci. Total Environ. – 2022. – Vol. 851. – P. 158325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158325>.
35. Iron oxide-MXene-based composite for the removal of copper ions from wastewater / R. Patel et al // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2025. – Vol. 32, № 19. – P. 12108-12120. <https://doi.org/10.1007/s11356-025-36413-4>.
36. Breaking the linear scaling relations in MXene catalysts for efficient CO₂ reduction / Y. Li et al // Chem. Eng. J. – 2022. – Vol. 429. – P. 132171. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132171>.
37. VahidMohammadi A. The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes) / A. VahidMohammadi, J. Rosen, Y. Gogotsi // Science. – 2021. – Vol. 372, № 6547. – P. eabf1581. <https://doi.org/10.1126/science.abf1581>.
38. Ihsanullah I. MXenes (two-dimensional metal carbides) as emerging nanomaterials for water purification: Progress, challenges and prospects / I. Ihsanullah // Chem. Eng. J. – 2020. – Vol. 388. – P. 124340. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124340>.
39. Effect of vacancies and edges in promoting water chemisorption on titanium-based MXenes / E. Marquis et al // Nano Converg. – 2023. – Vol. 10, № 1. – P. 16. <https://doi.org/10.1186/s40580-023-00364-8>.
40. Recent advances in applications of MXenes for desalination, water purification and as an antibacterial: a review / H. Meskher et al // Environ. Sci. Nano. – 2025. – Vol. 12, № 2. – P. 1012-1036. <https://doi.org/10.1039/D4EN00427B>.
41. Single platinum atoms immobilized on an MXene as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction / J. Zhang et al // Nat. Catal. – 2018. – Vol. 1, № 12. – P. 985-992. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0195-1>.
42. Two-dimensional Mo_{1.33}C MXene with divacancy ordering prepared from parent 3D laminate with in-plane chemical ordering / Q. Tao et al // Nat. Commun. – 2017. – Vol. 8, № 1. – P. 14949. <https://doi.org/10.1038/ncomms14949>.
43. Atomic Defects in Monolayer Titanium Carbide (Ti₃C₂T_x) MXene / X. Sang et al // ACS Nano. – 2016. – Vol. 10, № 10. – P. 9193-9200. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05240>.
44. Overview of the synthesis of MXenes and other ultrathin 2D transition metal carbides and nitrides / L. Verger et al // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. – 2019. – Vol. 23, № 3. – P. 149-163. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2019.02.001>.
45. MXene (Ti₃C₂) Vacancy-Confined Single-Atom Catalyst for Efficient Functionalization of CO₂ / D. Zhao et al // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – Vol. 141, № 9. – P. 4086-4093. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13579>.
46. Alkali cation stabilization of defects in 2D MXenes at ambient and elevated temperatures / B.C. Wyatt et al // Nat. Commun. – 2024. – Vol. 15, № 1. – P. 50713. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-50713-2>.
47. Defect Engineering and Effect of Vacancy Concentration on the Electrochemical Performance of V-Based MXenes / L. Qin et al // ENERGY Environ. Mater. – 2024. – P. e70253. <https://doi.org/10.1002/eem2.70253>.
48. One MAX phase, different MXenes: A guideline to understand the crucial role of etching conditions on Ti₃C₂T_x surface chemistry / M. Benchakar et al // Appl. Surf. Sci. – 2020. – Vol. 530. – P. 147209. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147209>.
49. Gan J. Vacancies-Engineered M₂CO₂MXene as an Efficient Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalyst / J. Gan, F. Li, Q. Tang // J. Phys. Chem. Lett. – 2021. – Vol. 12, № 20. – P. 4805-4813. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c00917>.
50. Optimizing MXene: Post-Synthesis Treatments Strategies & Their Characterization / J. Liew et al // J. Sci. Adv. Mater. Devices. – 2026. – P. 101137. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2026.101137>.
51. MXene-Based Oxygen Electrocatalysts: Mechanistic Insights, Property Tuning Strategies, and Prospects toward Practical Applications / J. Xu et al // Advanced Materials. – 2025. – P. 2512724. <https://doi.org/10.1002/adma.202512724>.

52. Fluence, flux, and implantation temperature dependence of ion-implantation-induced defect production in 4H-SiC / J. Slotte et al // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97, № 3. – P. 033513. <https://doi.org/10.1063/1.1844618>.
53. Organic Photocatalysts for Solar Water Splitting: Molecular- and Aggregate-Level Modifications / W. Zhou et al // Acta Phys. Chim. Sin. – 2022. – P. 2211010. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202211010>.
54. Interlayer-Spacing-Modification of MoS₂ via Inserted PANI with Fast Kinetics for Highly Reversible Aqueous Zinc-Ion Batteries / S. Fan et al // Micromachines. – 2025. – Vol. 16, № 7. – P. 754. <https://doi.org/10.3390/mi16070754>.
55. Electrochemically active surface area controls HER activity for Fe_xNi_{100-x} films in alkaline electrolyte / S.I. Perez Bakovic et al // J. Catal. – 2021. – Vol. 394. – P. 104-112. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.12.037>.
56. Atomic defects, functional groups and properties in MXenes / W. Cui et al // Chin. Chem. Lett. – 2021. – Vol. 32, № 1. – P. 339-344. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.04.024>.
57. Molten salt method synthesis of multivalent cobalt and oxygen vacancy modified Nitrogen-doped MXene as highly efficient hydrogen and oxygen Evolution reaction electrocatalysts / X. Chen et al // J. Colloid Interface Sci. – 2022. – Vol. 615. – P. 831-839. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.02.010>.
58. In situ growth of carbon nanotubes on MXenes for high-performance electromagnetic wave absorption / Z. Mu et al // RSC Adv. – 2025. – Vol. 15, № 32. – P. 26506-26514. <https://doi.org/10.1039/D5RA03991F>.
59. MXene-Based Oxygen Electrocatalysts: Mechanistic Insights, Property Tuning Strategies, and Prospects toward Practical Applications / J. Xu et al // Adv. Mater. – 2025. – Vol. 37, № 45. – P. e12724. <https://doi.org/10.1002/adma.202512724>.
60. Effect of vacancies on the electrochemical behavior of Mo-based MXenes in aqueous supercapacitors / W. Zheng et al // J. Power Sources. – 2022. – Vol. 525. – P. 231064. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231064>.
61. Regulation mechanisms of single-atom doped Ti₂CO₂ MXene for CO₂ reduction: A DFT study / H. Xue et al // Electrochimica Acta. – 2025. – Vol. 540. – P. 147290. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.147290>.
62. A critical review of MXene-based composites in the adsorptive and photocatalysis of hexavalent chromium removal from industrial wastewater / N.S. Hassan et al // Environ. Res. – 2024. – Vol. 259. – P. 119584. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119584>.
63. Surface engineering of nitride-based MXenes through oxygen vacancies and single-atom catalysts for enhanced nitrate reduction / Y. Sun et al // Appl. Surf. Sci. – 2025. – Vol. 711. – P. 164025. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164025>.
64. Charge transfer and orbital reconstruction of non-noble transition metal single-atoms anchored on Ti₂CT_x-MXenes for highly selective CO₂ electrochemical reduction / N. Li et al // Chin. J. Catal. – 2022. – Vol. 43, No. 7. – P. 1906-1917. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)64018-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)64018-4).
65. Abouelanwar M.E. Magnetically modified amino MXene psyllium hydrogel nanobiosorbent for the simultaneous removal of hexavalent chromium and curcumin from wastewater / M.E. Abouelanwar, M.E. Mahmoud // Sci. Rep. – 2025. – Vol. 15, № 1. – P. 45663. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-32138-z>.
66. Cleaning the environment with MXenes / D. Bury et al // MRS Bull. – 2023. – Vol. 48, № 3. – P. 271-282. <https://doi.org/10.1557/s43577-023-00507-6>.
67. DFT practice in MXene-based materials for electrocatalysis and energy storage: From basics to applications / H. Zhu et al // Ceram. Int. – 2022. – Vol. 48, № 19. – P. 27217-27239. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.070>.
68. Efficient photocatalytic reduction of aqueous Cr (VI) by MXene-(Ti₃C₂, Mo₄/3C) and Ca₂Fe₂O₅-based nanocomposites / D.S. Vavilapalli et al // J. Environ. Chem. Eng. – 2025. – Vol. 13, № 3. – P. 116169. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116169>.
69. Photocatalysis over MXene-based hybrids: Synthesis, surface chemistry, and interfacial charge kinetics / C. Peng et al // APL Mater. – 2021. – Vol. 9, № 7. – P. 070703. <https://doi.org/10.1063/5.0055711>.
70. Bi vacancy simultaneous manipulation of bulk adsorption and carrier utilization to replenish the mechanism of Cr(VI) photoreduction at universal pH / Y. Li et al // Chem. Eng. J. – 2022. – Vol. 450. – P. 138106. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138106>.

71. Othman Z. A critical overview of MXenes adsorption behavior toward heavy metals / Z. Othman, H.R. Mackey, K.A. Mahmoud // *Chemosphere.* – 2022. – Vol. 295. – P. 133849. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133849>.
72. Water content modulation enables selective ion transport in 2D MXene membranes / Y. Zhu et al // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2025. – Vol. 122, № 29. – P. e2501017122. <https://doi.org/10.1073/pnas.2501017122>.
73. Effective ion sieving with Ti₃C₂T_x MXene membranes for production of drinking water from seawater / L. Ding et al // *Nat. Sustain.* – 2020. – Vol. 3, № 4. – P. 296-302. <https://doi.org/10.1038/s41893-020-0474-0>.
74. High adsorption capacity of heavy metals on two-dimensional MXenes: an ab initio study with molecular dynamics simulation / X. Guo et al // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 18, № 1. – P. 228-233. <https://doi.org/10.1039/C5CP06078H>.
75. Water treatment and environmental remediation applications of two-dimensional metal carbides (MXenes) / K. Rasool et al // *Mater. Today.* – 2019. – Vol. 30. – P. 80-102. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.05.017>.
76. Selective chromium removal and detoxification via capacitive deionization using nickel oxide-loaded oxidized MXene electrode: The critical role of Ti/Ni dual-redox centers / H. Chand et al // *Desalination.* – 2026. – Vol. 617. – P. 119430. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2025.119430>.
77. Delamination of multilayer Ti₃C₂T_x MXene alters its adsorption and reduction of heavy metals in water / Y. Zhang et al // *Environ. Pollut.* – 2023. – Vol. 330. – P. 121777. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121777>.
78. Efficient mercury removal from aqueous solutions using carboxylated Ti₃C₂T_x MXene / A.P. Isfahani et al // *J. Hazard. Mater.* – 2022. – Vol. 434. – P. 128780. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128780>.
79. Etching and Exfoliation Properties of Cr₂AlC into Cr₂CO₂ and the Electrocatalytic Performances of 2D Cr₂CO₂ MXene / Y. Cheng et al // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – Vol. 123, № 25. – P. 15629-15636. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03120>.
80. Novel magneto-electrocatalyst Cr₂CO₂-MXene for boosting nitrogen reduction to ammonia / N. Li et al // *Mater. Horiz.* – 2024. – Vol. 11, № 7. – P. 1769-1778. <https://doi.org/10.1039/D3MH01945D>.
81. High-Throughput Screening of Atomic Defects in MXenes for CO₂ Capture, Activation, and Dissociation / V. Parey et al // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2021. – Vol. 13, № 30. – P. 35585-35594. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c05742>.
82. Machine Learning and Theoretical Prediction of Highly Spin-Polarized Cr₂CO_x MXene with Enhanced Curie Temperature / J. Yang et al // *Adv. Funct. Mater.* – 2024. – Vol. 34, № 52. – P. 2411170. <https://doi.org/10.1002/adfm.202411170>.
83. MXenes à la Carte: Tailoring the Epitaxial Growth Alternating Nitrogen and Transition Metal Layers / J.D. Gouveia et al // *ACS Nano.* – 2022. – Vol. 16, № 8. – P. 12541-12552. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.2c04029>.
84. Molten Salt Electrosynthesis of Cr₂AlC-Derived Porous Carbon for Supercapacitors / Z. Pang et al // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 7, № 15. – P. 12938-12947. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01944>.
85. Lv X. Hydroxyl-Boosted Nitrogen Reduction Reaction: The Essential Role of Surface Hydrogen in Functionalized MXenes / X. Lv, L. Kou, T. Frauenheim // *Acs Appl. Mater. Interfaces.* – 2021. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c00871>.
86. Li M. Single metal atoms supported on N-doped 2D M₂C MXenes: an efficient electrocatalyst for overall water splitting / M. Li, Y. Cheng, Y. Li // *New J Chem.* – 2023. – Vol. 47, № 39. – P. 18285-18294. <https://doi.org/10.1039/D3NJ02915H>.
87. The performances and mechanisms for Cr(VI) and Cr(III) removal using TMAOH delaminated Ti₃C₂T_x suspension / L. Zhang et al // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2023. – Vol. 11, № 3. – P. 109878. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109878>.
88. MXene-based hybrid nanomaterials for sequestration of radionuclides and toxic ions // *Mxene-Based Hybrid Nano-Architectures for Environmental Remediation and Sensor Applications.* – Elsevier, 2024. – P. 55-73. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95515-7.00003-0>.
89. Advanced MXene-based materials for efficient extraction of uranium from seawater and wastewater / J. Zhu et al // *Sci. Total Environ.* – 2024. – Vol. 942. – P. 173755. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173755>.

90. Highly adherent Ti3C2Tx nanosheet-loaded amidoxime polyacrylonitrile composite membrane for uranium extraction / L. Xu et al // Sep. Purif. Technol. – 2024. – Vol. 331. – P. 125613. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125613>.

Алғыс білдіру: Бұл зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және Жоғары Білім Министрлігінің Ғылым Комитеті қаржыландырды (Грант № AP26101911).

Т. Мукатаева¹, А. Нуршәріп², А. Сатаева², Ж. Жандосов³, А. Байменов^{2*}

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
050040, Республика Казахстан, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71.

²Satbayev University, 050013, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22

³Институт проблем горения,

050012, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 172.

*e-mail: alzhan.baimenov@satbayev.university

ВАКАНСИОННАЯ ИНЖЕНЕРИЯ МХЕНЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ: МЕХАНИЗМ, СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

Загрязнение водных ресурсов тяжелыми металлами стало одной из самых актуальных проблем нашего времени, поэтому необходимо изобрести новые и эффективные материалы для удаления тяжелых металлов из воды. Хотя ученые считают двумерные карбиды и нитриды переходных металлов (MXenes) хорошими адсорбентами, в исходных образцах этих материалов часто обнаруживаются естественные структурные дефекты. Основными препятствиями на пути к раскрытию полного потенциала материала являются плотная упаковка нанолayers и отсутствие активных центров на поверхности. В этой статье мы рассмотрим роль и механизм инженерии вакансий в удалении тяжелых металлов с помощью металлических (VM), углеродно-азотных (VX) и поверхностных концевых вакансий (VTx). Путем целенаправленной модификации связей и электронной структуры атомов мы можем сделать так, чтобы вакансионные дефекты не только снижали адгезию слоев, но и действовали как активные термодинамические ловушки. Искусственные атомные дефекты приводят к перераспределению электронов в одном месте, и это явление значительно снижает энергию Гиббса связывания с тяжелыми металлами. Подобные искусственные дефекты активируют материал, увеличивая его адсорбционную способность в несколько раз (например, >400 мг/г для Pb^{2+}) и приводя к спонтанному восстановлению тяжелых металлов, таких как Cr^{6+} , в воде. В данной статье подробно рассматриваются новые технологии синтеза, позволяющие точно вводить структурные дефекты. В заключение предлагается стратегическое направление развития нового поколения материалов MXene для фильтров чистой воды, с учетом вопросов промышленного крупномасштабного производства и длительного хранения.

Ключевые слова: MXene, тяжелый металл, адсорбция, вакансионная инженерия, очистка воды.

T. Mukatayeva¹, A. Nursharip², A. Satayeva², Zh. Zhandosov³, A. Baimenov^{2*}

¹Al-Farabi Kazakh National University,

050040, Republic of Kazakhstan, Almaty city, al-Farabi ave., 71.

²Satbayev University, 050013, Republic of Kazakhstan, Almaty city, Satpayev st., 22

³Institute of Combustion Problems,

050012, Republic of Kazakhstan, Almaty city, Bogenbai Batyr st., 172.

*e-mail: alzhan.baimenov@satbayev.university

VACANCY ENGINEERING OF MXENES FOR THE REMEDIATION OF HEAVY METAL IONS IN WATER: MECHANISM, SYNTHESIS, AND APPLICATION

Heavy metal contamination of water resources has become one of the most pressing problems of our time, and therefore it is necessary to invent new and effective materials for the removal of heavy metals from water. Although scientists consider two-dimensional transition metal carbides and nitrides (MXenes) as good adsorbents, natural structural defects are often found in the initial samples of these materials. The main obstacles to unlocking the full potential of the material are the close stacking of nanosheets and the lack of active centers on the surface. In this article, we will explain the role and mechanism of vacancy engineering in the removal of heavy metals by metal (VM), carbon/nitrogen (VX), and surface terminal vacancies (VTx). By specifically modifying the bonding and electronic structure of atoms, we can make vacancy defects not only reduce the adhesion of layers, but also act as active thermodynamic traps. Artificial atomic defects lead to the

redistribution of electrons in a single location, and this phenomenon significantly reduces the Gibbs energy of binding to heavy metals. Such artificial defects activate the material, increasing its adsorption capacity several times (e.g., >400 mg/g for Pb^{2+}) and lead to the spontaneous reduction of heavy metals such as Cr^{6+} in water. In this article, we discuss in detail new synthesis technologies that precisely introduce structural defects. Finally, we propose a strategic direction for the development of a new generation of MXene materials for pure water filters, while addressing the issues of industrial large-scale production and long-term storage.

Key words: MXene, heavy metal, adsorption, vacancy engineering, water treatment.

Авторлар туралы мәліметтер

Альжан Жулдасович Байменов* – PhD, қауым. профессор, Сәтбаев Университеті, Инженерлік-бейінді зертханасының ғылыми қызметкері; e-mail: alzhan.baimenov@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6509-2087>.

Талшын Ғалымжанқызы Мұқатаева – Аль-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті; e-mail: mukatayeva.talshyn@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-2004-8602>.

Арманбек Нұршәріп – Сәтбаев Университеті, Инженерлік-бейінді зертханасының ғылыми қызметкері; e-mail: Nursharip.A@stud.satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-7941-7767>.

Алия Рифкатовна Сатаева – Биология ғылымдарының докторы, қауым. профессор, Сәтбаев Университеті, Инженерлік-бейінді зертханасының ғылыми қызметкері; e-mail: aliyasatayeva@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2632-2481>.

Жакпар Маратович Жандосов – Химия ғылымдарының кандидаты, Жану мәселелері институтының ғылыми қызметкері; e-mail: jandosovj@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3842-4397>.

Сведения об авторах

Альжан Жулдасович Байменов* – PhD, ассоц. профессор, научный сотрудник Лаборатории инженерного профиля, Satbayev University; e-mail: alzhan.baimenov@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6509-2087>.

Талшын Ғалымжановна Мукатаева – Казахский национальный университет имени аль-Фараби; e-mail: mukatayeva.talshyn@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-2004-8602>.

Арманбек Нуршарип – научный сотрудник Лаборатории инженерного профиля, Satbayev University; e-mail: Nursharip.A@stud.satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-7941-7767>.

Алия Рифкатовна Сатаева – доктор биологических наук, ассоц. профессор, научный сотрудник Лаборатории инженерного профиля, Satbayev University; e-mail: aliyasatayeva@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2632-2481>.

Жакпар Маратович Жандосов – кандидат химических наук, научный сотрудник Института проблем горения; e-mail: jandosovj@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3842-4397>.

Information about the authors

Alzhan Zhuldasovich Baimenov* – PhD, Associate Professor, Researcher at the Laboratory of Engineering Profile, Satbayev University; e-mail: alzhan.baimenov@satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6509-2087>.

Talshyn Galymzhankyzy Mukatayeva – Al-Farabi Kazakh National University; e-mail: mukatayeva.talshyn@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-2004-8602>.

Armanbek Nursharip – Researcher at the Laboratory of Engineering Profile, Satbayev University; e-mail: Nursharip.A@stud.satbayev.university. ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-7941-7767>.

Aliya Rifkatovna Satayeva – Doctor of Biological Sciences, Associate Professor, Researcher at the Laboratory of Engineering Profile, Satbayev University; e-mail: aliyasatayeva@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2632-2481>.

Zhakpar Maratovich Zhandosov – Candidate of Chemical Sciences, Researcher at the Institute of Combustion Problems; e-mail: jandosovj@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3842-4397>.

Редакцияға енуі 13.04.2026

Өңдеуден кейін түсуі 26.05.2026

Жариялауға қабылданды 28.05.2026