

Investigation of MXene's role in photocatalytic applications

Alireza Niknam^{1,2}, Ali Asghar Sabbagh Alvani^{2,*}, Reza Salimi²,
AmirAli Mostafavi Mousavi^{1,2}

1- Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

2- Color & Polymer Research Center, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

Nowadays, the use of photocatalysts is recognized as an efficient method for various photocatalytic applications such as photocatalytic water splitting, CO₂ reduction and water treatment. One of the major drawbacks of different photocatalysts is the high recombination rate of the generated electron-hole pairs. To overcome this limitation, the use of two-dimensional conductive materials, such as MXenes, has been proposed. MXenes are two-dimensional carbides, nitrides, or carbonitrides of transition metals. Their characteristics, including a large specific surface area, tunable surface groups, and significant conductivity, make them particularly appealing for various applications, especially in photocatalytic processes. Among the different MXene structures, Ti₃C₂ has been studied more extensively due to its unique electronic properties and the straightforward processes available for its modification. Ti₃C₂ facilitates the separation of electron-hole pairs produced by semiconductors and reduces their recombination in photocatalytic applications, leading to improved overall performance. This study provides a comprehensive understanding of the methods employed for the synthesis and modification of Ti₃C₂ and examines the performance of this material in enhancing the efficiency of photocatalytic systems.

Keywords

MXene, Ti₃C₂, Photocatalysis, Etching

Article history:

Received: 22-09-2024

Accepted: 20-10-2024

Corresponding author:

*sabbagh_alvani@aut.ac.ir

بررسی نقش مکسن‌ها در کاربردهای فوتوکاتالیستی

علیرضا نیکنام^۱، علی اصغر صباغ الوانی^{۲*}، رضا سلیمی^۲، امیرعلی مصطفوی موسوی^۲

۱- دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲- پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

امروزه بهره‌گیری از فوتوکاتالیست‌ها به‌عنوان یکی از روش‌های کارآمد جهت زدودن انواع آلودگی‌های محیط زیست (در آب و هوا و ...) شناخته می‌شوند. در این راستا، انواع نیمه‌رساناها به‌عنوان فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند، لیکن هرکدام علی‌رغم داشتن مزایای مختلف، محدودیت‌هایی نیز دارند. یکی از معایب عمده انواع فوتوکاتالیست‌ها، مقاومت انتقال بار آنها (نرخ بازترکیب بالای الکترون-حفره تولید شده) می‌باشد که برای غلبه بر این محدودیت، روش‌های مختلفی تاکنون پیشنهاد شده است که یکی از مهمترین آنها، بهره‌گیری از مواد دو بعدی با رسانایی بالا می‌باشد. اخیراً در بین انواع رساناهای دو بعدی، نانوساختارهای دو بعدی مکسن مورد توجه قرار گرفته‌اند. مکسن‌ها، مواد دو بعدی با لایه‌های اتمی کاربیدها، نیتريد‌ها یا کربنیتريد‌های فلزات واسطه هستند. ویژگی‌هایی چون سطح ویژه گسترده، گروه‌های سطحی تنظیم‌پذیر و رسانایی قابل توجه سبب شده است تا در کاربردهای مختلف بخصوص در حوزه کاربردهای فوتوکاتالیستی مورد توجه قرار گیرند. در بین انواع ساختارهای مکسن، Ti_3C_2 به دلیل ویژگی‌های الکترونیکی خاص و فرآیند ساده‌ای که برای اصلاح آن وجود دارد، بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته است. این ماده به تسریع جداسازی جفت الکترون-حفره‌های تولیدشده توسط نیمه‌رسانا و کاهش بازترکیب آنها در کاربردهای فوتوکاتالیستی کمک کرده که منجر به بهبود عملکرد نهایی آنها می‌شود. این مطالعه، درک جامعی از روش‌های به‌کار گرفته شده برای ساخت و اصلاح Ti_3C_2 ارائه داده و همچنین عملکرد این ماده را جهت ارتقای بازده سامانه‌های فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار می‌دهد.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳/۰۷/۰۱

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۳/۰۷/۲۹

مکسن، Ti_3C_2 ، فوتوکاتالیست، خوردگی

واژگان کلیدی

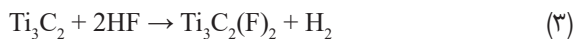
۱- مقدمه

محدودیت در منابع سوخت فسیلی و افزایش مصرف سوخت منجر به دو چالش مهم برای بشریت شده است: یکی تخریب محیط زیست و دیگری کمبود انرژی. راه حل این مشکلات در توسعه منابع انرژی پاک و پایدار نهفته است [۱، ۲]. فناوری فوتوکاتالیستی به دلیل ویژگی‌های پاک و نامحدودش در قرن بیستم توجه زیادی را به خود جلب کرده است. فوتوکاتالیست‌ها ظرفیت بسیار زیادی را در حوزه‌های مختلف مانند انرژی‌های تجدید پذیر و اصلاح مسائل زیست محیطی نشان داده اند [۳، ۵]. فوتوکاتالیست‌ها چهار عملکرد اصلی مرتبط با محیط زیست را انجام می‌دهند؛ یعنی تولید هیدروژن (H_2)، کاهش دی اکسید کربن (CO_2)، تثبیت نیتروژن و تخریب آلاینده‌ها [۶، ۱۰]. فرآیند تبدیل انرژی خورشیدی توسط فوتوکاتالیست‌ها شامل سه مرحله اصلی است: جذب نور، جداسازی و انتقال بار، و واکنش‌های سطحی. افزایش بازدهی هر کدام از این مراحل منجر به بهبود کارایی کلی فرآیند تبدیل انرژی می‌شوند. فوتوکاتالیست‌های سنتی مانند TiO_2 ، $g-C_3N_4$ و CdS (تیتانیوم دی اکسید، کربن نیتريد گرافیتی و کادیوم سولفید) به دلیل باز ترکیب سریع جفت الکترون-حفره، کارایی فوتوکاتالیستی پایینی از خود نشان می‌دهند. لیکن بهره‌گیری از سایر مواد بخصوص رسانا در کنار نیمه‌رساناهای فوتوکاتالیستی می‌تواند کارایی آنها را افزایش دهد [۱۱، ۱۲]. از زمان کشف گرافن در سال ۲۰۰۴، محققان در سراسر جهان به دلیل ساختار بسیار نازک و خواص الکترونیکی، نوری و مکانیکی قابل توجه آن‌ها مجذوب مواد دو بعدی شده‌اند [۱۳، ۱۴]. مواد دو بعدی تک عنصری متعددی مانند سیلیکون و فسفرین، سنتز شده و به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. علاوه بر این، مواد دو بعدی چند عنصری، مانند دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه (TMDs) سنتز شد و به طور کامل مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۵، ۱۷]. اخیراً ماده دو بعدی مکسن که یک دسته مهم از نانوساختارهای دو بعدی می‌باشد، به علت ویژگی‌های الکترونیکی و ساختاری منحصر به فرد توجه گروه‌های تحقیقاتی را به خود جلب کرده است. مکسن‌ها توانایی تنظیم گروه‌های انتهایی، حداکثر مدول یانگ، ویژگی‌های الکترونیکی و پهنای باند جذب قابل تنظیم دارند که کارایی آنها را افزایش می‌دهد [۱۸، ۱۹]. فرمول کلی ساختارهای مکسن $M_{n+1}X_nT_x$ است ($n=1-3$) که در این فرمول M نشان دهنده یک فلز واسطه (مانند Ta، Hf، Zr، Ti، ...) و، X نشان دهنده کربن و/یا نیتروژن است. T گروه‌های انتهایی سطح (مانند اکسیژن، هیدروکسیل، کلر یا فلوتور) است. در

مواردی که گروه‌های پایانی وجود ندارند، $M_{n+1}X_nT_x$ می‌تواند به صورت $M_{n+1}X_n$ ساده‌سازی شود. نمونه‌هایی از مکسن‌ها عبارتند از کربونیتراید تیتانیم (TiCN)، نیتريد تیتانیوم (Ti_4N_3)، کاربید وانادیوم (V_2C) و نیتريد مولیبدن (MoN). تا به امروز، بیش از ۷۰ مکس فاز شناسایی شده است که تعداد بالقوه مکسن‌ها می‌تواند بسیار بیشتر از آنچه که در حال حاضر شناخته شده است باشد [۲۰، ۲۱]. در سال ۲۰۱۲، تنها چهار مطالعه تحقیقاتی به مکسن اختصاص یافت که دو مورد از آنها به طور خاص بر روی مکسن Ti_3C_2 تمرکز داشتند. با این حال، همانطور که علاقه به این ماده دو بعدی جدید به طور تصاعدی افزایش یافته است، تعداد مطالعات تحقیقاتی در مورد مکسن و به خصوص مکسن Ti_3C_2 به طور قابل توجهی روند صعودی داشته است. تا سال ۲۰۲۰، تعداد کل مطالعات تحقیقاتی روی مکسن به ۱۳۱۳ رسید که ۸۲۸ مورد از آنها به طور خاص بر روی مکسن Ti_3C_2 متمرکز شدند [۲۲]. به طور معمول، ساخت مکسن Ti_3C_2 شامل فرآیندی است که در آن لایه‌های Al مکس فازهای Ti_3AlC_2 به طور انتخابی با استفاده از خوردنده مناسب از ساختار حذف می‌شوند. این اتفاق بدلیل این است که پیوندهای Ti-C در ساختار قوی‌تر از پیوندهای Ti-Al هستند. در نتیجه، پیوندهای Ti-Al، چه در شرایط خلاء، گرما، یا با استفاده از فلزات مذاب خاص، مستعد شکستن هستند. این خوردنده انتخابی منجر به حذف لایه‌های Al از مکس فاز اصلی Ti_3AlC_2 می‌شود. ساختار مکسن Ti_3C_2 شامل سه لایه اتم Ti و دو لایه اتم C است که به صورت یک در میان روی هم قرار گرفته‌اند. پیوند بین لایه‌ای از طریق پیوندهای Ti-C تسهیل می‌شود که دارای ویژگی ترکیبی از برهمکنش‌های کووالانسی، فلزی و یونی است. مزایای مکسن Ti_3C_2 ، مانند توانایی تنظیم گروه‌های پایانی، حداکثر مدول یانگ، سهولت روش‌های ساخت و ویژگی‌های الکترونیکی و پهنای باند قابل تنظیم، تمایل به ترکیب آن با مواد مختلف را بسیار افزایش می‌دهد [۲۳، ۲۵]. هدف از ادغام ماده مکسن با دیگر مواد فوتوکاتالیستی افزایش عملکرد این مواد در کاربردهای مختلف از جمله فوتوکاتالیز، تبدیل و ذخیره انرژی، کاربردهای پزشکی و دستگاه‌های الکترونیکی است. بنابراین با توجه به اهمیت فزاینده پرداختن به بحران انرژی و پیگیری منابع انرژی تجدیدپذیر و پاک و همچنین کارآمد بودن ماده مکسن در حوزه‌ی فوتوکاتالیست‌ها، در این پژوهش ابتدا به شرح مختصر روش‌های سنتز ساختارهای مکسن پرداخته میشود و سپس نقش این ترکیبات در حوزه فوتوکاتالیست‌ها با تکیه بر مقالات اخیر بررسی می‌گردد [۲۶، ۲۸].

۲- روش‌های سنتز مکسن Ti_3C_2

استفاده از روش‌های سنتز بالا به پایین، منجر به حذف موفقیت‌آمیز عنصر Al از مکس فاز Ti_3AlC_2 و تشکیل مکسن Ti_3C_2 می‌شود. در اینجا، روش از بالا به پایین به فرآیندی اشاره دارد که در آن یک ماده یا پودر حجیم کاهش می‌یابد، کوچک‌تر می‌شود یا بخشی از ساختار توده‌ای حذف می‌شود و ذرات میکرو تا نانو باقی می‌ماند. چند نمونه از مسیرهای بالا به پایین شامل صیقل دادن^۱ و خوردگی^۲ است. برای تولید مکسن‌ها، اغلب از روش‌های خوردگی شیمیایی استفاده می‌شود. اولین مکسن Ti_3C_2 با حذف Al توسط اسید HF تولید شد و از آن زمان، روش‌های سنتز با استفاده از HF یا تشکیل HF از محلول‌های فلوراید، برای تولید مکسن‌ها اهمیت دارند. سطوح مکسن‌ها شامل عناصر O، F، OH هستند که به ترکیب و شرایط سنتز وابسته‌اند و اثرات مهمی روی خواص الکترونیکی، جذب نور و واکنش‌پذیری شیمیایی آنها دارند. در بین روش‌های سنتز توصیف شده تا به امروز، بیش‌تر از خوردن شیمیایی از بالا به پایین یا حکاکی شیمیایی مرطوب برای تولید مکسن‌ها استفاده می‌شود. سنتز از بالا به پایین مکسن با خوردگی پیش‌ساز لایه‌ای مکس فاز آغاز می‌شود (شکل ۱) [۲۸]. اولین مکسن، کاربید تیتانیوم (Ti_3C_2)، از طریق حذف Al از Ti_3AlC_2 با استفاده از اسید هیدروفلوئوریک^۳ (HF) تولید شد که این فرایند به صورت معادلات ۱-۳ خلاصه می‌شود [۲۹].



از آن زمان، مسیرهای سنتز از بالا به پایین با استفاده از HF، یا تشکیل HF درجا با استفاده از محلول‌های فلوراید، برای تولید بسیاری از مکسن‌ها از پیش‌سازهای لایه‌ای ضروری بوده است [۳۰]. در حال حاضر، بیشتر روش‌های سنتز از بالا به پایین برای مکسن به دلیل انتخاب‌پذیری برای خوردگی عنصر مکس فاز مانند (Al, Ga, Sb, ...)، همچنان به خوردن‌های مبتنی بر فلوراید متکی هستند. با این حال، گزارش‌هایی از روش‌های سنتز جایگزین با استفاده از نمک‌های مذاب، محلول‌های قلیایی، و یا اصلاح ساختار به روش

هیدروترمال، گسترش مسیرهای سنتز و همچنین خواص حاصل شده، وجود دارد.

طبق مطالعات صورت گرفته مشخص شد که فلئور (F)، هیدروکسیل (OH) و اکسیژن (O) گروه‌های سطحی هستند که روی هر سطح مکسن مشاهده می‌شوند و غلظت هر یک به روش سنتز وابسته است [۲۹، ۳۱]. سطوحی که در نتیجه خوردگی عناصر موجود در مکس فاز ایجاد می‌شوند، از نظر تئوری برای تعیین بسیاری از خواص مواد، مانند ساختار نوار الکترونیکی، جذب نوری و واکنش‌پذیری شیمیایی پیش‌بینی شده‌اند [۳۲، ۳۵]. تا به امروز، حدود ۲۲ نوع مکسن مختلف سنتز شده و ده‌ها مورد پیش‌بینی شده است، که این ترکیبات را به یکی از خانواده‌های مواد دو بعدی که به سرعت در حال تکامل هستند، تبدیل می‌کند [۳، ۳۶]. این پژوهش، روش‌های سنتز فعلی برای ایجاد مکسن‌ها از پیش‌سازهای لایه‌ای حاوی Al را خلاصه می‌کند، که میتوان آنها را به سه دسته طبقه بندی کرد (i) خوردن‌های برپایه HF^4 ، (ii) خوردن‌های تشکیل دهنده HF^5 ، (iii) آماده‌سازی قلیایی و/یا هیدروترمال^۶ [۲۸].

۲-۱- خوردن‌های برپایه HF

قرار دادن یک پیش ماده لایه‌ای به عنوان مثال (Ti_3AlC_2) در برابر محلول‌های غلیظ HF آبی (۵۰ درصد وزنی) اولین رویکردی بود که برای تضعیف پیوندهای فلزی M-A و همچنین حفظ استحکام پیوندهای M-X، منجر به حذف لایه A (اغلب Al) از سیستم‌های مختلف $M_{n+1}AX_n$ مورد توجه قرار گرفت [۲۹]. در طی این واکنش، لایه‌های آلومینیومی از بین لایه‌های Ti_3C_2 جدا می‌شوند و در نتیجه پیوند فلزی بین Ti و Al از بین می‌رود [۳۷]. زمان قرار گرفتن در معرض HF به طور معمول از چند ساعت تا چند روز و دمای خوردن از دمای اتاق ($\sim 22^\circ C$) تا دماهای بالاتر، مانند ($\sim 50^\circ C$) متفاوت است [۲۰]. به عنوان مثال، همانطور که در شکل (۲) نشان داده شده است حذف Al از Ti_3AlC_2 با استفاده از HF کمتر از ۲ ساعت زمان نیاز دارد [۳۸]. علاوه بر زمان خوردگی، غلظت خوردن و دما، نوع پیش سازهای لایه‌ای و ترکیب آن‌ها تأثیر بسزایی در خوردگی لایه A دارد. بنابراین، مسیر سنتز برای حذف Al ممکن است متفاوت باشد. به طور کلی، در فرآیند خوردگی، لایه‌های نازک‌تر ($n=1$) نسبت به نمونه‌های ضخیم‌تر ($n=2, 3$) می‌توانند زمان کمتری در معرض HF قرار گیرند.

4- HF Etchants

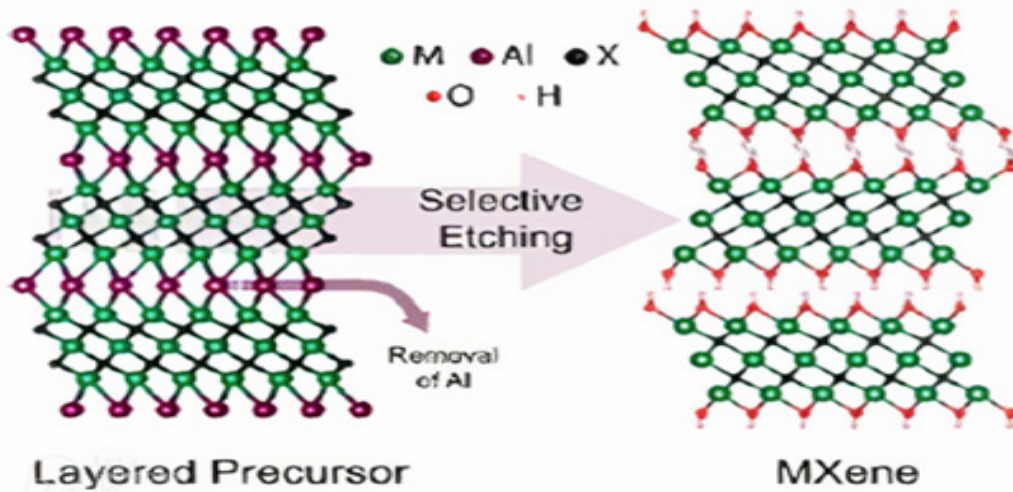
5- HF-Forming Etchants

6- Alkaline and/or Hydrothermal Treatment

1- Polishing

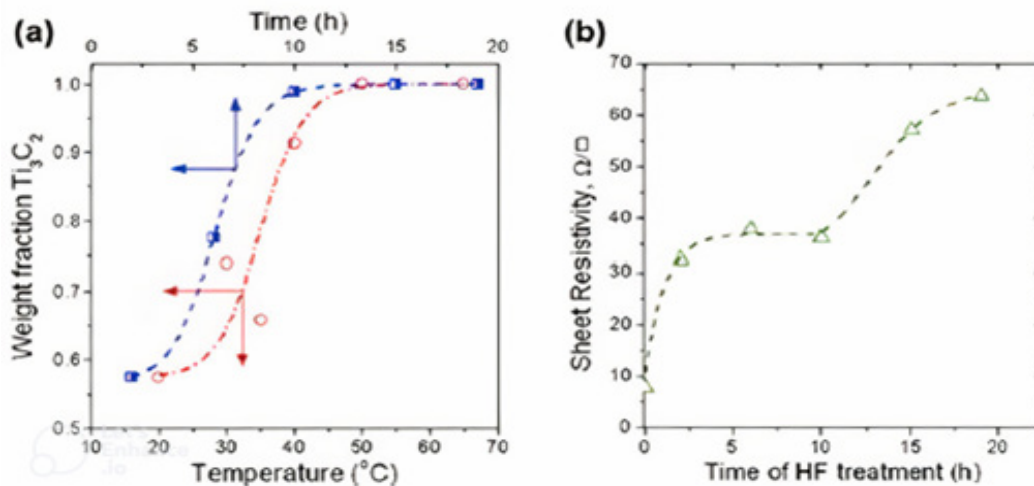
2- Etching

3- Hydrofluoric acid (HF)



شکل ۱. شماتیک خوردندگی یک پیش ساز لایه‌ای M_3AlX_2 را نشان می‌دهد (M نشان دهنده فلز واسطه Ti, Mo, Cr, Nb, V و غیره است و X نشان دهنده C و N است) تا مکسن M_3X_2 را تولید کند. برای سادگی، گروه پایانی (-OH) در اینجا نشان داده شده است. با این حال، گروه‌های پایانی (-OH), (-O), (-F) می‌توانند روی سطح وجود داشته باشند و مقدار آن بستگی به مسیر سنتز بالا به پایین دارد. پس از آن، خوردندگی را می‌توان به سایر ساختارهای پیش ساز لایه‌ای، از جمله M_2AlX و M_4AlX_3 گسترش داد [۲۸].

Figure 1. Schematic showing the selective etching of a M_3AlX_2 layered precursor (M represents early transition metal, Ti, Mo, Cr, Nb, V, etc., and X represents C and/or N) to yield M_3X_2 MXene. For simplicity, the -OH termination is shown here; however -O, -OH, and -F terminations can be present on the surface and the quantity is dependent on which top-down synthesis route is used. Subsequently, selective etching can be extended to other layered precursor structures, including M_2AlX and M_4AlX_3 [28].



شکل ۲. اثر شرایط سنتز: (الف) اثر دما (محور x پایین) و زمان (محور y بالا) قرار گرفتن در معرض Ti_3AlC_2 بر کسر وزنی Ti_3C_2 حاصل و (ب) مقاومت صفحات Ti_3C_2 سنتز شده در دمای اتاق و زمان‌های مختلف قرار گرفتن در معرض ۵۰ درصد وزنی هیدروژن فلوراید [۳۸].

Figure 2. Effect of synthesis conditions. (a) Effect of temperature (bottom x-axis) and time (top y-axis) of exposure of Ti_3AlC_2 on the weight fraction of the resulting Ti_3C_2 and (b) the sheet resistivity of Ti_3C_2 pellets synthesized at room temperature and various exposure times in 50 wt% HF [38].

شده. HF را می‌توان از طریق هیدرولیز نمک‌های فلوراید یا از طریق واکنش نمک فلوراید با اسید تشکیل داد، و هر دو مسیر برای آماده سازی خوردندهای HF برای خوردندگی پیش‌سازهای مکس

۲-۲- خوردندهای تشکیل دهنده HF

به دلیل خطرناک بودن و مضر بودن HF برای محیط زیست، جایگزین‌هایی برای کاهش مقدار HF و ایمن‌تر کردن واکنش یافت

Ti_3C_2 تشکیل شد [۴۳]. با این حال، این تکنیک همچنان بر قرار گرفتن در معرض HF و TMAOH تکیه دارد و نشان داده نشده است که مستقیماً Al را از Ti_3AlC_2 حذف کند. قابل توجه است که اگر آماده سازی‌های قلیایی موفق به حذف Al از Ti_3AlC_2 شوند، به جای تولید Ti_3C_2 به تنهایی، لایه‌های اکسید/هیدروکسید آلومینیوم روی سطح تشکیل می‌شود و نیاز به یک مرحله اضافی برای تمیز کردن سطح و حذف این ترکیبات دارد [۴۳]. یکی از اولین گزارش‌های سنتز با عملیات هیدروترمال، از مخلوط Ti_3AlC_2 و آمونیوم بی فلوراید (NH_4HF) در اتوکلاو در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد که به مدت ۲۴ ساعت گرم می‌شد، استفاده کرد [۴۴]. از طریق ترکیب آماده سازی‌های قلیایی و هیدروترمال، خورنده‌های بدون فلوراید، مانند استفاده از هیدروکسید سدیم (NaOH) و به دنبال آن آماده سازی هیدروترمال اسید سولفوریک (H_2SO_4) پیشنهاد شده‌اند. در این مورد، لایه‌های Al تنها از سطح بیرونی Ti_3AlC_2 برداشته شدند که منجر به خوردگی ناقص^۲ شد [۴۵]. اخیراً، گزارش شده است که Ti_3C_2 از طریق عملیات هیدروترمال با بکارگیری Ti_3AlC_2 در NaOH غلیظ، که در آن ماده به دست آمده عاری از گروه‌های پایانی فلوئور است، سنتز می‌شود [۴۶]. در این آماده‌سازی از محلول‌های غلیظ NaOH تحت دما و فشار بالا استفاده شد تا حذف لایه‌های Al از Ti_3AlC_2 سریعتر صورت بگیرد. به همین جهت از طریق اکسیداسیون Al به اکسید/هیدروکسیدهای آلومینیوم و سپس انحلال ترکیبات آلومینیوم در محلول قلیایی منجر به سنتز Ti_3C_2 با گروه‌های پایانی (-OH) و (-O) شد [۴۶]. به طور خلاصه، خواص مواد و کاربردهای امیدوارکننده به شدت به روش سنتز، ریخت شناسی^۳، ساختار، ترکیب مکسن، همچنین کمیت و نوع گروه‌های پایانی سطح بستگی دارد. تحقیقات آینده ممکن است شامل اثر پیش‌ساز بر روی خواص، سنتز مکسن‌های بدون پایانه با سطوح بکر، تولید و مشخصه‌یابی بیشتر مکسن‌های کربنیتريد و نیتريد، و بهینه‌سازی مسیرهای سنتز از بالا به پایین باشد. پیشرفت‌های حاصل شده در حوزه مواد مکسن با خواص قابل کنترل، از طریق بهینه‌سازی روش‌های سنتز از بالا به پایین در طول ۸ سال گذشته محقق شده است. با این حال، پیشرفت و توسعه این خانواده بزرگ از مواد دو بعدی اجتناب ناپذیر است.

۳- عملکرد مکسن‌ها در سامانه‌های فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی در نیمه‌رساناها به علت باز ترکیب حامل‌های بار نمی‌تواند به صورت صد درصدی بازدهی داشته باشد.

2- Incomplete Etching

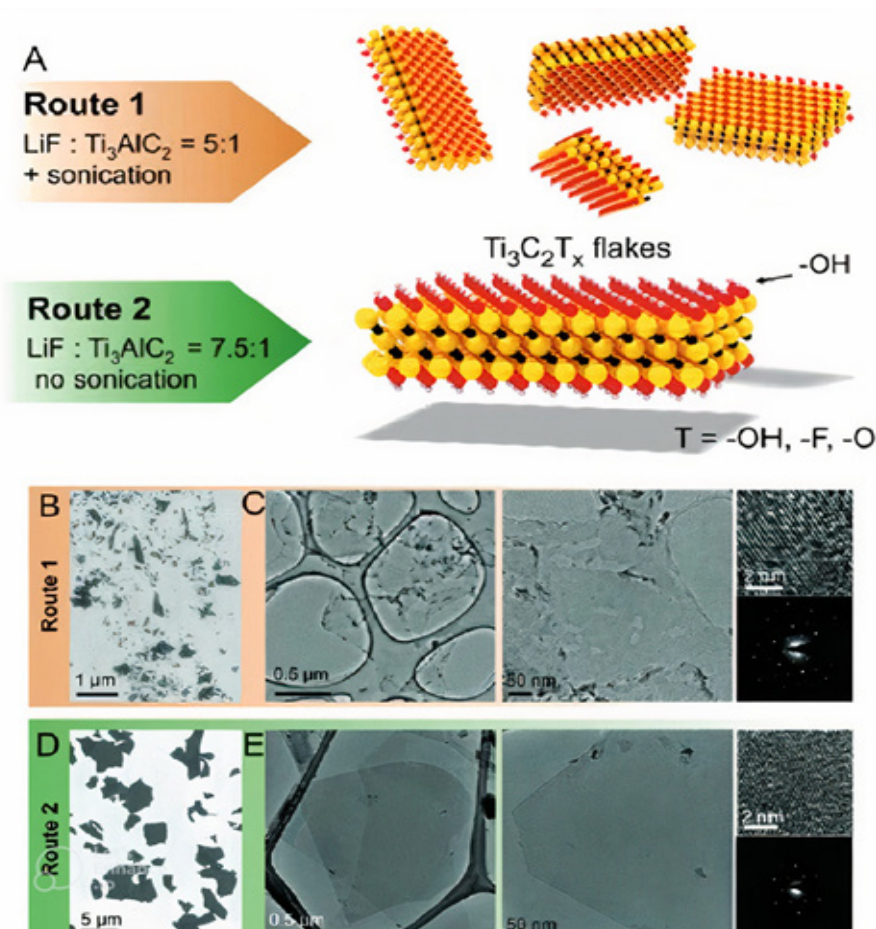
3- morphology

فاز استفاده شده است. سدیم فلوراید (NaF)، پتاسیم بی فلوراید (HF_2K) و آمونیوم بی فلوراید ($NH_4 HF_2$) در سنتز Ti_3C_2 از طریق حذف Al از Ti_3AlC_2 استفاده شد [۳۹]. همچنین، واکنش نمک‌های فلوراید مانند لیتیوم فلوراید (LiF) با اسیدی مانند اسید هیدروکلریک (HCl)، برای سنتز Ti_3C_2 و Mo_2C استفاده شده است [۴۰، ۴۱]. هنگام واکنش LiF با HCl، نمک فلوراید باید به عنوان محدود کننده عمل کند [۳۶]. در مقایسه با استفاده تنها از HF به عنوان ماده خورنده، مکسن سنتز شده با خورنده‌های تشکیل دهنده HF، فاصله بین لایه‌های بزرگ‌تری را نشان می‌دهد که ناشی از درهم آمیزی کاتیون‌های فلوراید یا نمک‌های بی فلوراید مورد استفاده برای تهیه خورنده‌ها است. در مسیرهای خورنده LiF/HCl، مقدار یا غلظت HF و LiCl تولید شده و همچنین HCl اضافی باقیمانده به مولاریته هر دو واکنش دهنده بستگی دارد [۳۶، ۴۰]. در سال ۲۰۱۴، گیدیو و همکاران نشان دادند که خورنده‌های HF با استفاده از LiF/HCl منجر به تولید مکسن Ti_3C_2 می‌شوند که دلیل آن وجود یون (Li^+) در محلول خورنده است. به دلیل امواج فراصوت^۱، اندازه جانبی تکه‌های حاصل در مقیاس نانو و در اندازه‌های چند صد نانومتر بود [۴۰]. از آنجایی که اندازه جانبی مواد لایه برداری شده به اندازه دانه اولیه مکس فاز اصلی (معمولاً ۱۰-۱۵ میکرومتر) بستگی دارد، تولید و جداسازی یک لایه با ابعاد نانومتری باعث مطالعه خواص مکسن‌های تک لایه می‌شود. این امر از طریق تغییر غلظت کاتیون‌های مبادله شده انجام شد، زیرا فرآیند درون‌یابی در روش LiF/HCl به غلظت (H^+) مبادله شده با (Li^+) بستگی دارد [۳۶، ۴۲]. بنابراین، به جای استفاده از ۵ مولار LiF در ۶ مولار HCl به ازای هر مول Ti_3AlC_2 ، روش بهبود یافته از ۱۲ مولار LiF در ۹ مولار HCl استفاده کرد. مواد تولید شده دارای افزایش اندازه جانبی (۴-۵ میکرومتر) بودند و لایه لایه شدن بدون نیاز به امواج فراصوت به دست آمد (شکل ۳) [۳۶].

۲-۳ آماده‌سازی قلیایی و/یا هیدروترمال

خورنده‌های قلیایی در اصلاح Ti_3AlC_2 یا سایر پیش سازهای لایه‌ای به دلیل توانایی اتصال قوی قلیایی با Al موثر هستند. در برخی موارد، دما یا فشارهای بالاتری برای حذف Al در محیط قلیایی ضروری است که عملیات هیدروترمال استفاده می‌شود. با ترکیب پودرهای Ti_3AlC_2 در محلول HF با غلظت کم (۱۰-۲۰ درصد وزنی) به مدت ۳۰ دقیقه و سپس غوطه‌ور شدن در محلول هیدروکسید تترامتیل‌آمونیم (TMAOH)،

1- Ultrasonic waves



شکل ۳. سنتز و مشخصات میکروسکوپی لایه‌های Ti_3C_2 تولید شده توسط مسیرهای مختلف. (الف) خلاصه مسیرهای ۱ و ۲ و ساختارهای شماتیک Ti_3C_2 که در آن تفاوت‌ها در نسبت LiF به Ti_3AlC_2 ذکر شده است. (ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و (ج) میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از تکه‌های Ti_3C_2 تولید شده با استفاده از مسیر ۱. (د) تصاویر SEM و (ه) تصاویر TEM از تکه‌های Ti_3C_2 که با استفاده از مسیر ۲ سنتز شده‌اند. صفحه‌های کوچک در (ج) و (ه) تصاویر HRTEM و الگوهای SAED کریستال‌های تک لایه ۲ بعدی Ti_3C_2 را نشان می‌دهد [۴۲].

Figure 3. Synthesis and microscopy characterization of Ti_3C_2 flakes produced by different selective etching routes. (a) Summary of Routes 1 and 2 and schematic structures of Ti_3C_2 where differences in the LiF to Ti_3AlC_2 ratio are noted. (b) Scanning electron microscopy (SEM) and (c) transmission electron microscopy (TEM) images of Ti_3C_2 flakes produced using Route 1. (d) SEM and (e) TEM images of Ti_3C_2 flakes synthesized using Route 2. Small panels in (c) and (e) show HRTEM images and SAED patterns of monolayer 2D crystals of Ti_3C_2 . (Adapted with permission from reference [42]).

عملکرد سیستم‌های فوتوکاتالیستی ایفا می‌کنند. نیمه‌رساناها دارای نوارهای هدایت و ظرفیت هستند که به میزان شکاف انرژی آنها از یکدیگر فاصله دارند. واکنش‌های فوتوکاتالیستی با جذب نور با فوتون‌های با انرژی بالا یا معادل شکاف انرژی آنها آغاز می‌شود [۲۸]. جذب فوتون‌ها در فوتوکاتالیست منجر به انتقال الکترونی و تشکیل جفت‌های الکترون-حفره می‌شود. سپس الکترون‌ها به نوار هدایت منتقل شده و در واکنش‌های احیا شرکت تن می‌کنند، در حالی که حفره‌ها^۱ در نوار ظرفیت باقی می‌مانند و در واکنش‌های اکسیداسیون نقش دارند. در صورتی که مکان‌های فعال^۲ یا مراکز

1- hole
2- Active site

برای کاهش این بازترکیب، راه‌حل‌های متعددی وجود دارد که به منظور جداسازی بهتر جفت‌های الکترون-حفره از یکدیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند. این راه‌حل‌ها شامل استفاده از کاتالیست کمکی، تغییر در ریزساختار، اتصالات همگن و ناهمگن، تلقیح اتم‌های همگن و طراحی مولکولی می‌شوند. در این مورد، به‌کارگیری کاتالیست کمکی به‌عنوان یک روش مؤثر برای افزایش عملکرد فوتوکاتالیست‌های نیمه‌رسانا به‌شمار می‌رود. این روش نه تنها باعث جداسازی بهتر حامل‌های بار می‌شود، بلکه تعداد مکان‌های فعال برای واکنش‌های سطحی و توان جذب نور را نیز افزایش دهد. از اینرو، کاتالیست‌های کمکی نقش حیاتی در بهبود

نانولوله‌های کربنی دوپ شده^۴ یک بعدی (NCNT) ترکیب کردند. این ترکیب با استفاده از کاتالیزور CoNi برای رشد NCNT روی سطح لایه‌های مکسن انجام شد. نتیجه این فرآیند، کامپوزیت MXene-CoNi@NCNT بود که تصاویر TEM آن در شکل (۵) مشاهده میشود. در این فرآیند NCNT ها با نانوالیازهای CoNi در اطراف تکه‌های مکسن تنیده شد به صورتی که قطر آنها ۱۰ تا ۴۰ نانومتر بود و لایه‌های کربنی نیز به عنوان پوشش محافظتی بر نانوالیاز CoNi بوجود آمد. در تصویر برداری TEM، CoNi ها در نقاط روشن متمرکز شده‌اند و Ti در انتهای توزیع قرار دارد.

۳-۱-۲- پیش ماده نیمه‌رسانا^۵

وجود اتم‌های فلزی واسطه بر روی سطح مکسن‌ها امکان استفاده از آن‌ها به عنوان پیش‌ماده نیمه‌رسانا را افزایش می‌دهد. در طی این فرآیند، مکسن‌ها باعث تشکیل اکسید و اکسید فلزی مورد نظر می‌شوند. به تازگی و با توجه به اهمیت این حوزه، اکسیداسیون سطحی مکسن‌ها به منظور ساخت کامپوزیت‌های نیمه‌رسانا-مکسن برای کاربردهای فوتوکاتالیستی، مورد بررسی قرار گرفته است. این روش، افزایش قابلیت نیمه‌رسانایی و بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی ماده مکسن را فراهم می‌کند (شکل ۶). با ساخت کامپوزیت نیمه‌رسانا-مکسن، اتم‌های فلزی می‌توانند به عنوان فعال‌کننده‌های نوری و الکترونیکی عمل کنند. به علاوه، اکسیداسیون سطحی مکسن‌ها می‌تواند منجر به تشکیل ساختارهای جدید و مشتقات با خواص نیمه‌رسانا باشد. این کامپوزیت‌های نیمه‌رسانا-مکسن قابل استفاده در زمینه‌های مختلف از جمله تجزیه آلاینده‌های آبی، تصفیه هوا، سنتز مواد شیمیایی و تولید انرژی به عنوان مواد کاتالیستی پیشرو می‌باشند. به طور خلاصه، استفاده از اتم‌های فلزی واسطه بر روی سطح مکسن‌ها در ساخت کامپوزیت‌های نیمه‌رسانا-مکسن، بهبود قابل توجهی در عملکرد فوتوکاتالیستی و افزایش تنوع کاربردها را به همراه دارد [۴۹].

از این رو در سال ۲۰۲۳ جانهو کای و همکاران، با بهره‌گیری از کاربرد مکسن‌ها در ساخت پیش ماده نیمه رسانا توانستند مکسن Ti_3C_2 را از مکس فاز Ti_3AlC_2 سنتز کرده و طی یک فرآیند هیدروترمال نیمه رسانای TiO_2 را در سطح مکسن پدید آورند و در ادامه با دوپ کردن آن توسط ذرات Ni خواص فوتوکاتالیستی آنرا بهبود بخشند که در نهایت کامپوزیت $Ni-TiO_2/Ti_3C_2$ را با موفقیت تهیه کردند. به همین جهت ساختار کریستالی نمونه‌های

واکنشی مناسب در سطح فوتوکاتالیست وجود نداشته باشند، الکترون‌ها و حفره‌ها به سرعت در داخل نیمه‌رسانا بازترکیب می‌شوند. این بازترکیب در داخل فوتوکاتالیست به سرعت انجام می‌شود، بنابراین کاتالیست کمکی با جذب سریع حامل‌های بار منجر به جداسازی موثر و انتقال بهتر بارها می‌شود [۴۷].

۳-۱-۱- نقش مکسن‌ها در ساخت فوتوکاتالیست‌های بر

پایه مکسن

۳-۱-۱-۱- بستر رشد^۱

تهیه مکسن‌ها به روش حذف انتخابی لایه A ($M_{n+1}AX_n$) از ساختار مکس فاز، اصلی‌ترین روش مورد استفاده است. در این روش، سطح مکسن با گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل، اکسیژن و فلوئور پوشیده می‌شود، که باعث افزایش فرآیندپذیری شیمیایی آنها می‌شود. با ترکیب مکسن‌ها با پیش‌ماده‌های نیمه‌رسانا، ترکیب حاصل تحت فرآیند شیمی تر قرار می‌گیرد تا کامپوزیت‌های برپایه مکسن شکل بگیرند. در این فرآیند، سطح مکسن‌ها دارای بار منفی است که باعث جذب کاتیون‌های فلزی به صورت الکترواستاتیک و تشکیل نیمه‌رساناهای مورد نظر بر روی سطح مکسن می‌شود. این عملکرد مکسن‌ها، با تنظیم رشد نیمه‌رساناها و افزایش برهم‌کنش‌های بین سطحی بین مکسن‌ها و نیمه‌رساناها، انتقال و جدایش حامل‌های بار را در کامپوزیت سرعت بخشیده و عملکرد فوتوکاتالیستی آنها را بهبود می‌بخشد. به همین دلیل، مکسن‌ها می‌توانند به عنوان بستر رشد مناسبی برای نیمه‌رساناهای فوتوکاتالیستی عمل کنند. به عنوان مثال، پوشش دادن سطح مکسن با گروه‌های هیدروکسیل، خواص هیدروفیلیک^۳ را به ماده اضافه کرده و در نتیجه، تسریع در فرایندهای جذب و انتقال مولکول‌ها را فراهم می‌کند. در نتیجه، آلودگی کمتری بر روی سطح مکسن تشکیل می‌شود و عملکرد نیمه‌رساناهای فوتوکاتالیستی بهبود می‌یابد. به طور خلاصه، همانطور که در شکل (۴) نشان داده شده، استفاده از مکسن‌ها به عنوان بستر رشد برای نیمه‌رساناهای فوتوکاتالیستی از طریق تهیه کامپوزیت‌های برپایه مکسن، می‌تواند بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی و افزایش فرآیندپذیری شیمیایی را فراهم کند. همچنین، با پوشش دادن سطح مکسن با گروه‌های عاملی، ویژگی‌های مورد نیاز برای کاربردهای خاص می‌تواند به ماده افزوده شود و کارایی آن را ارتقا دهد [۴۷].

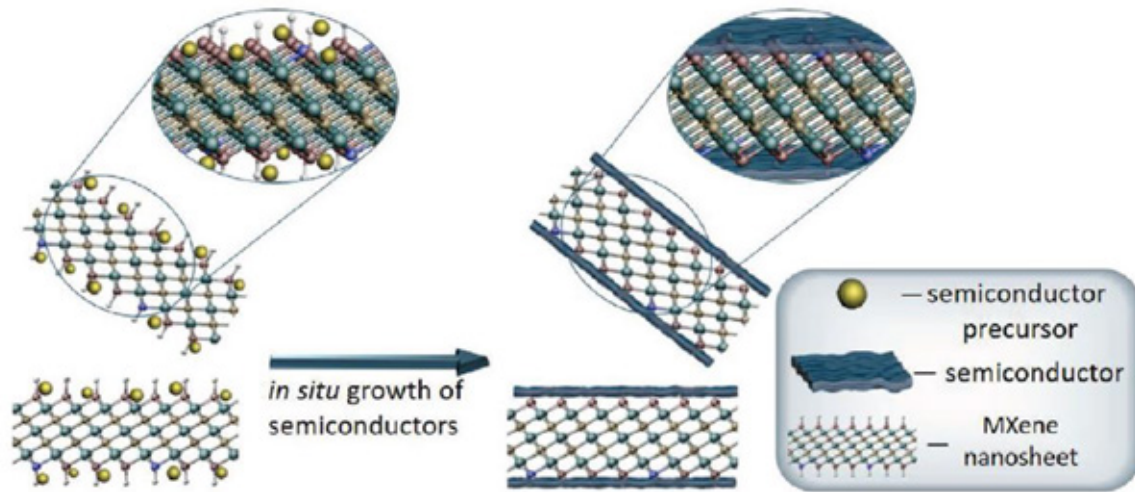
به عنوان مثال در سال ۲۰۲۲ جینبو چنگ و همکاران [۴۸]، نانوالیازهای دو بعدی مکسن و بدون بعد CoNi را با استفاده از

4- Doped

5- Semiconductor precursor

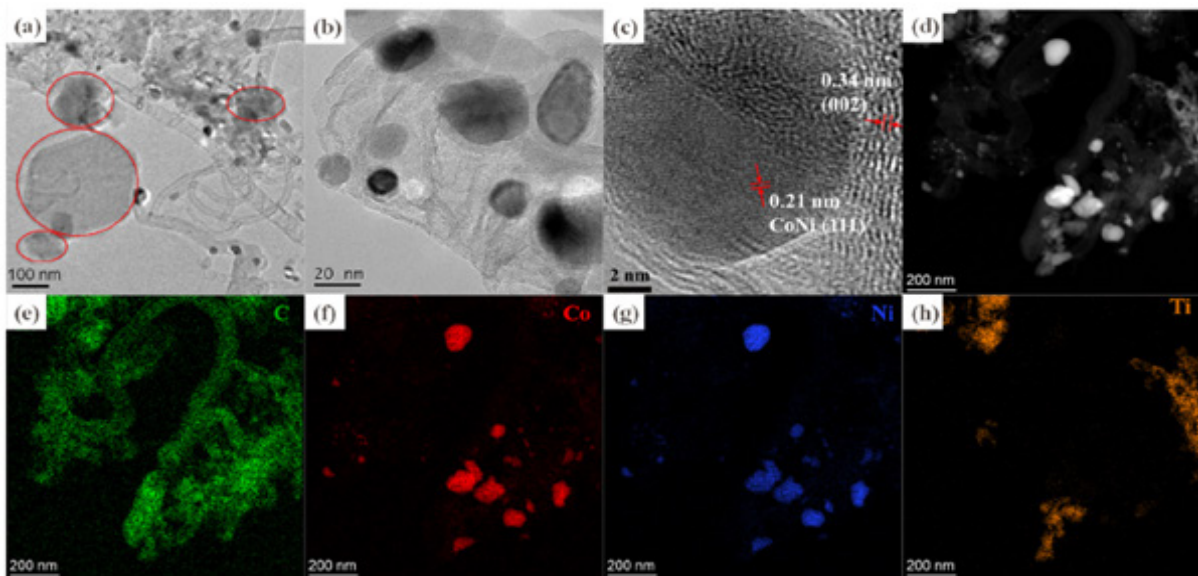
1- Growing platform

3- Hydrophilic



شکل ۴. شماتیک عملکرد مکسین‌ها به عنوان بستر رشد نیمه‌رسانا [۴۷].

Figure 4. Schematic performance of MXene's as a substrate for the growth of semiconductors [47].

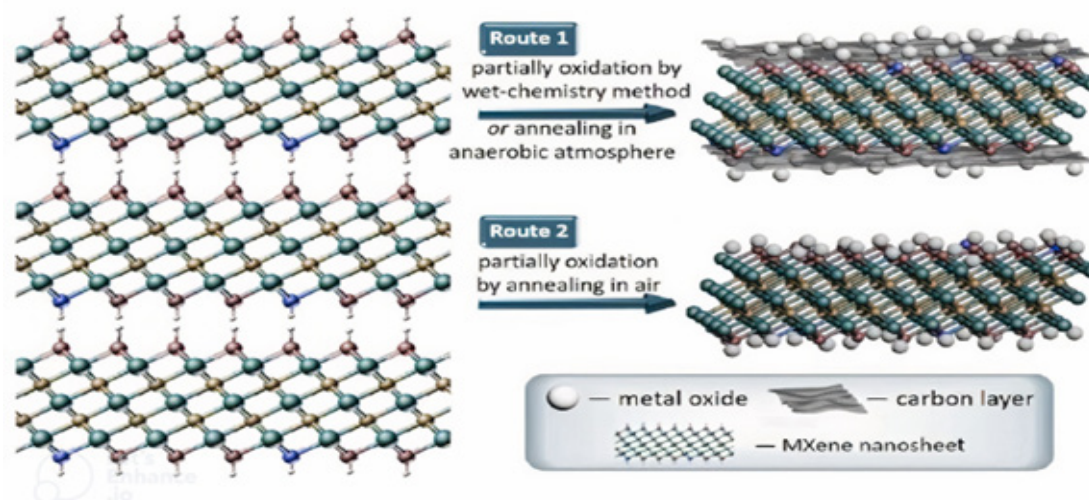


شکل ۵. (الف، ب) تصاویر TEM، (ج) تصویر TEM با وضوح بالا، (د) تصاویر نقشه برداری TEM برای کامپوزیت MXene-CoNi@NCNT-۸۰۰ [۴۸].

Figure 5. (a, b) TEM images, (c) high-resolution TEM image, and (d-h) TEM mapping images for MXene-CoNi@NCNT-800 composite[48].

نشان‌دهنده این است که TiO_2 در فاز آاناتاز قرار دارد. الگوی XRD، TiO_2/Ti_3C_2 مشخصه TiO_2 و Ti_3C_2 را نشان می‌دهد، که موفقیت‌آمیز بودن تهیه کامپوزیت‌های TiO_2/Ti_3C_2 را بیشتر نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۷(b) نشان داده شده است، موقعیت پیک (۱۰۱) TiO_2 در طیف $Ni-TiO_2/Ti_3C_2$ به سمت زاویه 2θ کوچکتر جابجا شده است، که نشان‌دهنده موفقیت در آرایش ساختار با نیکل است. پس از آرایش نیکل به TiO_2/Ti_3C_2 ، پیک

مختلف آماده‌شده با استفاده از پراش اشعه ایکس مورد تحلیل قرار گرفتند. الگوهای XRD کاتالیزورها در شکل ۷(a) نشان داده شده است، که برای Ti_3C_2 پیک‌های مربوط به صفحات کریستالی (002) ، (006) ، (008) ، (0010) ، (0012) و (110) را نشان می‌دهد، که با مقادیر گزارش شده پیک‌های مشخصه TiO_2 خالص که در زوایای $25/45^\circ$ ، $37/80^\circ$ ، $48/08^\circ$ ، $53/95^\circ$ ، $55/11^\circ$ ، $62/70^\circ$ و $75/06^\circ$ قرار دارند، به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴) و (۲۱۵) فاز آاناتاز می‌باشند؛



شکل ۶. عملکرد شماتیک مکسن‌ها به عنوان پیشماده در تهیه نیمه‌رساناها [۴۷].

Figure 6. Schematic performance of MXenes as precursors in the preparation of semiconductors [47].

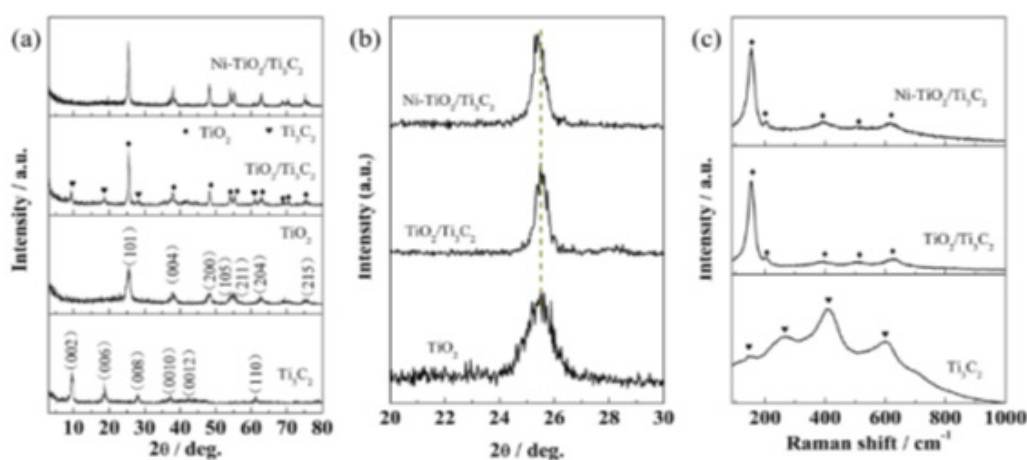
برای به دست آوردن هرچه بیشتر الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده در اثر نور است [۵۱]. در کامپوزیت مبتنی بر Ti_3C_2 ، Ti_3C_2 نه تنها می‌تواند جذب نور را برای جسم سیاه خود افزایش دهد، بلکه جداسازی بار را نیز تسریع می‌بخشد. هنگامی که تابش نور در کامپوزیت مبتنی بر Ti_3C_2 رخ می‌دهد، الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده در اثر نور به ترتیب در نوار هدایت (CB) و نوار ظرفیت (VB) کاتالیزور برانگیخته می‌شوند [۵۲]. به عنوان مثال شکل (۸) شماتیک مکانیسم فوتوکاتالیستی سیستم‌های مبتنی بر Ti_3C_2Tx را نشان می‌دهد که تفاوت‌های ظرفیت بین Ti_3C_2 و ترکیب دیگری از سیستم فوتوکاتالیز منجر به مهاجرت بیشتر الکترون‌ها و حفره‌ها می‌شود، در نتیجه جداسازی الکترون‌ها و حفره‌ها را افزایش می‌دهد و از ترکیب مجدد آنها جلوگیری می‌کند [۵۳]. در بیشتر

XRD TiO_2 نسبت به TiO_2/Ti_3C_2 تقویت شده است که به دلیل اکسید شدن بخشی از Ti_3C_2 به TiO_2 می‌باشد. طیف‌های رامان نمونه‌ها در شکل ۷ (c) نشان داده شده است که پیک‌های رامان برای TiO_2 آناتاز در 148 cm^{-1} ، 200 cm^{-1} ، 391 cm^{-1} و 505 cm^{-1} وجود دارند و هیچ پیکی در رامان برای NiO در طیف $Ni-TiO_2/Ti_3C_2$ مشاهده نمی‌شود [۵۰].

۲-۳ نقش مکسن در افزایش فعالیت نوری نیمه‌رساناها به عنوان فوتوکاتالیست

۱-۲-۳ مخزن الکترون

مکانیسم فوتوکاتالیستی سیستم‌های مبتنی بر Ti_3C_2 برای واکنش‌های فوتوکاتالیستی، مهم‌ترین نکته افزایش برداشت نور



شکل ۷. (الف و ب) طیف پراش اشعه ایکس (ج) طیف رامان TiO_2 ، TiO_2/Ti_3C_2 و $Ni-TiO_2/Ti_3C_2$ [۵۰].

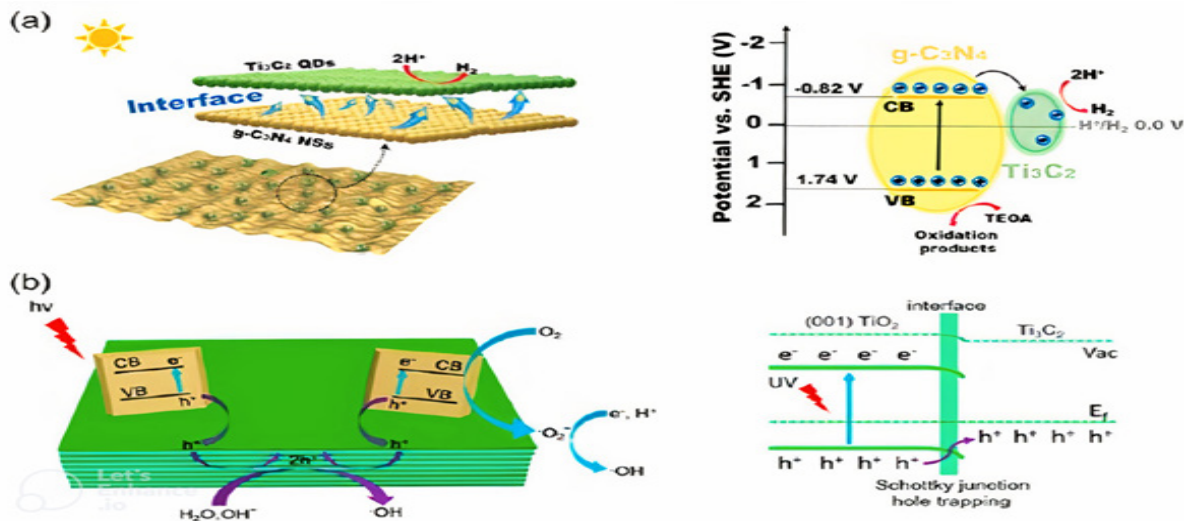
Figure 7. (a, b) XRD and (c) Raman spectra of the TiO_2 ، TiO_2/Ti_3C_2 ، and $Ni-TiO_2/Ti_3C_2$ [50].

1- Electron reservoir

فتوکاتالیستی $g-C_3N_4$ (کربن نیتريد گرافیتی) به جهت تولید هیدروژن این ماده را با مکسن Ti_3C_2 QDs ادغام کنند و کامپوزیت $g-C_3N_4/Ti_3C_2$ را تهیه کنند. طبق این پژوهش مشخص شد که افزودن Ti_3C_2 به کامپوزیت $g-C_3N_4@Ti_3C_2$ QDs بر جداسازی حامل‌های حاصل از برانگیختگی نوری تأثیر می‌گذارد. این تأثیر با استفاده از طیف‌سنجی فلورسانس پایدار (PL) و زمان تفکیک‌شده مشخص شده است (شکل ۹). همانطور که در شکل ۹ (a) نشان داده شده است، $g-C_3N_4$ NSs دارای شدت PL بالایی هستند، که دلیل آن بازترکیب سریع حامل‌های بار می‌باشد. با بارگذاری نانوذرات کوانتومی Ti_3C_2 ، طیف PL پایدار کاهش میابد (شکل 4a). این بیانگر آن است که بازترکیب حامل‌های بار در $g-C_3N_4$ (کربن نیتريد گرافیتی) کاهش یافته است. این امر به دلیل آن است که نانوذرات کوانتومی فلزی Ti_3C_2 به عنوان پذیرنده الکترون، می‌توانند الکترون‌ها را به دام ببندازند. با افزودن نانوذرات کوانتومی Ti_3C_2 ، افزایش در عمر حامل‌های بار مشاهده می‌شود (شکل 4b). عمر متوسط شدت حامل‌های بار در $g-C_3N_4$ NSs، $9/6841$ میکرو ثانیه است، که کمتر از کامپوزیت‌های $g-C_3N_4@Ti_3C_2$ QDs ($10/1242$ میکرو ثانیه) می‌باشد. این نشان می‌دهد که کامپوزیت‌های $g-C_3N_4@Ti_3C_2$ QDs دارای افزایش طول عمر حامل‌های بار و بهبود کارایی جداسازی حامل‌ها هستند.

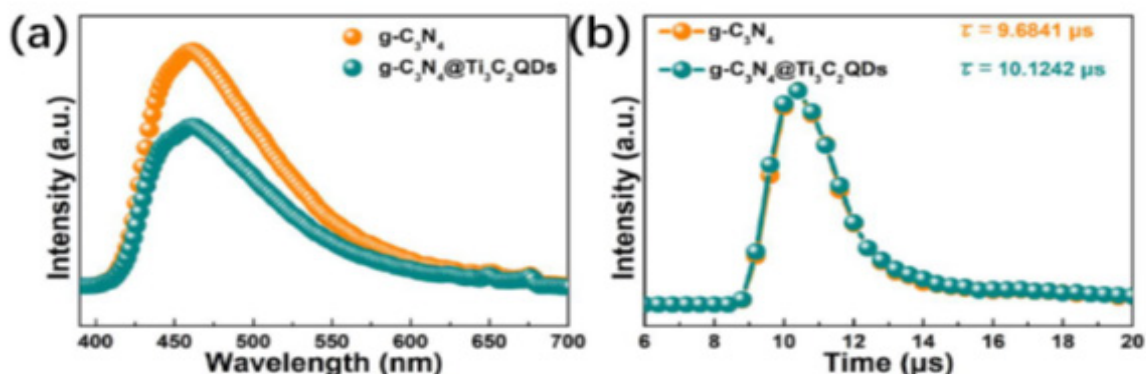
موارد، عملکرد Ti_3C_2 نسبت به سایر مواد بالاتر است؛ بنابراین، الکترون‌ها تمایل دارند تا زمانی که انرژی‌های فرمی^۱ آن‌ها در یک راستا قرار گیرند، از ماده با عملکرد پایین‌تر به Ti_3C_2 مهاجرت کنند. علاوه بر این رسانایی الکتریکی بالا و ساختار الکترونی مناسب مکسن‌ها منجر به توانایی بالای آن‌ها در ذخیره و انتقال الکترون‌های تولیدشده از نیمه‌رسانا می‌گردد و بدین طریق جدایش حامل‌های بار و فعالیت نوری کامپوزیت‌های برپایه مکسن افزایش می‌یابد. در این مورد، Ti_3C_2 سیستم فتوکاتالیست به عنوان یک مخزن الکترونی مسئول واکنش احیاء عمل می‌کند، در حالی که مواد دیگر ممکن است مسئول بخش اکسیداسیون باشند؛ به عنوان مثال، زمانی که به کامپوزیت $g-C_3N_4@Ti_3C_2$ (کربن نیتريد گرافیتی / مکسن) نور می‌تابد، الکترون‌ها و حفره‌ها در $g-C_3N_4$ (کربن نیتريد گرافیتی) تولید می‌شوند، و الکترون‌های تولید شده در اثر نور به سرعت به Ti_3C_2 مهاجرت می‌کنند و از این رو در واکنش تکامل هیدروژن شرکت می‌کنند. رسانایی الکتریکی بالا و ساختار الکترونی مناسب مکسن‌ها منجر به توانایی بالای آن‌ها در ذخیره و انتقال الکترون‌های تولیدشده از نیمه‌رسانا می‌گردد و بدین طریق جدایش حامل‌های بار و فعالیت نوری کامپوزیت‌های برپایه مکسن افزایش می‌یابد [۵۴].

در راستای بهره‌گیری از نقش مکسن‌ها به عنوان مخزن الکترون، در سال ۲۰۱۹ لی و همکاران [۵۳] توانستند برای تقویت کاربرد



شکل ۸. شماتیک مکانیسم‌های فتوکاتالیستی سیستم‌های مبتنی بر Ti_3C_2Tx . (الف) شماتیک مکانیسم فتوکاتالیستی QD های $g-C_3N_4/Ti_3C_2$ را نشان می‌دهد، جایی که Ti_3C_2 به عنوان یک مخزن الکترونی در واکنش عمل می‌کند. (ب) شماتیک مکانیسم فتوکاتالیستی کمپلکس $TiO_2/Ti_3C_2 (001)$ را نشان می‌دهد، جایی که Ti_3C_2 به عنوان دهنده الکترون در واکنش اکسیداسیون عمل می‌کند [۵۳، ۵۴].

Figure 8. Schematics showing the photocatalytic mechanism of Ti_3C_2Tx based systems. (a) Schematic shows the photocatalytic mechanism of the $g-C_3N_4/Ti_3C_2$ QDs, where the Ti_3C_2 acts as an electron reservoir in charge of the reduction reaction. (b) Schematic shows the photocatalytic mechanism of the $(001) TiO_2/Ti_3C_2$ complex, where the Ti_3C_2 acts as an electron donor in charge of the oxidation reaction [53, 54].



شکل ۹. (الف) طیف فوتولومینسانس (PL)، (ب) طیف سنجی فلورسانس با زمان تفکیک شده [۵۳].

Figure 9. (a) Steady photoluminescence (PL) and (b) time-resolved fluorescence decay [53].

تشکیل می دهد. هنگامی که تابع کار مکسن کمتر از تابع کار نیمه رسانا است، گرادیان انرژی ظرفیت ایجاد شده، به مهاجرت حفره ها از نیمه رسانا به مکسن کمک می کند. حفره های نوار ظرفیت نیمه رسانا به دلیل تفاوت در ظرفیت های الکترواستاتیک آنها به ماده مکسن جذب می شوند. همانطور که حفره ها به مکسن مهاجرت می کنند، یون ها یا الکترون هایی با بار منفی را در نیمه رسانا باقی می گذارند. این جریان از حفره ها منجر به انتقال بار مثبت خالص در سطح مشترک می شود. مهاجرت حفره ها تا رسیدن به تعادل ادامه می یابد، جایی که اختلاف انرژی ظرفیت بین دو ماده، نیروهای جاذبه و دافعه را متعادل می کند. این امر باعث میشود مجدداً مکسن به عنوان یک تله حفره با تابع کار پایین در سامانه ایفا نقش کند که در نتیجه منجر به بهبود ویژگی الکترونی فوتوکاتالیست خواهد شد [۵۵]. همانطور که در شکل (۱۱) نشان داده شده است در سال ۲۰۲۱، راشد و همکاران [۵۶]، با سنتز ساختارهای ناهمگون^۳ $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ موفق شدند عملکرد تخریب نوری متیلن بلو و همچنین فعالیت ضد باکتریایی فوق العاده ای را در مقایسه با NiFe_2O_4 و MXene به صورت فردی نشان دهند. همانطور که در شکل (۱۲) نشان داده شده است و با استناد بر گزارش پژوهش انجام شده، عملکرد کلی کامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{MXene}$ ، ۴ برابر بهتر از MXene و ۶/۱ برابر بهتر از NiFe_2O_4 به صورت خالص بود.

۳-۲-۳- مکان های فعال^۴

سطح مواد مکسن معمولاً با گروه های عملکردی مختلفی مانند هیدروکسیل (-OH)، اکسیژن (-O) یا فلئوئور (-F) خاتمه می یابد که به اتم های فلزی متصل هستند. این اتم های فلزی قابل دسترس و گروه های عاملی سطح نقش مهمی در واکنش های کاتالیزوری دارند. جالب توجه است که فرآیند خوردگی برای حذف

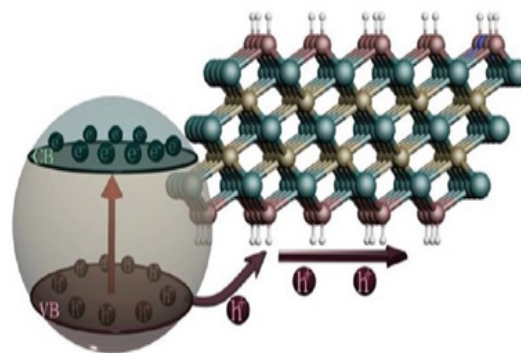
۳-۲-۲- گیرنده حفره^۱

محاسبات تئوری نشان میدهد که ساختار الکترونی مکسن ها تحت تاثیر گروه های عاملی سطحی قرار دارد. زمانی که سطح این مکسن با گروه های فلئوئور پوشیده میشود، یک جدایی واضح بین نوار هدایت و نوار ظرفیت مشاهده میگردد که منجر به ویژگی های نیمه رسانایی برای این ماده میشود. این بدان معنی است که ساختار نوار انرژی مکسن ها با تغییر گروه های عاملی سطحی تغییر میکند که این تغییر در نقش مکسن در پذیرش حامل های بار در نیمه رساناها تاثیرگذار است. بنابراین ممکن است که در یک کامپوزیت، مکسن به عنوان انتقال دهنده الکترون عمل نکند. این پدیده زمانی رخ میدهد که تابع کار^۲ مکسن کمتر از تابع کار نیمه رسانای مورد نظر باشد و این امر موجب جریان بین سطحی حفره ها از نیمه رسانا به مکسن میشود. هنگامی که عملکرد تابع کار ماده مکسن کمتر از عملکرد تابع کار نیمه رسانا مورد نظر باشد، شرایط مطلوبی برای جریان سطحی حامل های بار (حفره ها) از نیمه رسانا به مکسن ایجاد می کند. حال، وقتی تابع کار ماده مکسن کمتر از نیمه رسانا است، به این معنی است که انرژی لازم برای حذف یک الکترون از سطح مکسن در مقایسه با انرژی لازم برای حذف یک الکترون از سطح نیمه رسانا کمتر است. این اختلاف انرژی منجر به گرادیان انرژی ظرفیت یا تفاوت در ظرفیت الکترواستاتیک بین دو ماده میشود. حفره، در یک نیمه رسانا به جای خالی الکترون در باند ظرفیت اشاره دارد. هنگامی که یک حفره ایجاد می شود، میتواند از طریق ماده حرکت کند، گویی یک ذره با بار مثبت است. حفره ها می توانند از طریق شبکه کریستالی یک نیمه رسانا با پذیرش الکترون از اتم های همسایه مهاجرت کنند (شکل ۱۰). این حرکت حفره ها جریان حامل های بار مثبت را

3- Heterostructures
4- Active site

1- Hole acceptor
2- Work function

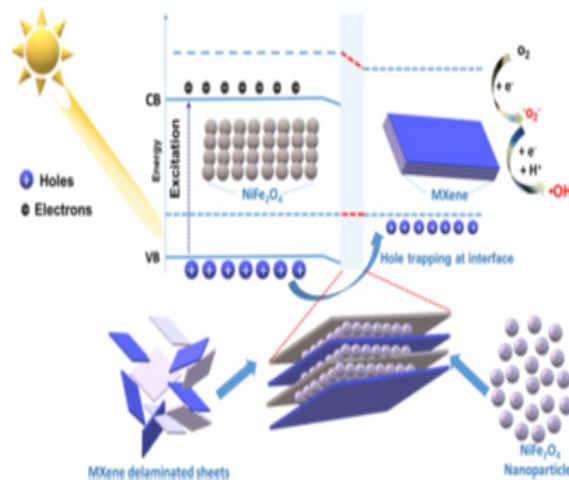
تولید گاز هیدروژن (H_2) و گاز اکسیژن (O_2) از طریق فرآیندهای الکتروشیمیایی، سطح مکسن می‌تواند مکان‌های فعالی برای جذب و فعال‌سازی مولکول‌های آب ایجاد کند. از طرفی مکسن‌ها می‌توانند به عنوان فوتوکاتالیست برای شروع و تسریع واکنش‌های شیمیایی تحت تابش نور استفاده شوند. اتم‌های فلزی و گروه‌های عملکردی سطحی موجود در مکسن می‌توانند انرژی نور را جذب کرده و فرآیندهای انتقال الکترون را ارتقا دهند. زمانی که مکسن فوتون‌هایی با طول موج‌های خاص را جذب می‌کند، جفت الکترون-حفره تولید می‌کند. الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده در اثر نور می‌توانند به سطح مکسن مهاجرت کرده و با گونه‌های جذب شده واکنش دهند تا تبدیل‌های شیمیایی مورد نظر را تسهیل کنند. به عنوان مثال، فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر مکسن را می‌توان برای اصلاح محیطی، مانند تخریب آلاینده‌های آلی در آب یا تبدیل گازهای مضر به مواد با سمیت کمتر، به کار برد. مکان‌های سطحی روی مواد مکسن می‌توانند با آلاینده‌های هدف تعامل داشته باشند و به واکنش‌های فوتوکاتالیستی اجازه فعالیت بیشتری دهند. به طور خلاصه، وجود اتم‌های فلزی و گروه‌های عاملی سطحی در دسترس بر روی مواد مکسن، استفاده از آنها را به عنوان مکان‌های فعال برای واکنش‌ها در کاربردهای الکتروشیمیایی و فوتوکاتالیستی ممکن می‌سازد. این پدیده فعالیت کاتالیزوری را افزایش می‌دهد، انتقال بار را تسهیل می‌کند و تبدیل‌های شیمیایی مورد نظر را ارتقا می‌دهد [۶۱]. به عنوان مثال در سال ۲۰۲۳ کای و همکاران [۵۰] کامپوزیت مکسن دو بعدی Ti_3C_2 / TiO_2 (Ni-TiO₂/Ti₃C₂) را سنتز کردند. در این فوتوکاتالیست، نانوذرات TiO_2 (NPs) روی سطح مکسن توزیع می‌شوند و فاصله بین لایه‌های Ti_3C_2 پس از دوپ شدن^۲ گسترش می‌یابد که باعث افزایش سطح ویژه کامپوزیت می‌شود. تراکم ذرات TiO_2 به دلیل ساختار لایه‌ای ویژه Ti_3C_2 کاهش می‌یابد، که باعث می‌شود TiO_2 /Ti₃C₂ دارای مکان‌های فعال‌تر در مقایسه با TiO_2 باشد. همانطور که در شکل (۱۳) نشان داده شده است، گروه‌های جذب‌شده سطحی روی کاتالیزورها با طیف‌سنجی FTIR مشخص شدند (۱۳ الف)، دو قله در 3431 cm^{-1} و 1632 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاشات کششی O-H Ti_3C_2 و TiO_2 نسبت داد، که نشان می‌دهد همه نمونه‌ها دارای گروه‌های پایانی (-OH) هستند. طیف PL برای مشخص کردن خواص بازترکیبی جفت الکترون-حفره تولید شده در کاتالیزورها ثبت شد. نمودارهای PL کاتالیزورها در شکل (۱۳ ب) نشان داده شده است که با استفاده از طول موج تحریک ۳۵۰ نانومتر ثبت شده است. در میان سه کاتالیزور، TiO_2



شکل ۱۰. عملکرد شماتیک مکسن‌ها در نقش گیرنده حفره [۴۷].

Figure 10. MXene's schematic function as hole acceptor [47].

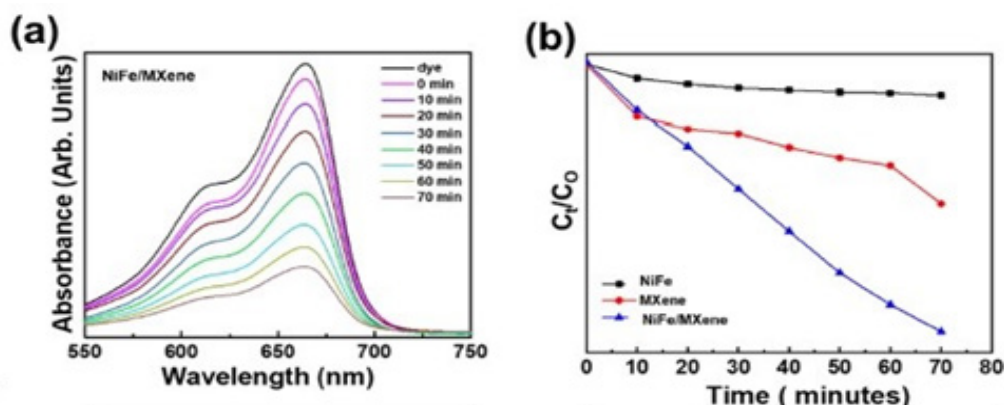
لایه‌های Al از ماده مکس فاز گاهی اوقات اتم‌های فلزات واسطه را از بین می‌برد و جاهای خالی را که بسیار واکنش پذیر هستند، به جای می‌گذارد. این مکان‌های ناقص بسیار واکنش پذیر هستند تا از طریق هیدرولیز یا جدا کردن اکسیژن، خوشه‌های اکسیدی را تشکیل دهند. در نتیجه، ترکیب فلزات واسطه مکسن یعنی



شکل ۱۱. تصویری از مکانیسم پیشنهادی برای تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ MB با استفاده از MXene/NiFe₂O₄ به عنوان فوتوکاتالیست [۵۶].

Figure 11. Illustration of the proposed mechanism for photocatalytic degradation MB dye using MXene/NiFe₂O₄ as photocatalyst [56].

Ti ، V و Nb ، می‌توانند به مواد منبع برای تشکیل درجا^۱ اکسیدهای فلزات واسطه تبدیل شوند. اتم‌های فلزی و گروه‌های عاملی در سطح مکسن می‌توانند فرآیندهای انتقال بار را تسهیل کرده و سینتیک واکنش را اصلاح کنند که باعث میشود سطح مکسن به عنوان یک کاتالیزور برای افزایش کارایی واکنش‌های الکتروشیمیایی عمل کند [۵۷، ۶۰]. به عنوان مثال، در واکنش‌های شکافت آب برای



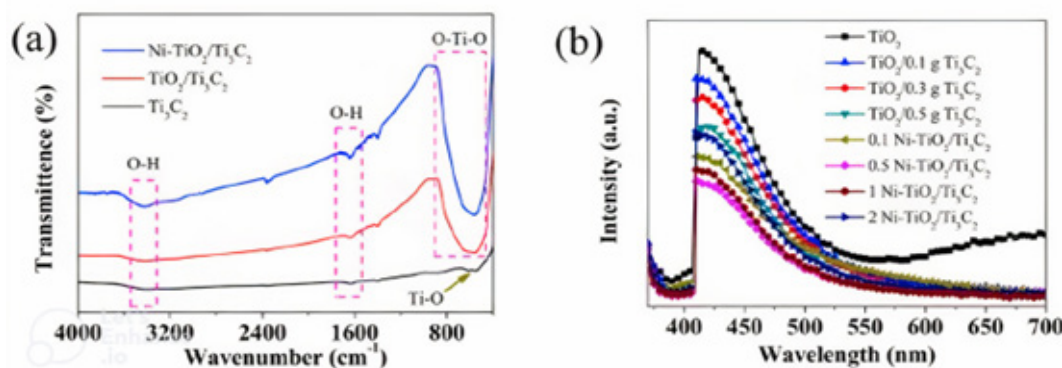
شکل ۱۲. عملکرد تخریب نوری مواد (الف) طیف تخریب نوری ناهمسانخارهای NiFe/MXene (ب) مقایسه سرعت تخریب مواد سنتز شده مواد [۵۶].
Figure 12. Photodegradation performance of materials (a) Photodegradation spectra of NiFe/MXene heterostructures (b) Comparison of degradation rate of as-synthesized materials [56].

انفعالات، جذب یون‌ها را بر روی سطح مکسن تسهیل می‌کند. وجود گروه‌های عاملی با بار منفی، مانند (-OH)، (-O)، می‌تواند یون‌های دارای بار مثبت را از طریق برهمکنش‌های الکترواستاتیک جذب و متصل کند. از سوی دیگر، پایانه‌های فلئوئر (-F) می‌توانند آب‌گریزی سطح مکسن را افزایش داده و آن را قادر به جذب ترکیبات آلی یا یون‌های غیرقطبی کنند [۶۲]. ساختار لایه‌ای مواد مکسن نیز به خواص جاذب آنها کمک می‌کند. فضاهای بین لایه‌ای مکسن می‌توانند یون‌ها یا مولکول‌ها را در خود جای دهند و امکان جذب کارآمد آنها را فراهم کنند. علاوه بر این، برای افزایش قابلیت جذب ورق‌های مکسن لایه لایه شده، میتوان آنها را با معرفی گروه‌های عاملی خاص یا تنظیم چگالی بار سطحی، اصلاح کرد. به طور کلی، ویژگی‌های سطحی مواد مکسن، از جمله گروه‌های عاملی، سطح و ساختار لایه‌ای، آنها را قادر می‌سازد تا به طور موثر یون‌ها را از محلول‌ها جذب کنند. این موضوع باعث می‌شود مکسن‌ها مواد امیدوارکننده‌ای برای کاربردهای مختلف، مانند تصفیه آب، جداسازی یون‌ها و اصلاح

و $\text{Ni-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ به ترتیب بیشترین و کمترین شدت پیک را دارند، که نشان می‌دهد Ti_3C_2 از باز ترکیب جفت الکترون-حفره جلوگیری می‌کند. نتایج فوق نشان می‌دهد که $\text{Ni-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ دارای خواص جداسازی جفت الکترون-حفره بهتری است.

۳-۲-۴- جاذب^۱

مکسن‌ها به دلیل خواص سطحی منحصر به فرد و برهمکنش با یون‌ها، ظرفیت بالایی به عنوان جاذب نشان داده‌اند. سطح مواد مکسن که از کاربیدها، نیتريد‌ها یا کربنیتريد‌های فلزات واسطه تشکیل شده است، دارای گروه‌های عاملی مختلفی مانند هیدروکسیل (-OH)، اکسیژن (-O) و فلئوئر (-F) است. این گروه‌های عاملی نقش مهمی در فرآیند جذب دارند. سطح مکسن‌ها فعالیت بالایی را نشان می‌دهد که تعداد زیادی مکان فعال برای جذب یون فراهم می‌کند. گروه‌های عاملی روی سطح می‌توانند برهمکنش‌های الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی و نیروهای واندروالس را با یون‌های موجود در محلول ایجاد کنند. این فعل و



شکل ۱۳. (الف): نمودار FTIR (ب): نمودار PL ترکیبات مختلف با مکسن [۵۰].
Figure 13. (A): FTIR diagram (B): PL diagram of different compounds with MXene [50].

بسته به مسیر سنتز Ti_3C_2 متفاوت است. علاوه بر این، این گروه‌های پایانی به طور قابل توجهی بر ویژگی‌های Ti_3C_2 مانند هدایت، آب دوستی و ویژگی‌های مکانیکی تأثیر می‌گذارند. Ti_3C_2 با توجه به مساحت سطح قابل توجه، قابلیت انتقال بار بالا و رسانایی فلزی، کاربرد وسیعی از طریق هیبریداسیون با سایر نیمه‌رساناها پیدا کرده، که در زمینه‌های مختلف فوتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفته است. سنتز هیبریدهای مبتنی بر Ti_3C_2 معمولاً از طریق روش‌های ساده مانند اختلاط مکانیکی و هیدروترمال به دست می‌آید. فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر Ti_3C_2 کاربرد قابل توجهی در تخریب آلاینده‌های آلی نشان داده‌اند. افزایش کارایی فوتوکاتالیستی این سیستم‌ها مستلزم استراتژی‌هایی مانند تغییر ریخت شناسی و ایجاد اتصالات سطحی از طریق هیبریداسیون با مواد دیگر است. در این میان، نانوصفحات مکسن Ti_3C_2 به دلیل سنتز آسان و مساحت سطح وسیع، بسیار پرکاربرد هستند. در مواد هیبرید شده، ریزساختار به طور قابل توجهی بر تراکم و تعداد مکان‌های فعال، کارایی انتقال بار و سطح در معرض واکنش‌های فوتوکاتالیستی تأثیر می‌گذارد که در نتیجه کارایی فوتوکاتالیستی Ti_3C_2 را به طور قابل توجهی تقویت می‌کند. بنابراین، Ti_3C_2 و کاربردهای آن در فوتوکاتالیز توجه محققان را به خود جلب کرده است (شکل ۱۵). اگرچه پیشرفت قابل توجهی در زمینه سنتز، اصلاح و کاربرد فوتوکاتالیستی صورت گرفته است، اما سایر جنبه‌های ناشناخته خواص فوتوفیزیکی این سامانه‌ها سبب شده است تا همچنان تحقیقات بر روی آن‌ها با قوت ادامه داشته باشد.

تعارض منافع

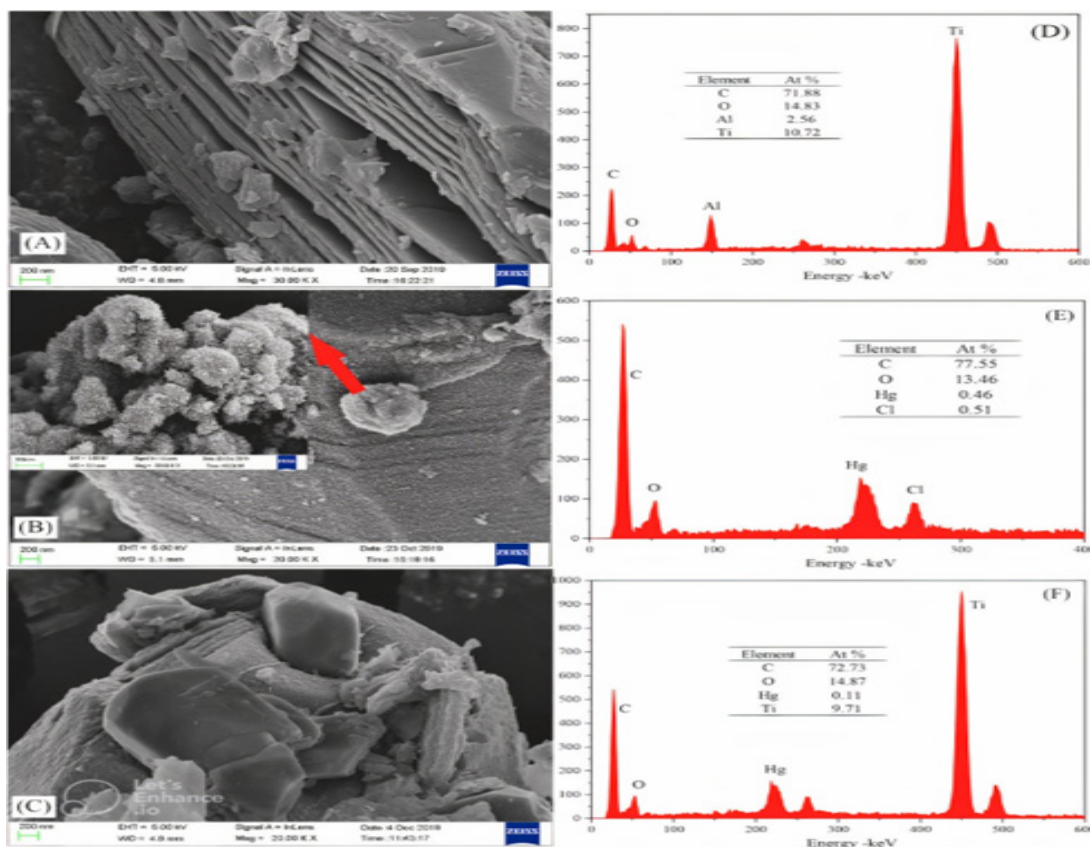
«هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.»

محیط‌زیست باشند. به عنوان مثال در سال ۲۰۲۱ شیائولان هو و همکاران [۶۲] با بهره‌گیری از خاصیت جذبی مکسن‌ها، از این ماده برای تصفیه یون فلزات سنگین جیوه در فاضلاب استفاده کردند. چرا که بعد از سنتز مکسن تعداد زیادی گروه عاملی حاوی اکسیژن روی سطح ماده وجود داشت و انتخاب خوبی برای جیوه دو ظرفیتی در محلول فلزی بود. جذب جیوه در دو محلول کلرید جیوه و نیترات جیوه مورد آزمایش قرار گرفت و در pH و دماهای مختلف آنالیز شد. هنگامی که pH برابر ۵/۰ و دما ۳۰ درجه سانتیگراد بود، حداکثر ظرفیت جذب لانگمویر^۱ به ترتیب ۱۰۵۷/۳ میلی گرم در (نیترات جیوه) و ۷۷۳/۲۹ میلی گرم در (کلرید جیوه) گزارش شد. در شکل ۱۴، تغییرات در گونه‌های شیمیایی جاذب مکسن قبل و بعد از جذب جیوه نشان داده شده است. قسمت (الف، د) تصاویر ریخت شناسی و محتوای عنصری جاذب تهیه شده را نشان می‌دهند. قسمت (ب، ه) نشان‌دهنده ریخت شناسی و محتوای عنصر MX-Cl پس از غوطه‌ور کردن در محلول $HgCl_2$ است. این تصاویر نسبت به قسمت (الف) نشان می‌دهند که پوشش همگنی از ذرات دانه‌ای، پس از جذب در سطح مکسن ایجاد شده است. تجزیه و تحلیل عنصری نیز حضور ذرات معلق مرکب از جیوه و کلر را تایید می‌کند. در نهایت، قسمت (ج، ی) تغییرات ریخت شناسی و محتوای عنصر MX-N پس از غوطه‌ور شدن در محلول $Hg(NO_3)_2$ را نمایش می‌دهد. این تصاویر بیانگر این است که ذرات بزرگ کریستالی با سطح ناهموار به سطح جاذب پیوسته‌اند که با جذب $HgCl$ متفاوت است.

۴- نتیجه‌گیری

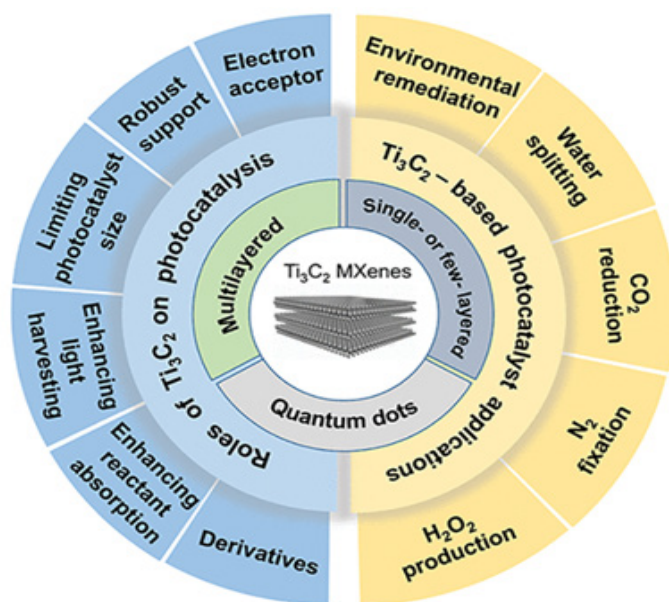
به طور خلاصه، Ti_3C_2 اولین و گسترده‌ترین عضو مورد مطالعه در میان خانواده دو بعدی مکسن‌ها است. Ti_3C_2 از سه لایه اتمی روی هم از تیتانیوم (Ti) و دو لایه کربن (C) که به صورت یک در میان قرار گرفته‌اند، تشکیل شده است که دارای گروه‌های انتهایی سطحی فراوانی است. به طور کلی، ایجاد این ترکیبات شامل حذف لایه‌های $A (M_{n+1}AX_n)$ از مکس فاز مربوطه است که عمدتاً از طریق حذف کردن آلومینیوم (Al) از Ti_3AlC_2 انجام می‌شود. روش‌های خوردگی شامل استفاده از محلول‌های حاوی فلوتور مانند اسید HF و نمک‌های HF (معمولاً در کنار بازهای آلی مانند TMAOH) و نمک‌های مذاب مانند $ZnCl_2$ هستند. پس از خوردگی، چارچوب سه بعدی مکس فاز اولیه به راحتی از طریق امواج فراصوت به فازهای دو بعدی تبدیل می‌شود. گروه‌های پایانی می‌توانند از گونه‌های منفرد یا چندگانه تشکیل شوند و انواع آن‌ها

1- Langmuir



شکل ۱۴. FESEM-EDS of MX before and after Hg (II) adsorption (A, B, C: the FESEM image of MX, after HgCl₂ adsorption and after Hg(NO₃)₂ adsorption; D, E, F: the EDS analyze of MX, after HgCl₂ and after Hg(NO₃)₂ adsorption) [62].

Figure 14. FESEM-EDS of MX before and after Hg (II) adsorption (A, B, C: the FESEM image of MX, after HgCl₂ adsorption and after Hg(NO₃)₂ adsorption; D, E, F: the EDS analyze of MX, after HgCl₂ and after Hg(NO₃)₂ adsorption) [62].



شکل ۱۵. نقش مکسن Ti₃C₂ (چند لایه، تعداد لایه های کم و نقاط کوانتومی) در افزایش فعالیت فرآیندهای مختلف فوتوکاتالیستی [۶۳].

Figure 15. Role of Ti₃C₂ MXene's (multilayered, single- or few layered, and quantum dots) in enhancing the activity of various photocatalytic processes [63].

۵- مراجع

- [1] Feng, A., et al., Two-dimensional MXene Ti₃C₂ produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. *Materials & Design*, 2017. 114: p. 161-166.
- [2] Pashaki, M.N.H., et al., Unveiling the origin of photo-induced enhancement of oxidation catalysis at Mo (VI) centres of Ru (II)–Mo (VI) dyads. *Chemical communications*, 2021. 57(34): p. 4142-4145.
- [3] Naguib, M., et al., 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials. *Advanced materials*, 2014. 26(7): p. 992-1005.
- [4] Alkanad, K., et al., Magnetic recyclable α -Fe₂O₃-Fe₃O₄/Co₃O₄-CoO nanocomposite with a dual Z-scheme charge transfer pathway for quick photo-Fenton degradation of organic pollutants. *Catalysis Science & Technology*, 2021. 11(9): p. 3084-3097.
- [5] Ling, G.Z.S., S.F. Ng, and W.J. Ong, Tailor-engineered 2D cocatalysts: harnessing electron–hole redox center of 2D g-C₃N₄ photocatalysts toward solar-to-chemical conversion and environmental purification. *Advanced Functional Materials*, 2022. 32(29): p. 2111875.
- [6] Liu, M., et al., A hybrid carbon aerogel with both aligned and interconnected pores as interlayer for high-performance lithium–sulfur batteries. *Nano Research*, 2016. 9: p. 3735-3746.
- [7] Balakrishna, B., S. Mossin, and S. Kramer, Photo-induced metal-free dehydrogenative N–N homo-coupling. *Chemical Communications*, 2022. 58(78): p. 10977-10980.
- [8] Zhao, J., et al., Two-dimensional heterostructures for photocatalytic CO₂ reduction. *Environmental Research*, 2023. 216: p. 114699.
- [9] Lin, J., et al., SnS₂ Nanosheets/H-TiO₂ nanotube arrays as a Type II heterojunctioned photoanode for photoelectrochemical water splitting. *ChemSusChem*, 2019. 12(5): p. 961-967.
- [10] Wang, X., et al., Energy band engineering of hydroxyethyl group grafted on the edge of 3D g-C₃N₄ nanotubes for enhanced photocatalytic H₂ production. *Materials Today Physics*, 2022. 27: p. 100806.
- [11] Zhu, Q., et al., Dopant-induced edge and basal plane catalytic sites on ultrathin C₃N₄ nanosheets for photocatalytic water reduction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020. 8(19): p. 7497-7502.
- [12] Wang, X., et al., Insights into the function of semi-metallic 1T' phase ReS₂ as cocatalyst decorated g-C₃N₄ nanotubes for enhanced photocatalytic hydrogen production activity. *Materials Today Advances*, 2022. 15: p. 100257.
- [13] Novoselov, K.S., et al., Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 2004. 306(5696): p. 666-669.
- [14] Fiori, G., et al., Electronics based on two-dimensional materials. *Nature nanotechnology*, 2014. 9(10): p. 768-779.
- [15] Liu, H., et al., Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. *ACS nano*, 2014. 8(4): p. 4033-4041.
- [16] Coleman, J.N., et al., Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 2011. 331(6017): p. 568-571.
- [17] Novoselov, K.S., et al., Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005. 102(30): p. 10451-10453.
- [18] Naguib, M., et al., Two-dimensional transition metal carbides. *ACS nano*, 2012. 6(2): p. 1322-1331.
- [19] Xie, J., et al., Atomically-thin molybdenum nitride nanosheets with exposed active surface sites for efficient hydrogen evolution. *Chemical science*, 2014. 5(12): p. 4615-4620.
- [20] Anasori, B., M.R. Lukatskaya, and Y. Gogotsi, 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nature Reviews Materials*, 2017. 2(2): p. 1-17.
- [21] Alkan, S. and M.S. Şahinoğlu, A Bibliometric Study on Buruli Ulcer Based on the Web of Science Database. *The International Journal of Lower Extremity Wounds*, 2023: p. 15347346231200559.
- [22] Barsoum, M., et al., Fabrication and electrical and thermal properties of Ti₂InC, Hf₂InC and (Ti, Hf) 2InC. *Journal of alloys and compounds*, 2002.

- 340(1-2): p. 173-179.
- [23] El-Raghy, T., M. Barsoum, and M. Sika, Reaction of Al with Ti_3SiC_2 in the 800–1000° C temperature range. *Materials Science and Engineering: A*, 2001. 298(1-2): p. 174-178.
- [24] Sun, Z., et al., Bonding and classification of nanolayered ternary carbides. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 2004. 70(9): p. 092102.
- [25] Gao, G., A.P. O’Mullane, and A. Du, 2D MXenes: a new family of promising catalysts for the hydrogen evolution reaction. *Acs Catalysis*, 2017. 7(1): p. 494-500.
- [26] Lao, J., et al., Aqueous stable Ti_3C_2 MXene membrane with fast and photoswitchable nanofluidic transport. *ACS nano*, 2018. 12(12): p. 12464-12471.
- [27] Wang, K., et al., Fabrication and thermal stability of two-dimensional carbide Ti_3C_2 nanosheets. *Ceramics International*, 2016. 42(7): p. 8419-8424.
- [28] Anasori, B., 2D metal carbides and nitrides (MXenes). Vol. 2549. Springer.
- [29] Naguib, M., et al., Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 , in MXenes. 2011, Jenny Stanford Publishing. p. 15-29.
- [30] Hope, M.A., et al., NMR reveals the surface functionalisation of Ti_3C_2 MXene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016. 18(7): p. 5099-5102.
- [31] Halim, J., et al., X-ray photoelectron spectroscopy of select multi-layered transition metal carbides (MXenes). *Applied Surface Science*, 2016. 362: p. 406-417.
- [32] Khazaei, M., et al., Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides. *Advanced Functional Materials*, 2013. 23(17): p. 2185-2192.
- [33] Khazaei, M., et al., Electronic properties and applications of MXenes: a theoretical review. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017. 5(10): p. 2488-2503.
- [34] Xie, Y. and P. Kent, Hybrid density functional study of structural and electronic properties of functionalized $Ti_{n+1}X_n$ ($X=C, N$) monolayers. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 2013. 87(23): p. 235441.
- [35] Xie, Y., et al., Role of surface structure on Li-ion energy storage capacity of two-dimensional transition-metal carbides. *Journal of the American Chemical Society*, 2014. 136(17): p. 6385-6394.
- [36] Alhabeib, M., et al., Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$ MXene). *Chemistry of Materials*, 2017. 29(18): p. 7633-7644.
- [37] Naguib, M. and Y. Gogotsi, Synthesis of two-dimensional materials by selective extraction. *Accounts of chemical research*, 2015. 48(1): p. 128-135.
- [38] Mashtalir, O., et al., Kinetics of aluminum extraction from Ti_3AlC_2 in hydrofluoric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 2013. 139(1): p. 147-152.
- [39] Halim, J., et al., Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films. *Chemistry of Materials*, 2014. 26(7): p. 2374-2381.
- [40] Ghidui, M., et al., Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance. *Nature*, 2014. 516(7529): p. 78-81.
- [41] Halim, J., et al., Synthesis and characterization of 2D molybdenum carbide (MXene). *Advanced Functional Materials*, 2016. 26(18): p. 3118-3127.
- [42] Lipatov, A., et al., Effect of synthesis on quality, electronic properties and environmental stability of individual monolayer Ti_3C_2 MXene flakes. *Advanced Electronic Materials*, 2016. 2(12): p. 1600255.
- [43] Xuan, J., et al., Organic-base-driven intercalation and delamination for the production of functionalized titanium carbide nanosheets with superior photothermal therapeutic performance. *Angewandte Chemie*, 2016. 128(47): p. 14789-14794.
- [44] Wang, L., et al., Synthesis and electrochemical performance of $Ti_3C_2T_x$ with hydrothermal process. *Electronic Materials Letters*, 2016. 12: p. 702-710.
- [45] Xie, X., et al., Surface Al leached Ti_3AlC_2 as a substitute for carbon for use as a catalyst support in a harsh corrosive electrochemical system. *Nanoscale*, 2014. 6(19): p. 11035-11040.

- [46] Li, T., et al., Fluorine-free synthesis of high-purity Ti_3C_2Tx ($T= OH, O$) via alkali treatment. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018. 57(21): p. 6115-6119.
- [47] Xie, X. and N. Zhang, Positioning MXenes in the photocatalysis landscape: competitiveness, challenges, and future perspectives. *Advanced Functional Materials*, 2020. 30(36): p. 2002528.
- [48] Cheng, J., et al., Growing CoNi nanoalloy@ N-doped carbon nanotubes on MXene sheets for excellent microwave absorption. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022. 130: p. 157-165.
- [49] Sun, Y., et al., Eosin Y-sensitized partially oxidized Ti_3C_2 MXene for photocatalytic hydrogen evolution. *Catalysis Science & Technology*, 2019. 9(2): p. 310-315.
- [50] Cai, J., et al., Ni-doped hybrids of TiO_2 and two-dimensional Ti_3C_2 MXene for enhanced photocatalytic performance. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2023. 145: p. 115476.
- [51] Deng, Y., et al., Insight into the dual-channel charge-carrier transfer path for nonmetal plasmonic tungsten oxide based composites with boosted photocatalytic activity under full-spectrum light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018. 235: p. 225-237.
- [52] Sun, Y., et al., 2D MXenes as co-catalysts in photocatalysis: synthetic methods. *Nano-Micro Letters*, 2019. 11: p. 1-22.
- [53] Li, Y., et al., Boosting the photocatalytic ability of g-C $_3$ N $_4$ for hydrogen production by Ti_3C_2 MXene quantum dots. *ACS applied materials & interfaces*, 2019. 11(44): p. 41440-41447.
- [54] Peng, C., et al., Hybrids of two-dimensional Ti_3C_2 and TiO_2 exposing {001} facets toward enhanced photocatalytic activity. *ACS applied materials & interfaces*, 2016. 8(9): p. 6051-6060.
- [55] Luo, Q., et al., Preparation and photocatalytic activity of TiO_2 -loaded Ti_3C_2 with small interlayer spacing. *Applied Physics A*, 2018. 124: p. 1-8.
- [56] Rasheed, T., et al., A cost-effective approach to synthesize $NiFe_2O_4/MXene$ heterostructures for enhanced photodegradation performance and anti-bacterial activity. *Advanced Powder Technology*, 2021. 32(7): p. 2248-2257.
- [57] Li, X., et al., Nonoxidized MXene quantum dots prepared by microexplosion method for cancer catalytic therapy. *Advanced Functional Materials*, 2020. 30(24): p. 2000308.
- [58] Zhang, M., Y. Niu, and Y. Xu, Heterogeneous Fenton-like magnetic nanosphere coated with vanadium oxide quantum dots for enhanced organic dyes decolorization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020. 579: p. 269-281.
- [59] Pouran, S.R., et al., Niobium substituted magnetite as a strong heterogeneous Fenton catalyst for wastewater treatment. *Applied Surface Science*, 2015. 351: p. 175-187.
- [60] Bokare, A.D. and W. Choi, Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. *Journal of hazardous materials*, 2014. 275: p. 121-135.
- [61] Jiang, Y., et al., In situ turning defects of exfoliated Ti_3C_2 MXene into Fenton-like catalytic active sites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2023. 120(1): p. e2210211120.
- [62] Hu, X., et al., Kinetics, isotherm and chemical speciation analysis of Hg (II) adsorption over oxygen-containing MXene adsorbent. *Chemosphere*, 2021. 278: p. 130206.
- [63] Huang, K., et al., Photocatalytic applications of two-dimensional Ti_3C_2 MXenes: a review. *ACS Applied Nano Materials*, 2020. 3(10): p. 9581-9603.