

Synthesis and Characterization of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ Nanocomposite for Photocatalytic Treatment of Dye-Contaminated Wastewater

Alireza Niknam¹, Ali Asghar Sabbagh Alvani^{1,*}

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

Abstract

The treatment of wastewater, including organic dyes, is considered one of the significant environmental challenges in various industries. In this study, the $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ photocatalytic composite was synthesized and evaluated with the aim of enhancing the performance of TiO_2 in the removal of organic pollutants. X-Ray Diffraction (XRD) results confirmed the presence of the anatase phase of TiO_2 and the MXene phase of Ti_3C_2 . Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) images demonstrated a uniform distribution of TiO_2 nanoparticles, sized between 30 and 60 nm, on the surfaces of the MXene sheets. Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis revealed an increase in the specific surface area of the composite to $81 \text{ m}^2/\text{gr}$ compared to $63 \text{ m}^2/\text{gr}$ for pure TiO_2 . The band gap of the composite was significantly reduced to 2.66 eV in comparison to TiO_2 , enabling improved absorption of visible light. Photoluminescence spectrophotometer (PL) spectra verified a decrease in the electron-hole recombination rate within the composite. The photocatalytic activity of the composite exhibited superior performance in one cycle, achieving 45% degradation of methylene blue compared to 29% by pure TiO_2 . These results indicate that the incorporation of Ti_3C_2 MXene into TiO_2 considerably enhances its photocatalytic properties.

Keywords

TiO_2 , Ti_3C_2 MXene, Photocatalyst, Photocatalytic Dye Degradation

Article history:

Received: 26-08-2025

Accepted: 16-09-2025

Corresponding author:

*sabbagh_alvani@aut.ac.ir

ساخت و مشخصه‌یابی کامپوزیت TiO_2/Ti_3C_2 با هدف تصفیه فوتوکاتالیستی پساب رنگی

علیرضا نیکنام^۱، علی اصغر صباغ الوانی^{*۱}

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

چکیده

تصفیه پساب رنگی در صنایع مختلف یکی از چالش‌های مهم زیست محیطی به شمار می‌آید. در این پژوهش، کامپوزیت فوتوکاتالیستی TiO_2/Ti_3C_2 با هدف بهبود عملکرد TiO_2 در حذف آلاینده‌های آلی سنتز و ارزیابی شد. نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) صحت وجود فاز آاناتاز TiO_2 و مکسن Ti_3C_2 را تأیید کرد. تصاویر آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) نشان دهنده توزیع یکنواخت نانوذرات TiO_2 با اندازه ۳۰ تا ۶۰ nm روی صفحات مکسن بود. آنالیز مساحت سطح برنر-امت-تلا (BET) افزایش مساحت سطح ویژه کامپوزیت به میزان $81 \text{ m}^2/\text{gr}$ را نسبت به TiO_2 خالص ($63 \text{ m}^2/\text{gr}$) نشان داد. شکاف انرژی کامپوزیت با مقدار $2/66 \text{ eV}$ کاهش چشم‌گیری در مقایسه با TiO_2 داشت که منجر به جذب بهتر نور مرئی شد. طیف سنجی فوتولومینسانس (PL) کاهش شدت بازترکیب الکترون-حفره را در کامپوزیت تأیید کرد. فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت در یک چرخه، تخریب ۴۵ درصدی متیلن بلو نسبت به ۲۹ درصد TiO_2 برتری داشت. این نتایج نشان می‌دهد که افزودن مکسن Ti_3C_2 به TiO_2 موجب بهبود قابل توجه خواص فوتوکاتالیستی می‌شود.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۴/۰۶/۰۴

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۴/۰۶/۲۵

واژگان کلیدی

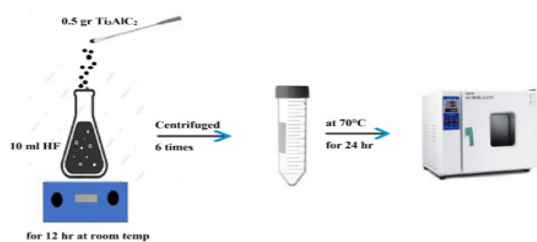
تیتانیوم دی اکسید (TiO_2)، مکسن Ti_3C_2 ، فوتوکاتالیست، تخریب فوتوکاتالیستی رنگزا

۱- مقدمه

با افزایش جمعیت و توسعه صنعتی، آلودگی هوا، آب و خاک به شدت افزایش یافته و منابع طبیعی زمین در حال کاهش است [۱]. برای مقابله با این معضلات، راهکارهای متعددی وجود دارد که یکی از مهم‌ترین و مؤثرترین راهکارها، استفاده از فوتوکاتالیست‌ها می‌باشد [۲]. فوتوکاتالیست‌ها با استفاده از نور (مانند نور خورشید) به عنوان منبع انرژی، فرآیندهای شیمیایی را تسریع می‌کنند و به این ترتیب می‌توانند آلاینده‌ها را از آب و هوا حذف کنند [۳]. سازوکار کلی فوتوکاتالیست‌ها اینگونه است: فوتون‌هایی که انرژی بزرگ‌تر از شکاف انرژی فوتوکاتالیست دارند، توسط فوتوکاتالیست جذب می‌شوند [۴]. یک الکترون از نوار ظرفیت^۲ (VB) آن به نوار هدایت^۳ (CB) آن تهییج می‌شود، بنابراین یک جفت الکترون-حفره (e^-/h^+) ایجاد می‌شود. این جفت‌های الکترون-حفره می‌تواند آب را تحت واکنش اکسیداسیون به H^+ و OH تبدیل کنند، و O_2 را به O_2^- کاهش دهند [۱، ۵، ۶]. در میان نیمه‌رساناهای متعدد که به عنوان فوتوکاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند، تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) به عنوان یکی از برترین گزینه‌ها در این حوزه شناخته می‌شود [۷]. از جمله مزایای بارز TiO_2 می‌توان به پایداری شیمیایی بالای آن در شرایط اسیدی و بازی، عدم سمیت، هزینه نسبتاً پایین و ویژگی‌های اکسیدکنندگی بالا و سازگار با محیط زیست اشاره کرد. این خصوصیات، TiO_2 را به یک گزینه امیدوارکننده برای کاربردهای متنوع فوتوکاتالیستی تبدیل کرده است [۸، ۹]. TiO_2 در سه فرم بلوری اصلی شامل آناتاز^۴، روتایل^۵ و بروکیت^۶ وجود دارد [۱۰]. فرم آناتاز بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را دارا بوده و به دلیل بازده بالای اکسیداسیون، برای تجزیه ترکیبات آلی و غیرآلی حتی در غلظت‌های پایین بسیار مؤثر است. این ماده نیمه‌رسانا دارای شکاف انرژی حدود ۳/۲ eV بوده و جذب آن در ناحیه فرابنفش (حدود ۳۸۸ nm) صورت می‌گیرد. روتایل شکاف انرژی کمتری در حدود ۳ eV دارد و جذب آن در ناحیه مرئی (حدود ۴۱۰ nm) رخ می‌دهد. همچنین، فرم بروکیت با شکاف انرژی تقریبی ۲/۹۶ eV، قادر به جذب نور نزدیک به مرئی می‌باشد. تفاوت در ساختار بلوری این فرم‌ها منجر به اختلاف در خواص نوری و فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها می‌شود [۱۱، ۱۲]. یکی از محدودیت‌های فوتوکاتالیست TiO_2 ، بازترکیب سریع الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده توسط نور در آن می‌باشد

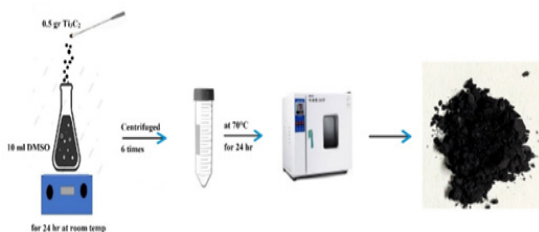
که این امر موجب کاهش بازده کوانتومی واکنش می‌گردد [۱۳]. از آنجایی که الکترون‌های تهییج شده توسط نور می‌توانند در طی واکنش بازترکیب، همراه و یا بدون ساطع کردن نور، به نوار ظرفیت بازگردند، بهره‌گیری از سایر مواد بخصوص رساناها در کنار نیمه‌رساناهای فوتوکاتالیستی می‌تواند کارایی آن‌ها را افزایش دهد [۱۴-۱۶]. 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 [۱۷، ۱۸]. اخیراً ماده دوبعدی مکسن که یک دسته مهم از نانوساختارهای دوبعدی می‌باشد، به علت ویژگی‌های الکترونیکی و ساختاری منحصر به فرد توجه گروه‌های تحقیقاتی را به خود جلب کرده است [۱۹، ۲۰]. 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. همچنین T گروه‌های انتهایی سطح (مانند اکسیژن، هیدروکسیل، کلر یا فلور) است [۲۱، ۲۲]. در میان مکسن‌های متعددی که تاکنون مورد استفاده قرار گرفته‌اند، یکی از محبوب‌ترین و پرکاربردترین آن‌ها به شمار می‌رود [۲۳]. ساخت مکسن Ti_3C_2 معمولاً با حذف انتخابی لایه‌های آلومینیوم (Al) از مکس فاز Ti_3AlC_2 انجام می‌شود، چرا که پیوندهای Ti-C در ساختار قوی‌تر از پیوندهای Ti-Al هستند. این حذف لایه‌های Al معمولاً توسط خوردنده‌های مناسب در شرایط گرمایی مناسب و یا خلاء صورت می‌گیرد. ساختار نهایی Ti_3C_2 شامل سه لایه تیتانیوم و دو لایه کربن است که به صورت لایه‌های متناوب روی هم قرار گرفته‌اند و پیوند بین لایه‌ها از ترکیب برهمکنش‌های کووالانسی، فلزی و یونی حاصل می‌شود. 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 [۲۴-۲۷]. در سال ۲۰۲۳، لی^۷ و همکاران [۲۸] با سنتز یک کاتالیزور پیشرفته شامل اتم‌های منفرد پلاتین روی ساختار سه بعدی $TiO_2-Ti_3C_2$ ، کارایی فوتوکاتالیستی تبدیل CO_2 به CO را به طور چشمگیری افزایش دادند. رشد همزمان TiO_2 روی Ti_3C_2 باعث ایجاد کانال‌های انتقال بار در مقیاس اتمی شده و اتم‌های پلاتین نقش جذب کننده الکترون و فعال‌ساز CO_2 را دارند. این فرآیند موجب افزایش نرخ تبدیل به $20/5 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ با بازده ۹۶٪ شد که پنج برابر بهتر از نمونه‌های تجاری است. این روش الگویی نوین برای طراحی کاتالیزورهای تک اتمی و بهبود سیستم‌های فوتوکاتالیستی

- 1- Band gap
- 2- Valence band
- 3- Conduction band
- 4- Anatase
- 5- Rutile
- 6- Brookite



شکل ۳. مراحل سنتز مکسن Ti_3C_2 .

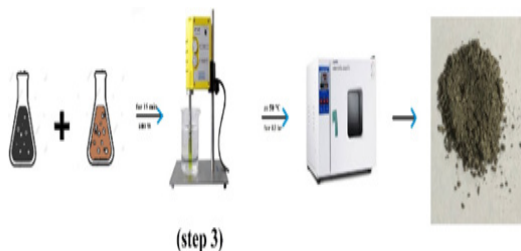
Figure 3. Synthesis steps of Ti_3C_2 MXene.



شکل ۴. مراحل پایانی سنتز مکسن Ti_3C_2 .

Figure 4. Final steps of Ti_3C_2 MXene synthesis.

مشابه مقدار ۰/۱ gr پودر TiO_2 در ۵ ml آب دیونیزه، و به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت پراکنده شد. هردو محلول مخلوط شدند و باری دیگر به جهت ترکیب هرچه بهتر به مدت ۱۵ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفتند. محلول نهایی توسط غشا فیلتر شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای $50^\circ C$ در آون خلا خشک گردید (شکل ۵).



(step 3)

شکل ۵. تهیه و ساخت کامپوزیت TiO_2/Ti_3C_2 .

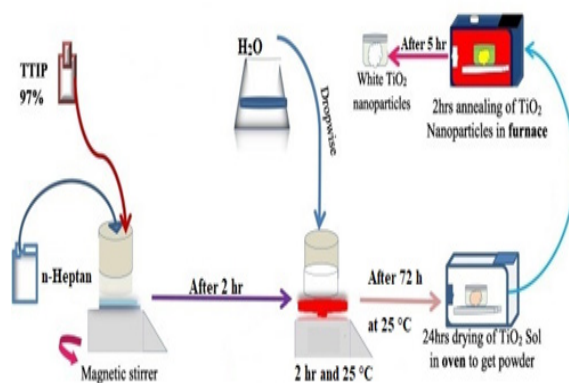
Figure 5. Preparation and fabrication of TiO_2/Ti_3C_2 composite.

۲-۴- آنالیز و مشخصه‌یابی دستگاهی

به منظور تعیین ساختار بلوری مواد، ترکیب فازی آن‌ها، اندازه بلورک‌ها و پارامترهای شبکه نمونه‌ها از آزمون پراش اشعه ایکس استفاده شد. الگوهای XRD با استفاده از دستگاه France Inel. (Equinox 3000) به دست آمدند. دستگاه مدنظر تحت ولتاژ ۴۰ kv و جریان ۳۰ mA و با تشعشع $Cu-K\alpha$ جهت تحلیل الگوهای بدست آمده از مجموعه اطلاعاتی فازشناسی استاندارد JCPDS^۲ استفاده شد. ریخت‌شناسی، ریزساختار و آنالیز عنصری نانومواد تهیه شده

2- X-Ray Diffraction

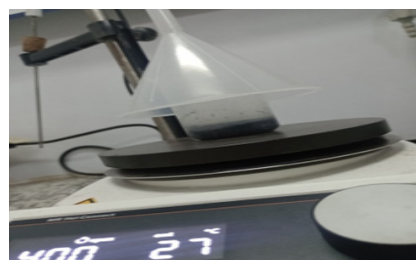
3- Joint Committee on Powder Diffraction Standards



شکل ۱. مراحل تهیه TiO_2 آنازات.

Figure 1. Stages of Synthesis of Anatase TiO_2 .

یکبار) در ۱۰ ml هیدروفلوئوریک اسید (شماره مرجع ۷۶۶۴-۳۹-۳) اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق بر روی همزن مغناطیسی نگه‌داشته شد (شکل ۲) و پس از آن ۶ مرتبه شستشو و سانتریفیوژ شد تا PH محلول از ۲ به ۶ الی ۷ برسد؛ در نهایت محلول را توسط غشای نیترو سلولز فیلتر کرده و در دمای $70^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت در آون خلا خشک شده و پودر Ti_3C_2 حاصل گردید (شکل ۳). به منظور جداسازی صفحات مکسن Ti_3C_2 و افزایش فاصله بین لایه‌های آن، پودر حاصل، از غشا جداسازی شده و در ۱۰ ml دی متیل سولفوکسید پراکنده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق بر روی همزن مغناطیسی نگه‌داشته شد. پس از این مرحله محلول دوباره توسط غشای نیترو سلولز فیلتر، شستشو و سانتریفیوژ شد. در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در دمای $70^\circ C$ در آون خلا خشک گردید و پودر سیاه رنگ مکسن Ti_3C_2 به دست آمد (شکل ۴).



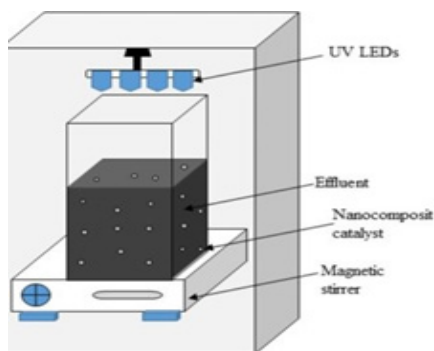
شکل ۲. مکسن در واکنش با هیدروفلوئوریک اسید.

Figure 2. MXene reacting with hydrofluoric acid.

۲-۳- تهیه و ساخت سامانه فوتوکاتالیستی TiO_2/Ti_3C_2

به جهت ساخت کامپوزیت فوتوکاتالیستی TiO_2/Ti_3C_2 ، ابتدا ۰/۰۰۵ gr پودر Ti_3C_2 در ۵ ml آب دیونیزه، و به مدت ۱ ساعت توسط امواج فراصوت پراکنده شد. از طرف دیگر به صورت

1- Dimethyl sulfoxide



شکل ۶. طرح کلی از نحوه انجام آزمون اندازه‌گیری فعالیت فوتوکاتالیستی [۳۶].

Figure 6. Overview of the Procedure for Measuring Photocatalytic Activity [36].

۳- نتایج و بحث

پس از تهیه و سنتز نانو مواد TiO_2 طبق روش ذکر شده، جهت تعیین و مشخصه‌یابی فازهای کریستالی از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. با مشاهده طیف XRD مربوط به نمونه TiO_2 می‌توان دریافت که TiO_2 دارای صفحات مشخص (101) ، (004) ، (200) ، (105) ، (211) و (204) می‌باشند و با الگو استاندارد از مجموعه اطلاعات JCPDS به شماره ۲۱-۱۲۷۲ که بیانگر ساختار کریستالی TiO_2 آناتاز است، مطابقت بسیار خوبی دارد. مکس فاز Ti_3AlC_2 نیز دارای صفحات مشخص (002) ، (004) ، (101) ، (103) ، (104) ، (105) ، (107) ، (109) و (110) است که پس از اینکه خوردگی Ti_3AlC_2 توسط HF رخ داد، یکی از پیک‌های پراش مشخصه آن که مربوط به صفحه (104) و پیوند Ti-Al می‌شوند ناپدید شدند (شکل ۷). همزمان، پیک (002) و پیک (004) پهن‌تر شدند و پیک (002) از $9/7$ به $8/9$ و پیک (004) از $19/2$ به $18/1$ درجه جابجا شدند. همچنین پیک مربوط به زاویه 39 درجه که نشان دهنده پیوند Ti-Al می‌باشد به کلی حذف شده که گویای Ti_3C_2 تولید شده است، و این موضوع با استناد بر الگو استاندارد از مجموعه اطلاعات JCPDS به شماره ۰۰-۰۵۲-۰۸۵۹ اثبات می‌شود. به جهت تهیه و ساخت کامپوزیت پس از سنتز موفقیت آمیز Ti_3C_2 و ترکیب فیزیکی آن با TiO_2 طیف پراش این کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که با توجه به شرایط سنتز و پیک‌های مشخصه هردو ماده مذکور، هیچ گونه تغییر فازی رخ نداده است. در کامپوزیت TiO_2/Ti_3C_2 تمامی پیک‌های اصلی مربوط به TiO_2 فاز آناتاز و همچنین دو پیک مشخصه مکسن Ti_3C_2 (*) که در مختصات (002) و (004) وجود دارند مشاهده می‌شود. علت ارتفاع کم دو پیک مشخص شده نیز بخاطر درصد کم ماده Ti_3C_2 در ساخت کامپوزیت می‌باشد. باتوجه به تصاویر بدست آمده از آنالیز FE-SEM (شکل ۸)

با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۱ (FE-SEM) مدل Mira 3 دارای ولتاژ ۵ kv تا ۵ kv مورد بررسی قرار گرفت. جهت آنالیز و اندازه‌گیری طیف بازتاب و ارزیابی خواص نوری و شکاف انرژی نمونه‌ها طیف سنجی بازتابی تفرقی^۲ (DRS) مورد استفاده قرار گرفت. این آنالیز که براساس تاباندن نور به سطح ماده و اندازه‌گیری میزان بازتاب و مقایسه با نمونه استاندارد $BaSO_4$ عمل میکند توسط دستگاه Avaspec2048Tech انجام پذیرفت. به منظور درک دقیق‌تر از وضعیت بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره در نمونه‌ها از طیف سنجی فوتولومینسانس^۳ (PL) مدل Perkin-ElmerLS-55 در دمای اتاق با تهییج در محدوده فرابنفش نزدیک بهره گرفته شد. در حین آزمون، شکاف تهییج و گسیل هر دو ۵ nm و ولتاژ ۹۵۰ V در نظر گرفته شد. سطح ویژه براساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده، با استفاده از دستگاه Quantachrome BET مدل Autosorb-1 در آنالیز تخلخل سنجی جذب و واجذب^۴ (BET) اندازه‌گیری شد. در این روش یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب شونده روی سطح بوجود می‌آید و با دانستن ضخامت متوسط یک مولکول می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه کرد.

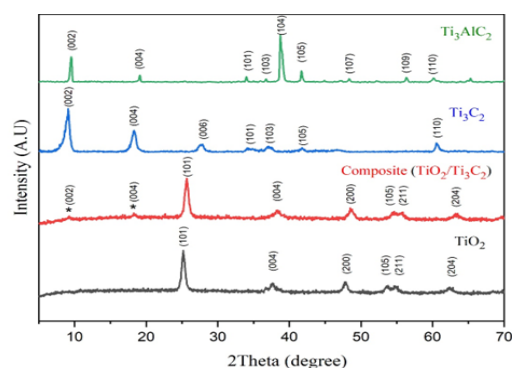
۲-۵- آزمون ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی نانو مواد تهیه شده از طریق اندازه‌گیری تخریب ماده رنگزای متیلن بلو^۵ (MB) بررسی شد. این فرایند در یک محفظه با تابش دهی لامپ زنون ۴۰۰ وات، همراه با فیلتر حذف نور فرابنفش (۴۲۰ nm) استفاده شد که در فاصله ۲۰ cm از محلول قرار گرفت. حجم محلول آلاینده‌ها ۵۰ ml با غلظت اولیه ۵ mg/L بود و مقدار فوتوکاتالیست در محلول ۱۰۰ mg/L تنظیم شد. پیش از آغاز تابش نور، محلول‌های آلاینده و فوتوکاتالیست به مدت ۶۰ دقیقه در تاریکی مطلق قرار گرفتند تا تعادل جذب-واجذب میان سطح فوتوکاتالیست و آلاینده‌ها برقرار شود. سپس، محلول حاوی نمونه‌های فوتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی قرار گرفت و به منظور بررسی سینتیک واکنش، نمونه‌برداری در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه‌ای به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد (شکل ۶). داده‌های بدست آمده برای تحلیل کارایی فوتوکاتالیستی نمونه‌ها بررسی شد.

- 1- Field Emission Scanning Electron Microscope
- 2- Diffuse Reflectance Spectroscopy
- 3- Photoluminescence spectrophotometer
- 4- Adsorption/desorption porosimetry
- 5- Brunauer-Emmett-Teller
- 6- Methylene Blue

تقریباً ۱۸ واحد بیشتر از TiO_2 بدست آمده است. مکسن Ti_3C_2 به دلیل دارا بودن مساحت سطح ویژه گسترده می‌تواند نقش به‌سزایی در افزایش سطح در دسترس برای جذب نور و انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی و در نتیجه افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی این سامانه ایفا کند. همچنین حجم کل حفرات کامپوزیت نهایی افزایش ۴ واحدی را نسبت به TiO_2 طی کرده است که این مورد نیز سندی بر افزایش سطح ویژه کامپوزیت نهایی می‌باشد.

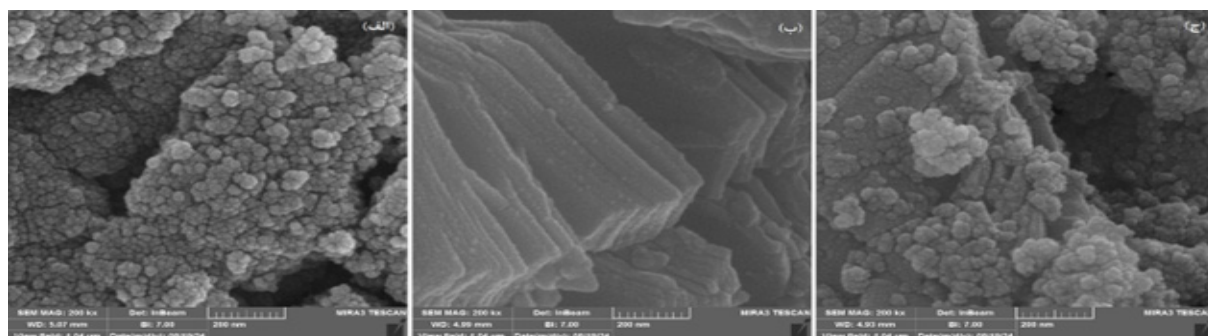
ایزوترم‌های جذب و واجذب، نمونه‌های سنتز شده در شکل (۹) نشان داده شده است. طبق بررسی‌های انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که ایزوترم نمونه‌ها از نوع ایزوترم (IV) می‌باشد. این نوع ایزوترم معمولاً برای مواد با میانگین قطر حفرات ۲ تا ۵۰ نانومتر اطلاق می‌شود که این امر با اندازه میانگین قطر حفرات محاسبه شده مطابقت خوبی دارد. در این نوع ایزوترم حفرات بدست آمده از نوع مزوپور^۱ بوده. در ابتدا، با افزایش فشار، مقدار گاز جذب شده به سرعت افزایش می‌یابد تا زمانی که حفرات تقریباً پر شوند. هنگام کاهش فشار، مقدار گاز واجذب شده کمتر از مقدار جذب شده اولیه خواهد بود. این اختلاف نشان‌دهنده وجود حفرات باریک



شکل ۷. پراش اشعه ایکس $TiO_2-Ti_3C_2-Ti_3AlC_2-TiO_2/Ti_3C_2$.

Figure 7. X-ray Diffraction Patterns of $TiO_2-Ti_3C_2-Ti_3AlC_2-TiO_2/Ti_3C_2$.

ریخت‌شناسی و ریزساختار مواد سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. تصویر (شکل ۸-الف) مربوط به TiO_2 می‌باشد. مطابق با شکل میانگین قطر اندازه ذرات TiO_2 در حدود ۶۰ تا ۳۰ nm است. نکته قابل توجه اجتماع بیش از اندازه ذرات TiO_2 در یک منطقه می‌باشد که دلیل اصلی آن دمای بالای فرایند تف‌جوشی می‌باشد، چرا که باعث شده ذرات نانو TiO_2 با یکدیگر ادغام شوند. همچنین در



شکل ۸. تصاویر FESEM مربوط به (الف) TiO_2 ، (ب) Ti_3C_2 ، (ج) TiO_2/Ti_3C_2 .

Figure 8. FESEM images of the synthesized of (a) TiO_2 , (b) Ti_3C_2 , (c) TiO_2/Ti_3C_2 .

و مویبگی است که نمی‌توانند به راحتی گاز را آزاد کنند. ایزوترم جذب و واجذب کامپوزیت TiO_2/Ti_3C_2 در میان نمونه‌ها بالاترین ظرفیت جذب و بیشترین مساحت سطح ویژه را نشان می‌دهد، که نشان دهنده اثر هم‌افزایی^۲ بین نانوذرات TiO_2 و مکسن Ti_3C_2 می‌باشد.

طیف جذبی و نمودار $Tauc$ نمونه‌ها در شکل (۱۰) نشان داده شده است. وجود تیتانیوم کاربید در کامپوزیت، می‌تواند به فعل و انفعالات الکترون‌های تهیج شده کمک کند. هنگامی که دو ماده TiO_2 و مکسن Ti_3C_2 در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند، انتقال الکترون بین دو ماده به دلیل اختلاف تابع کار مکسن Ti_3C_2 (۴/۲ تا ۳/۷۸ eV) [۳۷] با تابع TiO_2 (۴/۶ تا ۴/۲ eV) [۳۸]

قسمت (۸-ب) نانوصفات Ti_3C_2 با میانگین طول قطر ۳/۵ μm تا ۳ و فاصله صفحات ۴۰ تا ۲۰ nm نشان داده شده است. مطابق با شکل (۸-ج) نشست نانوذرات TiO_2 بر روی صفحات Ti_3C_2 به دلیل مساحت سطح بالای این صفحات، به خوبی رخ داده است. این موضوع می‌تواند سرعت بازترکیب جفت الکترون-حفره را در کامپوزیت کاهش دهد و باعث افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود.

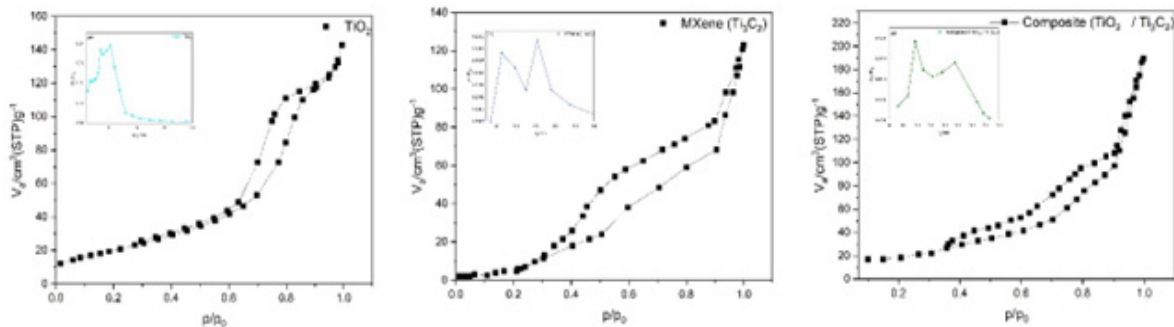
مساحت سطح ویژه نمونه‌ها توسط آنالیز BET محاسبه و در جدول ۱ نشان داده شده است. طبق آنالیز BET صورت گرفته می‌توان مشاهده کرد که آرایش نانوذرات TiO_2 بر روی صفحات دوبعدی مکسن Ti_3C_2 افزایش مقدار مساحت سطح ویژه را به دنبال دارد. این عدد برای کامپوزیت TiO_2/Ti_3C_2 برابر $81 m^2/gr$ است که

1- Mesoporous
2- Synergism

جدول ۱. مساحت سطح ویژه، حجم کل حفرات $\text{TiO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$.

Table 1. Specific Surface Area and Total Pore Volume, of $\text{TiO}_2\text{-Ti}_3\text{C}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$.

Sample	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{gr})$	Total pore volume(cm^3/gr)
TiO_2	63	0.18
MXene (Ti_3C_2)	36	0.19
Composite ($\text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$)	81	0.22



شکل ۹. ایزوترم‌های جذب و واجذب نمونه‌های (الف) TiO_2 ، (ب) Ti_3C_2 ، (ج) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$.

Figure 9. Adsorption and Desorption Isotherms of (a) TiO_2 , (b) Ti_3C_2 , (c) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$.

شکل (۱۱) نشان داده شده است نانوذرات TiO_2 و کامپوزیت $\text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$ در محدوده ۳۶۰-۴۵۰ nm یک پیک انتشار پهن از خود نشان داده‌اند که ناشی از باز ترکیب الکترون-حفره‌های ایجاد شده می‌باشد. بیشترین کاهش شدت پیک مربوط به کامپوزیت $\text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$ است. بدین معنی که این نمونه کمترین میزان باز ترکیب جفت الکترون-حفره را دارد. دلیل کاهش شدت پیک را می‌توان به ویژگی‌های بی‌نظیر مکسن Ti_3C_2 از جمله رسانایی و گیرندگی الکترون و تعداد زیاد مکان فعال واکنشی برای جذب یون دانست. همانطور که قبلاً نیز توضیح داده شد، وجود تیتانیوم کاربرد در کامپوزیت، می‌تواند به فعل و انفعالات الکترون‌های تهیج شده کمک کند. هنگامی که دوماه TiO_2 و مکسن Ti_3C_2 در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند، انتقال الکترون بین دوماه به دلیل اختلاف تابع کار مکسن Ti_3C_2 با تابع کار TiO_2 به راحتی اتفاق می‌افتد و در نتیجه انرژی مورد نیاز برای انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت کاهش می‌یابد. این کاهش به دلیل ایجاد حالت‌های میانی در شکاف انرژی یا تشکیل اتصال ناهمگون است که انتقال بار را تسهیل کرده و ساختار الکترونی ماده را تغییر می‌دهد. باتوجه به اینکه فضاهای بین لایه‌ای مکسن می‌توانند یون‌ها یا مولکول‌ها را در خود جای دهند و امکان جذب کارآمد آن‌ها را فراهم کنند، بنابراین هنگامی که الکترون‌ها از سطح نیمه‌رسانا به سطح مکسن مهاجرت می‌کنند، توسط عوامل سطحی مکسن، درگیر واکنش شده و این موضوع باعث کاهش سرعت باز ترکیب جفت‌های الکترون حفره می‌شود.

به راحتی اتفاق می‌افتد و در نتیجه انرژی مورد نیاز برای انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت کاهش می‌یابد و در نتیجه لبه جذب نیز به سمت طول موج‌های بلندتر (red shift) جابجا می‌شود. این کاهش به دلیل ایجاد حالت‌های میانی در شکاف انرژی یا تشکیل اتصال ناهمگون است که انتقال بار را تسهیل کرده و ساختار الکترونی ماده را تغییر می‌دهد. این پدیده نشان‌دهنده افزایش توانایی ماده برای جذب نور در ناحیه مرئی است. در واقع، با کاهش شکاف انرژی، ماده قادر است نور با انرژی کمتر (طول موج‌های بلندتر) را نیز جذب کند. در ادامه با استفاده از معادله (۱) نمودار Tauc نمونه‌ها رسم گردید و نتایج حاصل در جدول (۲) نشان داده شده است.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{n}{2}} \quad (1)$$

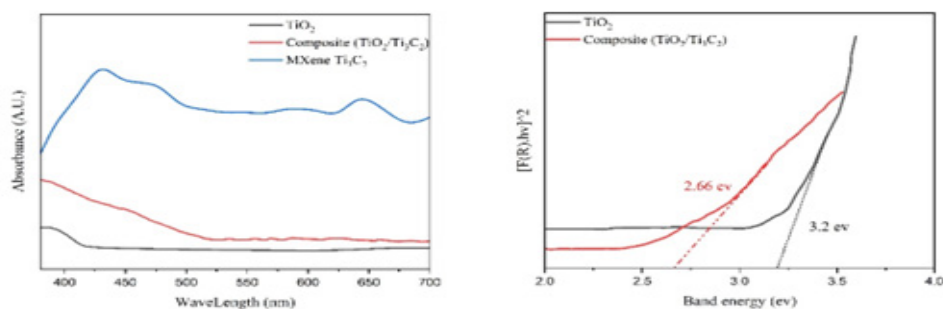
که در آن α ضریب جذب نوری، h ثابت پلانک، ν فرکانس، A ثابت، E_g شکاف انرژی و n براساس نوع شکاف انرژی عدد ۴ را در برگیرد.

جدول ۲. شکاف انرژی TiO_2 ، $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$.

Table 2. Energy Band Gap of TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$.

Sample	Band gap (ev)
TiO_2	3.2
Composite ($\text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$)	2.66

به منظور بررسی وضعیت باز ترکیب جفت‌های الکترون-حفره در نمونه‌های سنتز شده آنالیز PL صورت گرفت. این آزمون با طول موج تهیج ۲۵۰ nm صورت پذیرفت. همانطور که در



شکل ۱۰. قسمت (الف) طیف جذبی و (ب) نمودار Tauc مربوط به TiO_2 ، Ti_3C_2 ، TiO_2/Ti_3C_2 .

Figure 10. (a) Absorption Spectrum and (b) Tauc Plot of TiO_2 ، Ti_3C_2 ، TiO_2/Ti_3C_2 .

انجام شده با کمک معادله (۲) مشخص شد که واکنش‌های انجام شده از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کنند. همچنین ثابت سرعت واکنش (k) محاسبه شده و مقادیر آن در جدول (۴) نشان داده شده است.

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt} \quad (2)$$

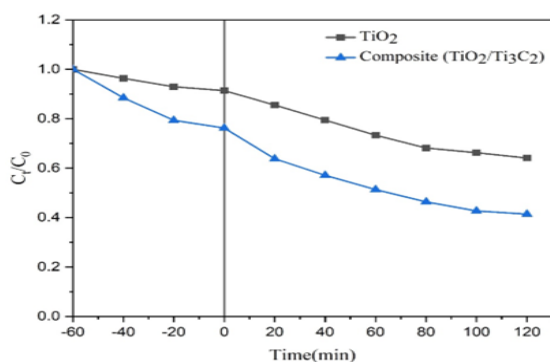
در این معادله C_0 غلظت اولیه متیلن بلو، C غلظت متیلن بلو در طول واکنش تخریب و متغیر با گذشت زمان، و t زمان واکنش تخریب می‌باشد. باتوجه به مقادیر k محاسبه شده، بیشترین سرعت واکنش تخریب فوتوکاتالیستی مربوط به کامپوزیت TiO_2 / Ti_3C_2 می‌باشد که بهترین عملکرد فوتوکاتالیستی را در یک چرخه تخریب متیلن بلو از خود نشان داده است.

جدول ۳. درصد تخریب ماده متیلن بلو در یک چرخه نمونه‌های

TiO_2 ، TiO_2/Ti_3C_2 .

Table 3. Percentage of methylene blue degradation in one cycle using TiO_2 and TiO_2/Ti_3C_2 samples.

Sample	MB degradation(%)
TiO_2	29
Composite (TiO_2 / Ti_3C_2)	45



شکل ۱۲. تخریب فوتوکاتالیستی متیلن بلو توسط TiO_2 ، TiO_2/Ti_3C_2 .

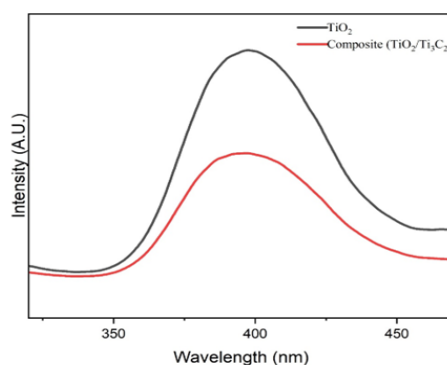
Figure 12. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by

TiO_2 ، TiO_2/Ti_3C_2 .

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، به منظور ارتقاء عملکرد فوتوکاتالیستی TiO_2

همانطور که در قسمت (۲-۵) توضیح داده شد، فعالیت فوتوکاتالیستی نانو مواد تهیه شده از طریق اندازه‌گیری تخریب ماده رنگزای متیلن بلو در یک محفظه که با تابش دهی لامپ زنون با توان ۴۰۰ وات روشن می‌شد ارزیابی گردید، و نتایج در شکل (۱۲) نشان داده شده است. همانطور که مشخص است، بعد از ۶۰ دقیقه قرارگیری نمونه‌ها در تاریکی مطلق، عمل جذب و واجذب به اتمام رسیده و در ۲۰ دقیقه پایانی تقریباً تغییری در غلظت نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود. در جدول (۳) میزان درصد تخریب ماده متیلن بلو توسط نمونه‌ها در یک چرخه نشان داده شده است.



شکل ۱۱. طیف PL مربوط به TiO_2 ، TiO_2/Ti_3C_2 .

Figure 11. PL Spectrum of TiO_2 ، TiO_2/Ti_3C_2 .

نکته حائز اهمیت میزان جذب بیشتر کامپوزیت TiO_2 / Ti_3C_2 نسبت به TiO_2 است، که علت اصلی آن مساحت سطح ویژه زیاد مکسن Ti_3C_2 می‌باشد. کامپوزیت TiO_2 / Ti_3C_2 به واسطه حضور صفحات مکسن دارای مساحت سطح ویژه بالایی خواهد بود که این موضوع می‌تواند تجمع ذرات TiO_2 را کاهش دهد. علاوه بر این ظرفیت جذب بالای مواد کامپوزیت برای متیلن بلو باعث شده بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی و افزایش بیشتر میزان تخریب در یک چرخه را داشته باشد.

با توجه به داده‌های حاصل از آزمون تخریب فوتوکاتالیستی سینتیک تخریب نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. طبق محاسبات

۵- مراجع

- [1] Luo, H., et al., Recent progress on metal-organic frameworks based-and derived photocatalysts for water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 2020. 383: p. 123196.
- [2] Zhang, L., et al., Emerging S-scheme photocatalyst. *Advanced materials*, 2022. 34(1): p. 2107668.
- [3] Zhang, L. and M. Jaroniec, Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. *Applied Surface Science*, 2018. 430: p. 2-17.
- [4] Zhao, Y., et al., Two-dimensional photocatalyst design: A critical review of recent experimental and computational advances. *Materials Today*, 2020. 34: p. 78-91.
- [5] Shi, W., et al., Facile synthesis of 2D/2D $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterojunction for highly photocatalytic overall water splitting under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 2020. 382: p. 122960.
- [6] Li, D., et al., Photocatalytic CO_2 reduction over metal-organic framework-based materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020. 412: p. 213262.
- [7] Etacheri, V., et al., Visible-light activation of TiO_2 photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2015. 25: p. 1-29.
- [8] Mahmoud, Z.H., et al., Synthesis and characterization of chitosan sheet modified by varied weight ratio of anatase (TiO_2) nano mixture with Cr (VI) adsorbing. *Kuwait Journal of Science*, 2023. 50(3): p. 290-299.
- [9] Zhang, J., et al., Photocatalytic removal of chromium (VI) and sulfite using transition metal (Cu, Fe, Zn) doped TiO_2 driven by visible light: Feasibility, mechanism and kinetics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019. 80: p. 23-32.
- [10] Khan, M.M., et al., Role of Fe doping in tuning photocatalytic and photoelectrochemical properties of TiO_2 for photodegradation of methylene blue. *Optics & Laser Technology*, 2019. 118: p. 170-178.
- [11] Li, R., T. Li, and Q. Zhou, Impact of titanium dioxide (TiO_2) modification on its application to pol-

جدول ۴. ثابت سرعت (k) واکنش یک چرخه تخریب فوتوکاتالیستی



Table 4. Rate Constant (k) for one cycle of Photocatalytic Degradation Reaction for TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$.

Sample	k, min ⁻¹	R ²
TiO_2	0.00295	0.97569
Composite ($\text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$)	0.00508	0.96584

کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ با استفاده از ترکیب فیزیکی نانوذرات TiO_2 و مکسن Ti_3C_2 سنتز و مورد بررسی قرار گرفت. هدف از این رویکرد، بهره‌گیری از ساختار دوبعدی مکسن و ویژگی‌های الکترونیکی منحصر به فرد آن در جهت بهبود انتقال و جداسازی بارهای نانوذرات TiO_2 و کاهش بازترکیب الکترون-حفره بود. نتایج حاصل از آزمون‌های XRD تأییدکننده حفظ فاز آاناتاز TiO_2 و تشکیل موفق مکسن Ti_3C_2 بود. تصاویر FE-SEM نشان داد که نانوذرات TiO_2 به طور یکنواخت بر سطح صفحات مکسن توزیع یافته‌اند و این امر بستر مناسبی برای افزایش سطح تماس و بهبود فرآیندهای فوتوکاتالیستی فراهم می‌آورد. آنالیز BET نیز افزایش مساحت سطح ویژه کامپوزیت نسبت به TiO_2 را نشان داد که نقش مهمی در افزایش نقاط فعال واکنش داشت. افزون بر این، نتایج DRS و نمودار Tauc کاهش شکاف انرژی کامپوزیت ($2/66 \text{ eV}$) نسبت به TiO_2 خالص ($3/2 \text{ eV}$) را آشکار ساخت، که مبنای افزایش قابلیت جذب نور مرئی می‌باشد. ارزیابی طیف PL نیز بیانگر کاهش سرعت بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره در کامپوزیت و در نتیجه افزایش عمر حامل‌های بار بود. آزمون عملکرد فوتوکاتالیستی بر مبنای یک چرخه تخریب متیلن بلو نشان داد که بازده تخریب کامپوزیت (۴۵٪) نسبت به TiO_2 خالص (۲۹٪) به طور چشمگیری بیشتر است. بر مبنای این داده‌ها می‌توان نتیجه گرفت که افزودن مکسن Ti_3C_2 به ساختار TiO_2 منجر به بهبود خواص نوری، ساختاری و عملکرد فوتوکاتالیستی گردید. این کامپوزیت، با افزایش سطح ویژه، کاهش شکاف انرژی، ارتقاء فرآیندهای جذب نور و کاهش بازترکیب حامل‌های بار، قابلیت بالایی را در حذف آلاینده‌های آلی تحت نور مرئی از خود نشان داد. بنابراین، کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ می‌تواند به عنوان یک گزینه مناسب برای کاربردهای فوتوکاتالیستی تصفیه پساب معرفی شود و زمینه مناسبی برای تحقیقات آتی در حوزه فوتوکاتالیست‌های پیشرفته فراهم نماید.

- lution treatment—a review. *Catalysts*, 2020. 10(7): p. 804.
- [12] Li, K., et al., Carbon nitride nanodots decorated brookite TiO_2 quasi nanocubes for enhanced activity and selectivity of visible-light-driven CO_2 reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017. 203: p. 910-916.
- [13] Chen, X., et al., Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 2011. 331(6018): p. 746-750.
- [14] Zhu, Q., et al., Dopant-induced edge and basal plane catalytic sites on ultrathin C_3N_4 nanosheets for photocatalytic water reduction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020. 19(8): p. 7497-7502.
- [15] Wang, X., et al., Insights into the function of semi-metallic 1T' phase ReS_2 as cocatalyst decorated g- C_3N_4 nanotubes for enhanced photocatalytic hydrogen production activity. *Materials Today Advances*, 2022. 15: p. 100257.
- [16] سنتز نانوذرات تیتانیوم دی اکسید احیاشده جهت تخریب مواد رنگزای آلی. مواد پیشرفته و پوشش. نیکنام: 47(12. 2024) p. 324-334.
- [17] Novoselov, K.S., et al., Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 2004. 306(5696): p. 666-6-69.
- [18] Fiori, G., et al., Electronics based on two-dimensional materials. *Nature nanotechnology*, 2014. 9(10): p. 768-779.
- [19] Naguib, M., et al., Two-dimensional transition metal carbides. *ACS nano*, 2012. 6(2): p. 1322- 1331.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] Barsoum, M., et al., Fabrication and electrical and thermal properties of Ti_2InC , Hf_2InC and $(\text{Ti}, \text{Hf})_2\text{InC}$. *Journal of alloys and compounds*, 2002. 340(12): p. 173-179.
- [24] 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.
- [25] Sun, Z., et al., Bonding and classification of nanolayered ternary carbides. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 2004. 70(9): p. 092102.
- [26] 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.
- [27] بررسی نقش مکسن ها در کاربردهای فتوکاتالیستی. مواد پیشرفته و پوشش های نوین ص. الوانی: 47(12. 2024) p. 246-264.
- [28] Li, H., et al., Atomic interface engineering of single-atom Pt/ TiO_2 - Ti_3C_2 for boosting photocatalytic CO_2 reduction. *Small*, 2023. 19(34): p. 2301711.
- [29] Qiang, W., et al., Ti_3C_2 MXene derived (001) $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ heterojunctions for enhanced visible-light photocatalytic degradation of tetracycline. *Materials Today Communications*, 2022. 33: p. 104216.
- [30] Liu, P., et al., In situ oxidative growth to form compact TiO_2 - Ti_3C_2 heterojunctions for photocatalytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024. 80: p. 1243-1254.
- [31] Lee, D.-E., et al., Dual-cocatalyst-promoted photocatalytic treatment of persistent waterborne pollutants via in situ MXene-derived $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ hybrids with plasmonic Ag nanoparticles. *Separation and Purification Technology*, 2025. 352: p. 128261.
- [32] Liu, X., et al., Ti_3C_2 MXene-derived TiO_2 @C attached on Bi_2WO_6 with oxygen vacancies to fabricate S-scheme heterojunction for photocatalytic antibiotics degradation and NO removal. *Chinese Chemical Letters*, 2025: p. 110882.
- [33] Akpan, U. and B. Hameed, The advancements

