

مروری بر مواد دوبعدی مکسین و کاربرد آنها در افزایش ویژگی فوتوکاتالیستی نیمرساناها

رضوانه امراللهی بیوکی^{*}، پونه نایی

دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده

ترکیبات دوبعدی کاربردی، نیتریدی و کربونیتریدی فلزهای واسطه (مکسین‌ها) که برای نخستین بار در سال ۲۰۱۱ سنتز شدند، به دلیل داشتن تنوع شیمیایی بالا، پیچیدگی‌های ساختاری و رسانایی الکتریکی شبیه فلزات کاربردهای زیادی در باتری‌های یونی، حسگرها، ذخیره کننده‌های انرژی و ... پیدا کرده‌اند. از طرفی خانواده مکسین به دلیل دارا بودن مساحت سطحی بالا، گروه‌های عاملی و همچنین، تسریع در جداسازی حامل‌های بار، یکی از ارزشمندترین انتخاب‌ها برای بهبود و افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی نیمرساناها به شمار می‌روند. در این مقاله سعی شده است مروری بر ساختار، روش‌های ساخت مکسین و همچنین، تاثیر آن در خاصیت فوتوکاتالیستی نیمرساناها در فرایند تخریب رنگ‌دانه‌ها، شکافت فوتوکاتالیستی آب و فرایند کاهش CO_2 طبق پژوهش‌های انجام شده انجام شود.

واژه‌های کلیدی: مکسین‌ها، فوتوکاتالیست، رنگ‌دانه‌ها، شکافت آب، کاهش CO_2

ایمیل نویسنده مسئول: Amrollahir@iust.ac.ir

۱- مقدمه

از سده بیستم میلادی تا به امروز به دلیل پیشرفت سریع در صنعت و افزایش جمعیت و همچنین درخواست بیشتر برای تامین انرژی، خسارت‌های بیشماری به محیط زیست وارد شده است. در حال حاضر، پژوهشگران زیادی از سراسر دنیا به دنبال کاهش مشکلات کمبود انرژی، گرمایش زمین و همچنین آلودگی‌های محیط زیست هستند و دریافته‌اند که با هدایت کشورهای دنیا به سمت استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر نظیر انرژی خورشیدی، بادی و ... می‌توان استفاده از سوخت‌های فسیلی را کاهش داده و انرژی‌های تجدیدپذیر را به صورت تجاری جایگزین آن‌ها کرد [۱-۴].

در دهه‌های اخیر فناوری فوتوکاتالیستی به عنوان یکی از روش‌های سبز برای حل مشکلات محیط زیستی و انرژی پا به عرصه وجود گذاشته است و توسعه فوتوکاتالیست‌ها به عنوان کاتالیست‌هایی با هزینه کم تولید، پایداری سلولی و فعالیت بالا توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند [۵]. روش فوتوکاتالیستی یکی از رویکردهای قابل اعتماد است که در آن با برانگیزش نوری یک فوتوکاتالیست به کمک جذب تابشی با انرژی معادل یا بزرگ‌تر از نوار رسانش، انجام فرایند فوتوکاتالیستی برای آلودگی‌هایی مانند رنگ‌دانه‌ها، واکنش شکافت آب و واکنش کاهش CO_2 صورت می‌گیرد [۶-۷].

در چند دهه گذشته پژوهش زیادی بر روی نیم رساناها با داشتن شکافت انرژی مناسب، پاسخ‌دهی به تابش نور، دوست‌دار محیط زیست بودن و پایداری گرمایی و شیمیایی

آن‌ها انجام شده است [۸]. همچنین نیم رساناها ی زیادی از جمله ZnO [۹]، TiO_2 [۱۰]، In_2S_3 [۱۱]، CdS [۱۲]، Fe_2O_3 [۱۳]، BiOX [۱۴]، $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [۱۵] و ... به دلیل حساسیت به طول موج تابش و ساختار الکترونیکی منحصر به فرد برای تخریب آلودگی‌ها، تولید هیدروژن و تبدیل CO_2 به سوخت هیدروکربنی کشف شده‌اند. از طرفی این نیم رساناها به دلایل متفاوتی مانند جذب کم تابش در ناحیه مرئی، عدم داشتن سایت‌های فعال و همچنین، کوتاه بودن طول عمر جدایی حامل‌های بار در آن‌ها نمی‌توانند به تنهایی نقش بسزایی در واکنش فوتوکاتالیستی از خود نشان دهند [۸ و ۱۶]. در همین راستا روش‌های متفاوتی برای افزایش ویژگی فوتوکاتالیستی نیم‌رساناها از جمله ناخالص کردن، اصلاح سطح، تولید نانوچندسازه (ایجاد پیوندهای ناهمگن و ...) وجود دارد که باعث بهبود ویژگی فوتوکاتالیستی آن‌ها می‌شود [۱۷-۱۹]. مواد دوبعدی یکی از گزینه‌های خوب برای چندسازه کردن یا ترکیب آن‌ها با مواد نیم رسانا و افزایش ویژگی فوتوکاتالیستی آن‌ها است. ساختار مواد دوبعدی به صورتی است که با انتقال حامل‌های نوری به سطح باعث افزایش روند فرایند فوتوکاتالیستی می‌شوند و همچنین، این مواد به دلایل متفاوتی همچون داشتن سطح زیاد، شکاف انرژی مناسب، سایت‌های فعال و ... نور فرابنفش و مرئی بیشتری را جذب می‌کنند [۲۰ و ۲۱]. در دهه اخیر ماده دوبعدی به نام مکسین^۱ که از یک

¹ MXene

OH⁻، حفره (h⁺) و رادیکال سوپراکسید (O₂⁻) وجود دارند که در فرایند واکنش‌های فوتوکاتالیستی ایفای نقش می‌کنند [۲۵-۲۷]. از طرفی تا به امروز نیم رساناهای بسیاری برای اثرگذاری تحت نور مرئی کشف شده‌اند ولی در پژوهش‌های انجام گرفته استفاده از نیم رساناها به تنهایی به دلایلی چون: بازترکیبی سریع حامل‌های بار در آنها، نداشتن سایت‌های فعال، جذب کم تابش در ناحیه مرئی سبب کاهش اثربخشی کوانتومی و عملکرد ضعیف آنها در انجام فرایند فوتوکاتالیستی شده است [۸، ۶]. مواد مکسین به دلیل هدایت الکتریکی فوق‌العاده بالا، ناحیه سطحی زیاد و دارا بودن سایت‌های فلزی بی‌شمار، جایگاه بسیار خوبی در ترکیب با نیم رساناها برای بهبود نقش کاتالیستی آنها پیدا کرده‌اند [۲۴]. زمانی که ماده نیم رسانا/مکسین تحت تابش نور قرار می‌گیرد، الکترون‌های برانگیخته شده در نوار رسانش نیم رسانا به سمت ناحیه اتصال نیم رسانا/مکسین سرازیر می‌شوند که این اتفاق به دلیل منفی بودن پتانسیل نوار رسانش نیم رسانا نسبت به سطح انرژی فرمی مکسین است و این جابجایی الکترون‌ها سبب تراز شدن سطح انرژی فرمی و کاهش شکاف انرژی می‌شود [۲۸]. همچنین با تجمع الکترون‌ها در مکسین و تجمع حفره‌ها در نیم رسانا یک بار فضایی در ناحیه اتصال مکسین و نیم رسانا ایجاد شده و در نهایت باعث شکل‌گیری سد شاتکی می‌گردد. سد به‌وجود آمده در ناحیه اتصال، از برگشت الکترون به سمت نیم رسانا جلوگیری می‌کند. بنابراین سد شاتکی به عنوان یک تله برای الکترون عمل کرده و طول عمر بازترکیبی الکترون-حفره را افزایش می‌دهد [۲۸ و ۲۹]. همچنین، این بارهای تجمع یافته در مکسین با مولکول‌های موجود در سطح واکنش داده و باعث تشکیل رادیکال‌های آزاد برای تخریب آلودگی‌ها، تولید هیدروژن و همچنین، کاهش CO₂ می‌شوند [۸].

۲-۱- سد شاتکی

سد شاتکی^۲، که به نام والتر اچ شاتکی^۳ نام‌گذاری شده است، یک سد انرژی بالقوه برای الکترون‌های تشکیل شده در یک پیوند فلز-نیم رسانا است. در واقع زمانی که یک فلز در تماس مستقیم با یک نیم رسانا نوع n قرار گیرد و تابع کار آن بزرگتر از عملکرد کاری نیم رسانا باشد. در فصل مشترک آنها سدی به نام سد شاتکی ایجاد می‌شود که دارای ویژگی یکسوسازی است که مناسب برای استفاده در دیود است. در شکل ۲-الف شماتیکی از پیوند فلز و نیم رسانا نوع n و ایجاد سد شاتکی بین آنها به نمایش درآمده است که در آن Φ_B ارتفاع سد شاتکی، Φ_m تابع کار فلز، ω ضخامت لایه بار فضایی، eV_s پتانسیل سد، χ_s وابستگی الکترونی نیم رسانا و E_F و E_V، E_C به ترتیب مربوط به پایین‌ترین نوار رسانش، بالاترین نوار ظرفیت و انرژی فرمی است. یکی از خصوصیات اصلی سد

کریستال سه بعدی به نام مکس گرفته می‌شود، پا به عرصه ظهور گذاشت. مکسین‌ها صفحات مولکولی هستند که از کاربیدها و نیتريد‌های فلزات واسطه مانند تیتانیوم و ... ساخته شده‌اند و دارای مورفولوژی منحصربه‌فرد، ظرفیت حجمی بالا، خاصیت آبدوستی و ... هستند. علاوه بر این گروه‌های عاملی چون OH، O، F و Cl در مکسین‌ها و ویژگی منحصربه‌فرد ذکر شده از آنها سبب افزایش فعالیت‌های سطحی و تسهیل نیروهای برهمکنشی شده که همین امر موجب افزایش کاربردهای مکسین‌ها در صنایع متفاوت می‌شود (شکل ۱) [۲۳ و ۲۲، ۸].

در همین راستا در این مقاله مروری به مطالعه و بررسی مکسین و همچنین به بررسی پژوهش‌های انجام گرفته در زمینه بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نیم‌رساناها توسط مکسین پرداخته‌ایم.



شکل ۱. کاربردهای شناخته شده برای مکسین [۲۴]

۱-۱- فرایند فوتوکاتالیستی

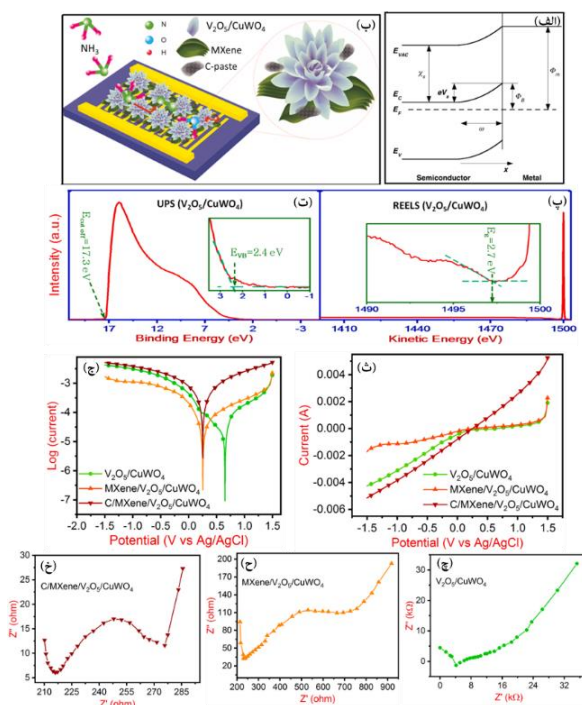
وقتی که یک فوتوکاتالیست در معرض تابش فوتون‌هایی با انرژی بیشتر یا معادل شکاف انرژی نیم‌رسانا قرار می‌گیرد، انرژی لازم برای جهش الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش فراهم می‌شود. در واقع برای واکنش فوتوکاتالیستی سه گام اصلی وجود دارد که شامل:

۱. جذب نور با فوتوکاتالیست برای ایجاد جفت‌های الکترون-حفره
۲. جدا کردن بارها و انتقال آنها به سطح فوتوکاتالیست
۳. انجام واکنش‌های الکتروکاتالیستی بر سطح [۲۵ و ۲۶]

با برانگیخته شدن الکترون، حفره‌های جامانده در نوار ظرفیت باعث اکسید شدن آب شده و اکسیژن را تولید می‌کند. بنابراین جفت الکترون-حفره ایجاد شده، می‌تواند به سطح نیم رسانا انتقال پیدا کرده و در اکسید کردن و واکنش‌های کاهشی شرکت کند. همچنین سه گروه فعال اصلی شامل رادیکال هیدروکسیل

² Schottky barrier

³ Walter H. Schottky



شکل ۲. (الف) شماتیکی از سد شاتکی ایجاد شده در فصل مشترک فلز- نیم رسانا، (ب) شماتیکی از طراحی و ساخت سنسور نیم رسانا، (پ) و (ت) به ترتیب برای سنجش آمونیاک، (پ) و (ت) به ترتیب مربوط به نمودار REELS و UPS ماده $V_2O_5/CuWO_4$ ، (ث) و (ج) به ترتیب مربوط به نمودارهای جریان و لگاریتم جریان بر حسب پتانسیل برای ماده $V_2O_5/CuWO_4$ ، (چ)، (ح) و (خ) به ترتیب مربوط به نمودار EIS $MXene/V_2O_5/CuWO_4$ ، $V_2O_5/CuWO_4$ و $C/MXene/V_2O_5/CuWO_4$

۲- مکسین

برای نخستین بار در سال ۲۰۱۱ تحقیق و بررسی بر روی مواد دوبعدی شامل نیتrideها، کاربیدها و کربونیتrideها صورت گرفت و در آن زمان نخستین ماده دو بعدی کاربردی به نام Ti_3C_2 توسط مایکل نگیب^۴ و همکارانش ساخته شد [۳۰]. انجام این کار در سال ۲۰۱۱ باعث شد تا گزارش‌های تئوری و آزمایشگاهی فراوانی حول این مواد دوبعدی صورت بگیرد. تا به امروز بیش از ۸۰ نوع مکسین با ترکیبات گوناگون شناسایی شده است که بیش از ۳۰ مکسین مانند Ti_3C_2 ، Ti_2C ، Ti_3CN ، $TiNbC$ ، Mo_2C ، Ta_4C_3 و ... به مرحله ساخت در آزمایشگاه رسیده‌اند [۸]. مکسین از یک نوع ماده سرامیکی سه لایه به نام مکس ساخته می‌شود که فاز مکس دارای ساختار لایه‌ای به صورت شش ضلعی است [۳۰] و با فرمول $M_{n+1}AX_n$ ($n=1-4$) M فلز واسطه، A آلومینیوم یا سیلیکون و X کربن یا نیتروژن شناخته می‌شود. در فاز مکس اتم‌های M و X با پیوند کووالانسی به هم وصل می‌شوند و لایه‌های $M-X$ توسط یک لایه اتمی A که از طریق یک پیوند فلزی به M وصل است به صورت متناوب

شاتکی، ارتفاع سد شاتکی یا همان Φ_B است که مقدار آن به ترکیب نیم رسانا و فلز بستگی دارد [۲۹]. در سال ۲۰۲۱ گروهی اقدام به طراحی و ساخت اتصال شاتکی بر پایه مکسین ($MXene/V_2O_5/CuWO_4$) برای سنجش آمونیاک براساس تغییرات مقاومت الکتریکی در هوا و آمونیاک کردند (شکل ۲-ب). در این پژوهش طبق شکل ۲-پ و ت که به ترتیب مربوط به طیف‌سنجی افت انرژی الکترون بازتابی (REELS) و طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ماوراءبنفش (UPS) است مشخص شد که شکاف انرژی در پیوند ناهمگن $V_2O_5/CuWO_4$ طبق شکل ۲-پ برابر با ۲.۷ eV است و طبق شکل ۲-ت بالاترین نوار ظرفیت دارای انرژی ۲.۴ eV است. طبق این دو آنالیز موجودیت ماده $V_2O_5/CuWO_4$ براساس نیم رسانا نوع n به اثبات رسید. همچنین همانطور که در شکل ۲-ت مشخص است، انرژی قطع برای این ماده ۱۷.۳ eV بوده که این امر نشان‌دهنده تابع کار ۳.۹ eV این نیم رسانا نوع n است که آن را کاندیدی مناسب برای ترکیب با مکسین $Ti_3C_2T_x$ با تابع کار ۶.۱۷ eV برای ایجاد یک پیوند یا اتصال شاتکی می‌کند. این گروه با استفاده از نمودارهای جریان-ولتاژ و لگاریتم جریان بر حسب پتانسیل که در شکل ۲-ج و ح آمده است نشان دادند که با پیوند ماده $V_2O_5/CuWO_4$ با مکسین جریان در ناحیه پتانسیل منفی رفتاری متفاوت از $V_2O_5/CuWO_4$ خالص داشته و به سمت ویژگی یکسوسازی حرکت کرده و این مهره تأییدی بر دو آنالیز UPS و REELS در ایجاد پیوند شاتکی است. همچنین طبق شکل ۲-چ، ح و خ که به ترتیب مربوط به طیف‌سنج امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) $V_2O_5/CuWO_4$ ، $MXene/V_2O_5/CuWO_4$ و $C/MXene/V_2O_5/CuWO_4$ (که نشان‌دهنده میزان مقاومت انتقال بار در مواد) است، دو ماده سنتز شده بر پایه مکسین (شکل ۲-ح و خ) دارای مقاومت کمتری در انتقال بار از الکتروود به محلول الکترولیت بوده که این امر به دلیل ایجاد سد شاتکی بین مکسین و $V_2O_5/CuWO_4$ است [۲۳].

گروه‌های عاملی مانند H، O و F پر می‌شود [۳۶]. روش لایه‌برداری برای مکسین‌های متفاوت بسته به ساختار، پیوند اتمی و... به مقدار HF، دما و زمان مشخصی نیاز دارد. از طرفی روش HF به عنوان یک روش سمی شناخته می‌شود و مقدار زیاد آن برای محیط زیست خطرناک بوده و تولید مکسین با استفاده از این روش در مقیاس بالا تقریباً غیر ممکن است [۳۸].

۲-۱-۲- اچینگ اسیدی مبتنی بر فلوراید اصلاح شده

به دلیل سمی بودن روش HF تحقیقات بی‌شماری در پی کشف راه جدید برای لایه‌برداری از فاز مکس صورت گرفت. علاوه بر HF می‌توان از ترکیب نمک فلوراید (LiF , NaF , KF , FeF_3) و ... و اسیدهای قوی مانند HCl و H_2SO_4 برای تولید مکسین بهره برد [۳۶ و ۳۹]. در این روش H^+ آزاد شده از اسید قوی و F^- ایجاد شده توسط نمک فلوراید با هم ترکیب شده و هیدروژن فلوراید یا همان HF را که برای لایه‌برداری از فاز مکس استفاده می‌شود را به وجود می‌آورد. همچنین کاتیون‌های آزاد شده از نمک فلوراید (Li^+ , Na^+ , K^+ و Fe^+) و مولکول‌های آب با وارد شدن در بین لایه‌های مکسین سبب افزایش فاصله بین لایه‌ها و کاهش پیوند بین آن‌ها می‌شود [۴۰]. پس با استفاده از این روش که خطر کمتری برای محیط زیست نسبت به HF دارد، می‌توان مکسین با نواقص کمتر، اندازه بزرگتر و همچنین مکسین تک‌لایه و با لایه‌های کم بدون اضافه کردن هیچ‌گونه مولکول آلی تولید کرد. از طرفی در روش HF می‌توان به آسانی به مورفولوژی آکاردئون برای مکسین رسید در حالی که در روش مبتنی بر فلوراید اصلاح شده برای رسیدن به مورفولوژی مورد نظر به مدت زمان و دمای بیشتری نیاز هست [۳۶ و ۳۸].

۳-۱-۲- اچینگ با نمک مذاب

روش دیگری که به عنوان روش اچینگ تر شناخته می‌شود اچینگ با نمک مذاب است. این روش برای تولید مکسین به مدت زمان کوتاهی نیاز دارد و همچنین، می‌تواند افزون بر تولید مکسین‌های کاربریدی مکسین‌های نبتیدی با پایداری کمتر را تولید کند [۳۶ و ۴۱]. در این روش تولید مکسین با اضافه کردن فاز مکس مانند $Ti_{n+1}Al_n$ در نمک مذاب فلوراید (KF و LiF, NaF) در دمای بیش از $500^{\circ}C$ تحت گاز آرگون صورت می‌گیرد. در این روش علاوه بر مزایایی که وجود دارد مکسین با بلورینگی کم و نواقص زیاد تولید می‌شود [۳۸].

۴-۱-۲-۳-۴-۵-۶-۷-۸-۹-۱۰-۱۱-۱۲-۱۳-۱۴-۱۵-۱۶-۱۷-۱۸-۱۹-۲۰-۲۱-۲۲-۲۳-۲۴-۲۵-۲۶-۲۷-۲۸-۲۹-۳۰-۳۱-۳۲-۳۳-۳۴-۳۵-۳۶-۳۷-۳۸-۳۹-۴۰-۴۱-۴۲-۴۳-۴۴-۴۵-۴۶-۴۷-۴۸-۴۹-۵۰-۵۱-۵۲-۵۳-۵۴-۵۵-۵۶-۵۷-۵۸-۵۹-۶۰-۶۱-۶۲-۶۳-۶۴-۶۵-۶۶-۶۷-۶۸-۶۹-۷۰-۷۱-۷۲-۷۳-۷۴-۷۵-۷۶-۷۷-۷۸-۷۹-۸۰-۸۱-۸۲-۸۳-۸۴-۸۵-۸۶-۸۷-۸۸-۸۹-۹۰-۹۱-۹۲-۹۳-۹۴-۹۵-۹۶-۹۷-۹۸-۹۹-۱۰۰

در اکثر روش‌های اچینگ تر مکسین در حضور فلوراید تولید می‌شود که همین امر موجب گروه‌های عاملی F و O بر روی سطح مکسین شده [۹] و ممکن است کارایی مکسین برای کاربرد مورد نظر را مختل کند [۳۸]. روش اچینگ بدون فلوراید یکی از روش‌های موجود برای تولید مکسین در حضور یک ماده

مرتب شده‌اند. از طرفی پیوند فلزی ما بین M-A به مراتب از پیوند کووالانسی M-X ضعیف‌تر است برای همین تحت فشار، گرما یا فلز مذاب راحت‌تر شکسته می‌شود [۳۱-۳۳]. مکسین با ساختار هگزگونال فشرده HCP با زدایش لایه A از فاز مکس و با فرمول $M_{n+1}X_nT_x$ (M فلز واسطه مانند Ti, Ta, Nb, Mo و، X کربن و نیتروژن یا هردوی آن‌ها، T مربوط به گروه‌های عاملی مانند OH, O, F و Cl) تولید می‌شود [۳۴]. در شکل ۳ عناصر تشکیل دهنده‌ی فاز مکس و مکسین که تا به امروز شناسایی شده‌اند آورده شده است. مکسین‌ها مانند Ti_3C_2 می‌توانند تابش فرابنفش را در دامنه ۳۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر جذب کرده و علاوه بر این بسته به ضخامت مکسین قادر به جذب نور مرئی در ناحیه ۷۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر هم هستند [۲۴].

[illegible]

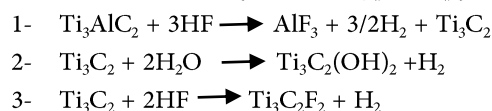
شکل ۳. عناصر جدول مندلیف که برای فاز مکس و ماده دوبعدی مکسین استفاده می‌شوند [۳۵].

۱-۲- روش ساخت مکسین

برای ساخت مکسین دو روش کلی "اچینگ تر" (روش بالا به پایین) و غیر اچینگ (پایین به بالا) وجود دارد. در روش اچینگ تر تلاش بر برداشتن ضعیف‌ترین لایه (A) از فاز مکس به روش‌های متفاوت است. در روش اچینگ دمای ساخت و همچنین نوع فلزات اچ کننده تأثیر قابل توجهی در نقش مکسین دارند و شرایط ساخت حتی می‌تواند نقش کاتالیستی مکسین را به طور مستقیم تحت تأثیر قرار دهد [۳۶]. در ادامه مروری کوتاه در رابطه با روش‌های ذکر شده خواهیم داشت.

۱-۱-۲- اچینگ با اسید هیدروفلوئوریک (HF)

روش لایه‌برداری با اسید هیدروفلوئوریک در سال ۲۰۱۱ برای نخستین بار توسط نگیب و همکارانش مورد استفاده قرار گرفت [۳۰]. امروزه روش HF به دلیل آسان بودن، تطبیق‌پذیری و انعطاف‌پذیری خوب به یک روش رایج برای لایه‌برداری از فاز مکس تبدیل شده است [۳۷]. در گزارش ارائه شده توسط نگیب و همکاران فاز مکس Ti_3AlC_2 طبق سه رابطه زیر توانست سب تولید مکسین $Ti_3C_2T_x$ شود.



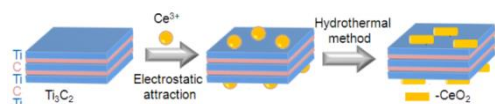
در روش لایه‌برداری با HF به دلیل وجود آنیون‌های فلوراید و گروه‌های OH وقتی لایه‌ی A از بین می‌رود، سطح مکسین از

۲-۲- روش ساخت فوتوکاتالیست نیم رسانا/مکسین

برای افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی نیم رساناها می‌توان از ترکیب آن‌ها با مواد دوبعدی مکسین بهره برد که در کاربرد فوتوکاتالیستی معمولاً مکسین‌ها به عنوان زیرلایه استفاده می‌شوند [۳۶]. روش‌های گوناگونی برای تولید فوتوکاتالیست نیم رسانا/مکسین وجود دارد از جمله روش‌های هیدروترمال، کلسیناسیون، خودآرایی، سل ژل، سولوترمال و ... است. در اینجا تنها روش‌هایی که به صورت گسترده برای ساخت چندسازه بر پایه مکسین مورد استفاده قرار می‌گیرند به طور خلاصه بیان شده است.

۲-۲-۱- روش هیدروترمال^۸

روش هیدروترمال به تهیه مواد مورد نیاز از طریق واکنش شیمیایی که در آن از آب به عنوان کانی‌ساز اصلی استفاده می‌شود، اشاره دارد. در این روش مواد در یک ظرف در بسته (آتوکلاو) در دما و فشار بالاتر از محیط (1MPa~1GPa) ساخته می‌شوند [۸ و ۳۶]. روش هیدروترمال به دلیل مزایای بسیاری چون دواستدار محیط‌زیست بودن، روش سنتز تک مرحله‌ای و انتشار مواد در تمام محلول روش محبوبی به شمار می‌رود. همچنین، این روش نسبت به روش‌های دیگر به دلیل نیاز کم به ادوات، انرژی و مواد خام یکی از روش‌های ارزان قیمت به حساب می‌آید [۶ و ۳۸]. همچنین، فوتوکاتالیست‌های تهیه شده به روش هیدروترمال از خلوص بالا و پراکندگی و مورفولوژی کنترل شده‌ای برخوردار هستند [۳۶]. در سال ۲۰۱۷ در پژوهشی نانوجندسازه $\text{CeO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ به روش هیدروترمال سنتز شد (شکل ۵). در این پژوهش ابتدا 0.2 g پودر Ti_3C_2 در 20ml آب فوق خالص ریخته شد و به مدت یک ساعت در دمای محیط به هم زده شد. سپس 0.13 g از $\text{H}_2\text{O Ce}(\text{NO}_3)_3$ و 0.02 g از $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ به محلول اضافه و باز به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. در آخر محلول آماده شده در یک آتوکلاو ریخته شد و در دمای 180°C به مدت ۲۴ ساعت در آن قرار گرفت. بعد از زمان مشخص رسوبات توسط سانتریفیوژ گرفته و چندین بار با آب و اتانول شسته شد و در نهایت در دمای 40°C خشک شد [۲۸].



شکل ۵. شماتیکی از تولید نانوجندسازه $\text{CeO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ به روش هیدروترمال [۲۸]

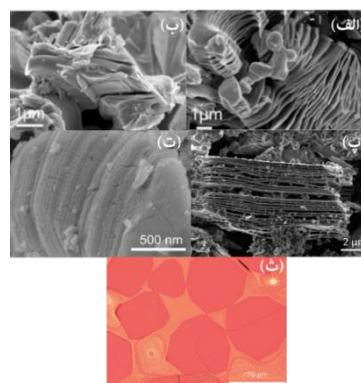
۲-۲-۲- روش سولوترمال^۹

این روش بسیار شبیه به روش هیدروترمال است ولی برخلاف روش هیدروترمال در این روش حلال غیر آبی (حلال‌های آلی)

غیر فلورایدی مانند محلول بازی NaOH [۴۲]، TMAOH [۴۳] و یا محلول الکترولیتی با ترکیب NH_4Cl و TMAOH [۴۴] است. در روش اچینگ با استفاده از محلول بازی NaOH طبق گزارشی که ژانگ^۶ و برای تولید Ti_3C_2 ارائه دادند مشخص شد که دمای بالای واکنش و مقدار زیاد NaOH می‌تواند در تسریع حل شدن Al کمک کننده باشد و علاوه بر این به دلیل کم بودن آلودگی‌ها در این واکنش، گروه‌های عاملی مانند OH و O بدون حضور گروه‌های عاملی F بر روی سطح Ti_3C_2 ایجاد شوند [۴۲]. در فرایند لایه‌برداری در واکنش TMAOH که توسط ژوان^۷ و همکاران انجام شد TMAOH قادر بود با هیدرولیز کردن Al باعث تولید مکسین با $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ بر روی سطح آن شود که ممکن است باعث تأثیر منفی بر روی کاربرد مکسین شود [۴۳].

۲-۱-۴- روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD)

علاوه بر روش بالا به پایین اچینگ تر می‌توان از روش پایین به بالا مانند روش CVD برای تولید مکسین با کیفیت بالا استفاده کرد [۳۸]. در سال ۲۰۱۵ گروهی موفق به تولید مکسین $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ با ضخامت بسیار کم با اندازه 100 nm در دما و مدت زمان کم شدند [۴۵]. این گروه اعلام کردند که مکسین تولید شده دارای پایداری بسیار بالا در شرایط محیطی است و در مقایسه با اچینگ تر مکسین تولید شده دارای بی‌نظمی و نواقص کمتر و همچنین، دارای غلظت کمتر ناخالصی‌ها است. در شکل ۴ تصاویر SEM و ایتیکی مربوط به مکسین‌های تولید شده توسط روش‌های ذکر شده آورده شده است.



شکل ۴. تصاویر SEM و ایتیکی مکسین‌های (الف) Ti_3C_2 تولید شده توسط روش HF [۴۶]، (ب) Ti_3C_2 تولید شده توسط روش اچینگ اسیدی مبتنی بر فلوراید اصلاح شده [۴۶]، (پ) Ti_3C_2 تولید شده توسط روش اچینگ نمک مذاب [۴۹]، (ت) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ تولید شده توسط روش اچینگ بدون حضور فلوراید [۴۲]، (ث) Mo_2C تولید شده توسط روش CVD [۴۵]

^۵ Tetramethylammonium hydroxide

^۶ Zhang

^۷ Xuan

^۸ Hydrothermal

^۹ Solvothermal

سریع تکنولوژی باعث شده است که پساب‌های صنعتی، کشاورزی و خانگی در مکان‌های متفاوتی از جمله نزدیک‌ترین منابع آبی مانند دریاها، دریاچه‌ها و رودخانه‌ها تخلیه شوند و ترشحات ایجاد شده از این پساب‌ها آلودگی غیرقابل تصوری را ایجاد می‌کند. امروزه پساب‌های حاوی آلاینده‌های آلی مانند رنگ‌دانه‌ها یکی از مهم‌ترین آلودگی‌های ذکر شده از نظر حجم رنگ، تخلیه و ترکیب در تمام دنیا هستند. رنگ‌های سنتتیک مانند متیلن بلو و ... به دلیل سمی، جهش‌زا و سرطان‌زا بودن برای اکوسیستم خطرناک بوده و می‌توانند باعث بروز آلرژی، تحریک‌های پوستی و حتی جهش‌های ژنتیکی در انسان شوند. همچنین، این رنگ‌ها به دلیل پایداری که در مقابل نور، دما و میکروب‌ها دارند به عنوان یکی از ترکیبات مقاوم شناخته می‌شوند [۱ و ۲].

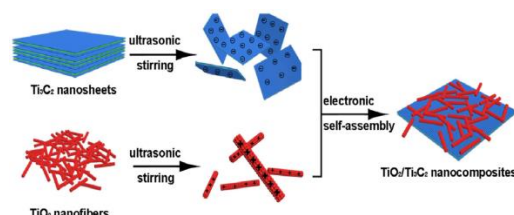
روش‌های متفاوتی از جمله فیلتراسیون غشایی، اکسیداسیون شیمیایی، جذب، تخریب فوتوکاتالیستی و تجزیه زیستی برای تصفیه آلاینده‌های موجود در آب وجود دارد [۲] که برخی از این روش‌ها نه تنها کارآمد نبوده بلکه باعث انتقال آلودگی از یک نوع به نوعی دیگر و در نتیجه منجر به تولید یک آلاینده جدید می‌شوند. در این حین روش تخریب فوتوکاتالیستی به عنوان یکی از رویکردهای قابل اعتماد در تصفیه آلاینده‌های رنگ‌دانه از آب مورد توجه قرار گرفته است [۷]. تا به امروز بسیاری از مواد شناخته شده برای واکنش فوتوکاتالیستی به‌تنهایی قادر به ارائه بازدهی بالا نبوده‌اند. نیم رساناهای آشنایی هم‌چون TiO_2 ، ZnO و ... به دلیل شکاف انرژی زیاد و بازترکیبی سریع جفت الکترون-حفره در آن‌ها و مواد دوبعدی مانند مکسین به دلیل ثبات ضعیف در حضور مولکول اکسیژن، تجمع‌پذیری و انعطاف‌پذیری مکانیکی محدود، به‌تنهایی نقشی به‌سزایی در فرایند فوتوکاتالیستی ندارند [۴۹، ۵۰]. از طرفی مواد دوبعدی مکسین به دلیل وجود گروه‌های عاملی در آن‌ها دارای سطح منفی بوده که همین امر موجب جذب کاتیون‌های فلزی از طریق کشش الکترواستاتیکی می‌شود. همین کشش مورد نظر این امکان را به وجود می‌آورد که مکسین به عنوان یک سکوی رشد برای نیم رساناها باعث افزایش تعامل سطحی بین نیم رسانا و خود شده و در نهایت منجر به تسهیل در جداسازی و انتقال حامل‌های بار برای افزایش رخداد فوتوکاتالیست شود [۵۱، ۵۲]. در ادامه مروری کوتاه بر پژوهش‌های انجام شده بر تخریب رنگ‌دانه‌ها با استفاده از ترکیب نیم رساناها و مکسین خواهیم داشت.

در سال ۲۰۱۵ پژوهشی در رابطه با فعالیت فوتوکاتالیستی $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ برای تخریب رنگ‌دانه متیل اورنج (MO) تحت نور فرابنفش صورت گرفت. در این پژوهش چندسازه مورد نظر به به روش هیدروترمال در مقادیرهای متفاوت (0.001, 0.002, 0.003, 0.004 mol) ساخته شد و عملکرد فوتوکاتالیستی TiO_2 و Ti_3C_2 و چندسازه آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا فوتوکاتالیست‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در حالت تاریک (Light off) برای رسیدن به حالت تعادل قرار داده شدند و سپس تحت نور فرابنفش برای بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی قرار گرفتند که

مورد استفاده قرار می‌گیرد. در حلال‌های آلی می‌توان برخلاف حلال آبی از واکنش‌های القا شده توسط O_2 و H_2O جلوگیری کرد. از طرفی تحت این روش می‌توان از اکسیداسیون جذبی و آسیب‌های جزئی که به مکسین وارد می‌شود جلوگیری کرد و باعث ایجاد چندسازه با بلورینگی خوب و ایجاد چندسازه با ساختار و مورفولوژی متفاوت شد. به همین دلیل این روش یکی از قدرتمندترین روش‌ها برای تولید چندسازه مکسین/نیم رسانا است [۸]. لونا تای^{۱۰} و همکارانش از روش سولوترمال در سنتز $\text{ZnS}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ برای انجام کاربرد فوتوکاتالیستی در تولید هیدروژن بهره بردند. در این پژوهش 0.02 mol از TAA^{11} به 50ml از ترکیب اتانول-گلیسرول^{۱۲} اضافه شد و برای ۵ دقیقه هم زده شد. سپس نانوصفحات Ti_3C_2 و 0.02 mol از ZnCl_2 به محلول اضافه شده و در آخر محلول در آتوکلاو به مدت ۱۰ ساعت در دمای 180°C قرار گرفت [۴۷].

۲-۲-۳- روش خودآرایی^{۱۳}

روش خودآرایی یک روش پایین به بالا است که در آن مواد در مقیاس نانو به طور خودبه‌خود اجزای از پیش تعریف شده را در یک ساختار منظمی مرتب می‌کنند. روش خودآرایی به دلیل داشتن روند ملایم در پروسه ساخت، ایجاد نانومواد با اندازه‌ی کوچک و همچنین، افزایش مدیریت بر مورفولوژی، روش مناسب و راحتی برای تولید چندسازه‌ها به شمار می‌رود [۸]. در گزارش ارائه شده توسط ژوانگ^{۱۴} نانچندسازه $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ به روش خودآرایی طبق شکل ۶ سنتز شد. در ابتدا مقدار معینی از TiO_2 و Ti_3C_2 به صورت جداگانه در آب ریخته و هم زده شد تا محلول‌های همگنی بدست بیاید. سپس محلول TiO_2 به محلول Ti_3C_2 اضافه و هم زده شد و در نهایت پودر $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ بدست آمد [۴۸].



شکل ۶. شماتیکی از تولید نانچندسازه $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ [۴۸]

۳- نقش مکسین در افزایش ویژگی فوتوکاتالیستی نیم رساناها

۳-۱- تخریب رنگ‌دانه‌های آلی

آلودگی‌های محیط زیستی یکی از مشکلات اساسی در قرن حاضر است که جوامع بسیاری با آن مواجه هستند. پیشرفت

¹⁰ Luna Tie

¹¹ Thioacetamide

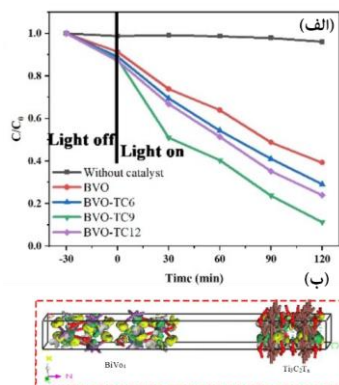
¹² ethanol-glycerol

¹³ Self-assembly

¹⁴ Zhuang

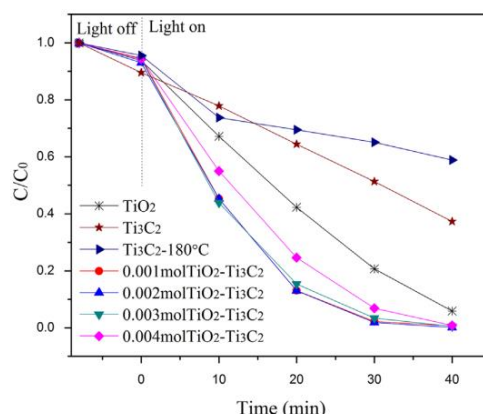
در سالهای اخیر (۲۰۱۹، ۲۰۲۰ و ۲۰۲۱) تلاشهای بسیاری در جهت ترکیب مکسین با انواع نیم رساناها علاوه بر TiO_2 شده است. از جمله این نیم رساناها می‌توان به BiVO_4 ، In_2S_3 ، CdS ، ZnO و ... اشاره کرد. علاوه بر این مکسین‌هایی به جز Ti_3C_2 هم به عنوان بهبوددهنده ویژگی فوتوکاتالیستی، مورد بررسی قرار گرفتند که در ادامه به آن‌ها می‌پردازیم.

در سال ۲۰۲۱ آقای پنگ لیو^{۱۵} و همکارانش با استفاده از محاسبات تئوری و روش نظریه تابع چگالی^{۱۶} توانستند مشاهداتی را برای چندسازه دوبعدی $\text{BiVO}_4/\text{Mxene}$ ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) ارائه دهند و سپس با استفاده از همین مشاهدات تئوری دست به سنتز ماده مورد نظر زده و از این ماده برای تخریب رنگ متیلن بلو (MB) تحت نور مرئی استفاده کردند. پنگ لیو و همکاران به این نکته مهم پی بردند که برای ایجاد سد شاتکی کارآمد باید تطابق تابع کار بین ماده اولیه و ثانویه مورد توجه قرار بگیرد برای همین آن‌ها با مطالعه و بررسی پی بردند که خانواده مکسین می‌تواند نقش جایگزین یکی از این مواد را، به دلیل داشتن خاصیت فلزی، گروه‌های عاملی (O و OH) و تابع کار بالا به خوبی ایفا کند. در این پژوهش آن‌ها با ساخت سه نوع چندسازه BVO-TC6 ، BVO-TC9 و BVO-TC12 (که به ترتیب مربوط به $\text{BiVO}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ۱۲، $\text{BiVO}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ۹، $\text{BiVO}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ۶ است) موفق شدند شاهد تخریب چشم‌گیر ۸۸٪ تحت نور مرئی باشند (شکل ۹-الف). برای توضیح این درصد از تخریب بهتر از نگاهی به شکل ۹-ب که مربوط به شبیه سازی سطح مشترک چندسازه $\text{BiVO}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ است، بیاندازیم. همان‌طور که در شکل مشخص است، تجمع بار منفی (رنگ زرد) در مکسین و تجمع بار مثبت (رنگ سبز) در BiVO_4 صورت گرفته است که تایید کننده انتقال بار منفی از BiVO_4 به $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ به دلیل وجود سد شاتکی است [۵۴].



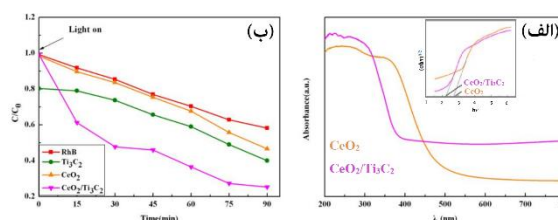
شکل ۹. (الف) نمودار C/C_0 تخریب رنگدانه MB توسط BiVO_4 و نانوجندسازه‌های $\text{BiVO}_4/\text{MXene}$ ، (ب) شبیه‌سازی مربوط به تفاوت چگالی الکترون در سطح مشترک $\text{BiVO}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [۵۴]

طبق نتایج اعلام شده عملکرد نانوجندسازه نسبت به TiO_2 و Ti_3C_2 خالص که به ترتیب مقدارهای ۷۷٪ و ۴۲٪ را به مدت ۳۰ دقیقه به ثبت رسانده بودند، بیشتر بود (شکل ۷). درصد تخریب چندسازه نشان می‌دهد با ترکیب TiO_2 با Ti_3C_2 ذرات TiO_2 شروع به هسته‌سازی ناهمگن بر روی سطح Ti_3C_2 می‌کنند که در نهایت باعث ایجاد یک ساختار ناهمگن می‌شوند. این ساختار باعث افزایش طول عمر جفت الکترون-حفره شده و منجر به تخریب تقریباً ۱۰۰٪ متیل اورنج در مدت زمان ۳۰ دقیقه می‌شود [۵۳].



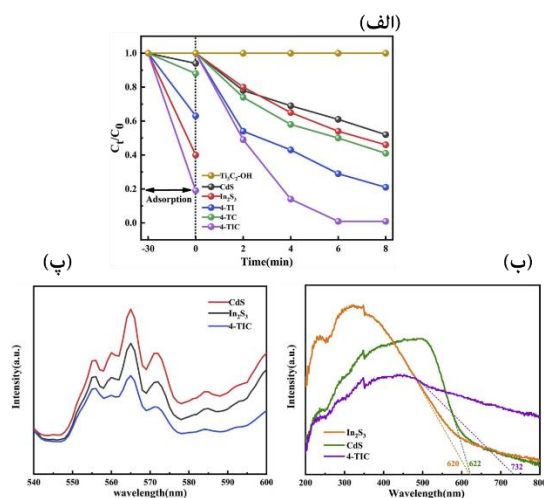
شکل ۷. نمودار C/C_0 برای تخریب رنگدانه MO توسط فوتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ [۵۳]

در پژوهش دیگری ویژگی فوتوکاتالیستی نانوجندسازه $\text{CeO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ که با روش هیدروترمال برای تخریب رودامین بی (RhB) تحت نور فرابنفش ساخته شده بود، نشان داد که طبق شکل ۸-الف، با ترکیب Ti_3C_2 و CeO_2 می‌توان به شکاف انرژی باریک‌تر دست یافت (که می‌تواند ناشی از هترو ساختار فشرده‌ی نانوجندسازه $\text{CeO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ باشد). که همین امر موجب افزایش بهره‌وری در استفاده از نور خورشید در پی جذب بیشتر آن و افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی می‌شود. طبق شکل ۸-الف نانوجندسازه $\text{CeO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ می‌تواند تابش فرابنفش و مرئی بیشتری را نسبت به CeO_2 خالص جذب کند. همچنین، با قرار دادن نانوجندسازه تحت نور فرابنفش مشخص شد که نانوجندسازه بازدهی به ترتیب دو و سه برابری نسبت به Ti_3C_2 و CeO_2 خالص دارد (شکل ۸-ب) [۲۸].



شکل ۸. (الف) طیف بازتاب نفوذی و (ب) نمودار C/C_0 تخریب رنگدانه برای نیم رسانا CeO_2 و نانوجندسازه $\text{CeO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ [۲۸]

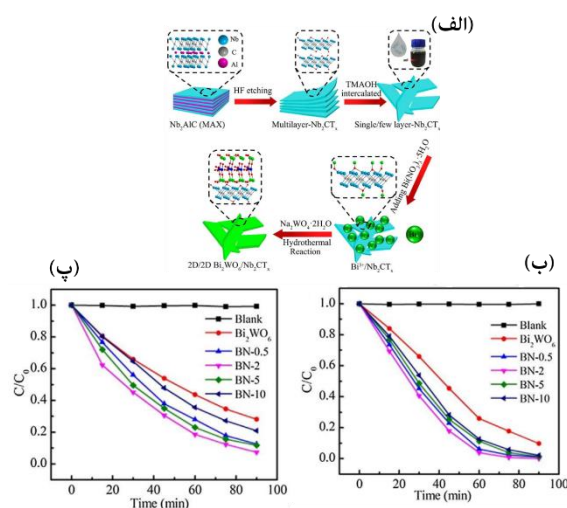
حالت تاریکی قرار داده شدند و مقدار جذب آن‌ها در این مدت زمان اندازه‌گیری شد و سپس، فوتوکاتالیست‌ها به مدت ۸ دقیقه تحت نور مرئی قرار گرفتند که خوشبختانه چندسازه $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-OH/CdS/In}_2\text{S}_3$ توانست نتیجه فوق‌العاده‌ی ۹۹/۱٪ نسبت به In_2S_3 و CdS تحت تابش نور مرئی از خود نشان بدهد. برای درک بهتر این نتایج می‌توان نگاهی به نمودار فوتولومینسانس (PL) In_2S_3 ، CdS و $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-OH/CdS/In}_2\text{S}_3$ (چندسازه TIC) طبق شکل ۱۱-ب انداخت. در این نمودار کاملاً واضح است که شدت PL برای چندسازه سه لایه TIC کمتر از دو نیم‌رسانا دیگر است که این نشان‌گر کاهش بازترکیبی جفت الکترون-حفره در چندسازه مورد نظر بوده که از رسانایی $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-OH}$ ناشی می‌شود. از طرفی Ti_3C_2 به دلیل داشتن گروه عاملی OH بر روی سطح خود باعث جذب بیشتر کاتیون‌های In^{3+} و Cd^{2+} شده که همین امر سبب ایجاد ساختار ناهمگن فشرده‌ای بین مکسین و نیم رسانا می‌شود. این ساختار ناهمگن فشرده طبق طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) (شکل ۱۱-پ) کاهش مقاومت انتقال بار در فصل مشترک نیم رسانا و مکسین را رقم زده و افزایش تخریب را منجر شده است [۵۶].



شکل ۱۱. (الف) نمودار تخریب رنگدانه RhB، (ب) و (پ) به ترتیب مربوط به فوتولومینسانس و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی CdS و In_2S_3 و TIC [۵۶]

در پژوهشی دیگر، که در سال ۲۰۲۱ توسط شو چن^{۱۷} و همکارانش انجام شد، خاصیت فوتوکاتالیستی BaSnO_3 مورد بررسی قرار گرفت. در این گزارش اعلام شد که فوتوکاتالیست طبق شکل ۱۲-الف، با درصد متفاوت از مکسین (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ درصد) ساخته شد که در آن PDDA^{18} به عنوان تثبیت کننده نانочندسازه مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز DRS (شکل ۱۲-

در سال ۲۰۱۹، پژوهشی بر نانوصفحه‌های هیبریدی $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Nb}_2\text{CT}_x$ (که در آن Nb_2CT_x به روش اچینگ با اسید هیدروفلوریک بدست آمده و با ۵، ۲، ۰/۵ و ۱۰ درصد جرمی در سنتز چندسازه مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱۰-الف)) برای از بین بردن رنگدانه‌های RhB و MB صورت گرفت که نشان داد نانوصفحه مورد نظر به ترتیب برای رنگدانه‌های مذکور تخریب ۹۹/۸٪ و ۹۲/۷٪ رقم می‌زند که این نتایج به ترتیب ۲/۸ و ۲ برابر نتایجی بود که برای Bi_2WO_6 خالص مشاهده شد (شکل ۱۰-ب و پ). طبق بررسی‌های انجام شده، مکسین Nb_2CT_x دارای شکاف انرژی کمتری نسبت به $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ بوده و همین امر می‌تواند موجب افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی این عضو از خانواده مکسین نسبت به $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ شود. از طرفی ترکیب Nb_2CT_x و Bi_2WO_6 ناحیه سطحی را افزایش داده و سبب جذب بیشتر نور تابشی شده و همین امر به جداسازی موثر حامل‌های بار ختم می‌شود. افزون‌براین، افزایش ناحیه سطحی باعث ایجاد سایت‌های فعال بیشتری شده و به جذب مولکول‌های واکنشی بیشتر کمک می‌کند [۲۰].



شکل ۱۰. (الف) شماتیکی از آماده‌سازی نانوصفحه‌های هیبریدی $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Nb}_2\text{CT}_x$ ، (ب) و (پ) به ترتیب مربوط به تخریب فوتوکاتالیستی رنگدانه‌های RhB و MB [۲۰]

افزون‌بر فوتوکاتالیست‌ها بر پایه دو جزئی (نیم رسانا/مکسین) که به وفور در تخریب رنگدانه‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند، فوتوکاتالیست‌ها بر پایه سه جزئی هم توانسته‌اند جایگاه خود را در این میان باز کرده و پایه‌ای انواع فوتوکاتالیست‌ها نقش خود را گسترش دهند [۵۵]. در ادامه، مروری بر فوتوکاتالیست سه جزئی $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-OH/CdS/In}_2\text{S}_3$ خواهیم داشت.

پژوهشگران چینی در سال ۲۰۱۹ تلاش کردند تا چندسازه سه لایه $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-OH/CdS/In}_2\text{S}_3$ را به روش آب‌گرمایی سنتز کرده و برای تخریب RhB و همچنین، ترکیب RhB-MO به کار بردند. طبق (شکل ۱۱-الف) در ابتدا فوتوکاتالیست‌های مورد نظر به مدت ۳۰ دقیقه برای رسیدن به تعادل جذب و واجذب در

17 Shu Chen

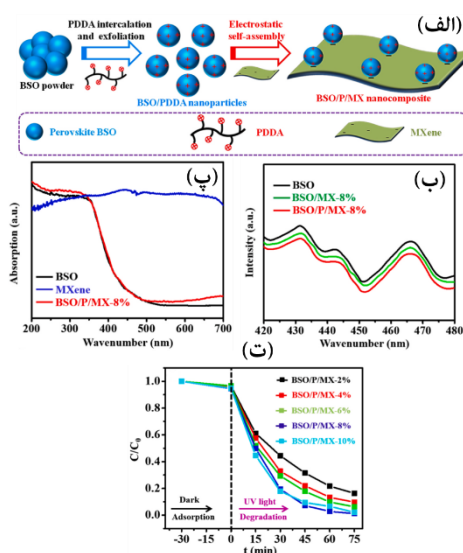
18 Polydiallyldimethylammonium chloride

۳-۲- شکافت فوتوکاتالیستی آب

به دلیل رشد سریع صنایع و در کنار آن افزایش گازهای گلخانه‌ای در دنیا، استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است [۸]. در سال ۱۹۷۲ گزارشی در رابطه با تولید هیدروژن از تجزیه‌ی آب با الکترودهای TiO_2 تحت نور فرابنفش صورت گرفت. در این گزارش آمده بود که همین کار می‌تواند تحت نور مرئی و بدون استفاده از هیچ ولتاژی هم صورت بگیرد [۵۸]. پس از آن کارهای بسیاری در رابطه با تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی شیمیایی برای تولید هیدروژن و اکسیژن انجام شد و توجهات بسیاری را به سمت نیم‌رساناهایی مانند TiO_2 ، ZnO ، $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و ... برد [۶]. از طرفی شکافت فوتوکاتالیستی توسط نیم رساناها به دلیل بالا بودن سرعت ترکیبی الکترون-حفره بازدهی زیادی ندارد از این رو مواد جدید دویعدی مکسین به دلیل داشتن سطح زیاد و قابلیت هدایت حامل‌های برانگیخته شده بر روی نیم رساناها به عنوان یکی از راه‌حل‌های مناسب در جهت افزایش شکافت آب توسط فرایند فوتوکاتالیستی شناخته شد [۵۹]. به عنوان مثال هوی وانگ^{۲۰} و همکارانش، در گزارشی اعلام کردند که موفق به ساخت چندسازه TiO_2 با مکسین $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ برای تولید هیدروژن تحت نور مرئی شدند. در این راستا آن‌ها به این نکته پی بردند که که چندسازه $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ با ناحیه سطحی $116 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ در مقایسه با TiO_2 ($20.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) دارای ناحیه سطحی بیشتری بوده که این افزایش به دلیل پخش شدن یکنواخت نانوذرات TiO_2 بر روی صفحه $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ طبق شکل ۱۳-الف است. شکل ۱۳-ب، تولید سرعت هیدروژن از طریق فرایند فوتوکاتالیستی را نشان می‌دهد که با توجه به آن چندسازه $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (5wt%) باعث تولید هیدروژن بیشتری نسبت به TiO_2 خالص شده است. در واقع $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ با ایجاد سکوی دویعدی مناسب برای رشد یکنواخت نانوذرات TiO_2 و جداسازی سریع‌تر الکترون-حفره باعث افزایش سرعت تولید هیدروژن شده است. شکل ۱۳-پ نشان می‌دهد که با تابش نور بر روی چندسازه، TiO_2 شروع به تولید الکترون-حفره می‌کند که به دلیل اختلاف تراز انرژی فرمی مکسین و TiO_2 الکترون‌های برانگیخته شده از نوار رسانش TiO_2 به مکسین نقل مکان می‌کنند. به دلیل تجمع بار منفی در مکسین و بار مثبت در TiO_2 نوار رسانش و نوار ظرفیت در TiO_2 حالت خمیده پیدا کرده که این امر از برگشت الکترون‌ها به TiO_2 جلوگیری می‌کند. همچنین در این گزارش علاوه بر مکسین $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ دو مکسین Nb_2CT_x و Nb_2CT_x با درصدی (5wt%) مورد استفاده قرار گرفتند که براساس شکل ۱۳-ت چندسازه $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{CT}_x$ بیشترین سرعت تولید هیدروژن را نشان می‌دهد که به دلیل تابع کار بالای Nb_2CT_x (4.1 eV) نسبت به دیگر مکسین‌های استفاده شده در این گزارش است [۶۰].

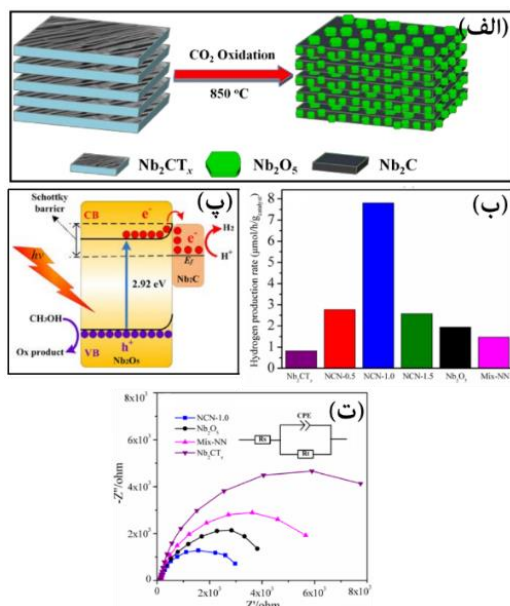
ب) گرفته شده از سه نمونه مکسین، BSO و BSO/P/MXene نشان داد که هیچگونه جذبی برای مکسین به تنهایی به دلیل ماهیت فلزی آن دیده نمی‌شود. از طرفی نمودار PL شکل ۱۲-پ نشان می‌دهد که ترکیب BSO و مکسین قادر است باعث کاهش بازترکیبی حامل‌های بار شود که این نتیجه با نتیجه بدست آمده برای تخریب 4-NP^{19} با نمودار C/C_0 شکل ۱۲-ت قابل اثبات است. طبق این نتایج آشکار است که الکترون‌های BSO با تابش نور برانگیخته شده و باعث تولید حفره‌ها می‌شوند و از آنجا که پتانسیل نوار رسانش BSO از تراز انرژی فرمی مکسین منفی‌تر است، الکترون‌ها به سمت مکسین سرازیر می‌شوند و در نهایت مکسین به عنوان یک تله الکترون از بازترکیبی الکترون-حفره جلوگیری می‌کند. معادلات زیر مکانیسم تخریب 4-NP را توسط نانوجندسازه نشان می‌دهد [۵۷]:

- 1- $\text{BSO} + h\nu \rightarrow e^- + h^+$
- 2- $\text{MXene} + e^- \rightarrow e^-$ (trap sites of MXene)
- 3- $\text{O}_2 + e^-$ (trap sites of MXene) $\rightarrow \cdot\text{O}_2^-$
- 4- $\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \cdot\text{OH}$
- 5- $4\text{-NP} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (degradation)
- 6- $4\text{-NP} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (degradation)



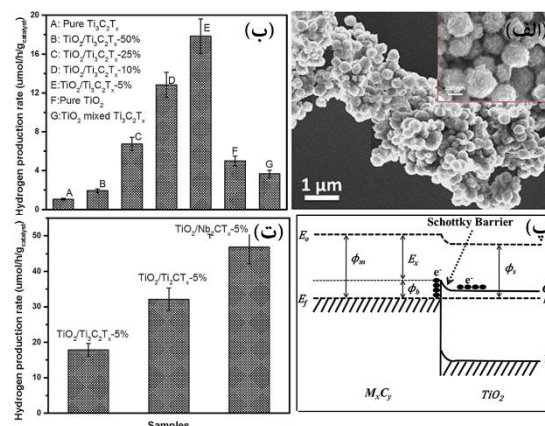
شکل ۱۲. (الف) شماتیکی از مراحل ساخت نانوجندسازه BSO/P/MXene، (ب)، (پ) و (ت) به ترتیب مربوط به نمودار DRS، PL و تخریب 4-NP برای BSO، مکسین و نانوجندسازه‌های BSO/P/MXene [۵۷]

در جدول ۱ خلاصه‌ای از فعالیت برخی از فوتوکاتالیست‌های نیم رسانا/مکسین آورده شده است.



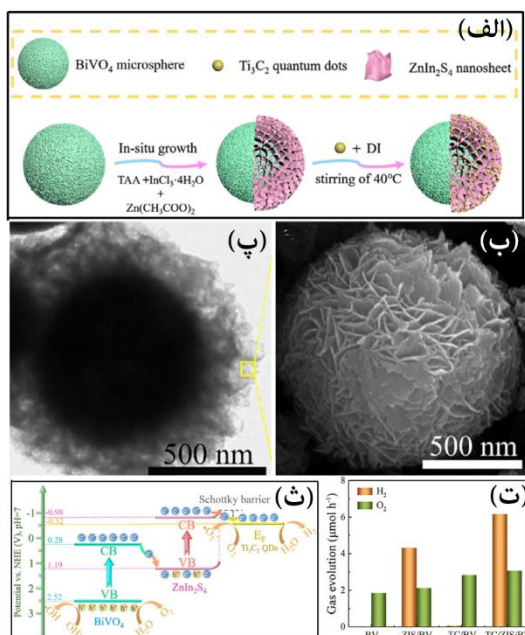
شکل ۱۴. (الف) شماتیک از تهیهی چندسازه $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}/\text{Nb}_2\text{CT}_x$ ، (ب) سرعت تولید هیدروژن توسط Nb_2CT_x و Nb_2O_5 خالص و نانوحندسازهای NCN و NN، (پ) شماتیک از مکانیزم فعالیت فوتوکاتالیستی $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}/\text{Nb}_2\text{CT}_x$ ، (ت) نمودار EIS مربوط به Nb_2CT_x و Nb_2O_5 خالص و نانوحندسازهای NCN و NN [۶۱].

در سال ۲۰۲۰، ترکیبی از نانوصفحات Mo_2C و CdS از طریق رسوب شیمیایی برای قرار گرفتن تحت نور مرئی برای تولید هیدروژن، سنتز شد. با توجه به آنالیز طیفسنجی فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS) که برای نشان دادن ترکیب سطح، حالت‌های پیوندی و تعامل بین CdS و Mo_2C است، شکل ۱۵- الف و ب به ترتیب نشان دهندهی طیف $\text{Cd } 3d$ و $\text{Mo } 3d$ است. طبق شکل ۱۵-الف، دو قله موجود در انرژی‌های پیوندی ۴۱۳/۱ eV و ۴۰۶/۳ eV به ترتیب مربوط به $\text{Cd } 3d_{3/2}$ و $\text{Cd } 3d_{5/2}$ هستند که نشان‌دهنده Cd^{2+} در CdS هستند و در شکل ۱۵-ب، قله شناسایی شده در انرژی پیوندی ۲۲۷/۹ eV مربوط به $\text{Mo } 3d_{5/2}$ یون Mo^{2+} در Mo_2C است. با توجه به شکل الف و ب با ترکیب CdS و Mo_2C و هیبرادایسون اوربیتالی بین آن‌ها انرژی‌های پیوندی $\text{Cd } 3d$ و $\text{Mo } 3d_{5/2}$ به ترتیب کمی جابه‌جایی به سمت انرژی مثبت و منفی داشته که این امر از تعامل قوی بین دو مولکول CdS و Mo_2C حکایت می‌کند. از طرفی این جابه‌جایی‌ها در انرژی پیوندی از تغییرات در چگالی الکترونی ناشی می‌شود که نشان می‌دهد که CdS و Mo_2C به ترتیب به عنوان دهنده و گیرنده الکترون نقش خود را به درستی ایفا می‌کنند. از این رو تعامل زیاد بین مکسین و نیم رسانا سبب تسهیل در انتقال الکترون‌های برانگیخته شده از نیم رسانا به مکسین و انجام فرایند فوتوکاتالیستی تحت نور مرئی می‌شود [۶۲].



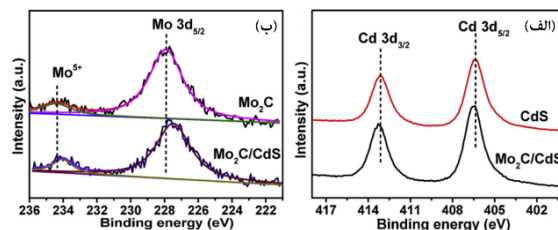
شکل ۱۳. (الف) تصویر SEM نانوحندسازه $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (5wt%)، (ب) سرعت تولید هیدروژن TiO_2 و $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ خالص و نانوحندسازهای $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ، (پ) شماتیک از ایجاد سد شاتکی در فصل مشترک TiO_2 و مکسین، (ت) مقایسه سرعت تولید هیدروژن نانوحندسازه $\text{TiO}_2/\text{MXene}$ با مکسین‌های متفاوت [۶۰].

در پژوهش انجام شده توسط تونگمینگ سو و روئی پنگ^{۲۱}، تولید هیدروژن به روش فوتوکاتالیستی توسط چندسازه $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}/\text{Nb}_2\text{C}$ که به روش اکسایش CO_2 در دمای بالا (شکل ۱۴-الف) 850°C در زمان‌های متفاوت ساخته شد، صورت گرفت. طبق شکل ۱۴-ب که مربوط به نمودار سرعت تولید هیدروژن است، NCN-0.5 توانسته ۴ برابر بیشتر از Nb_2O_5 باعث تولید هیدروژن شود. طبق بررسی‌های انجام شده ارتباط قوی بین مکسین و نیم رسانا به دلیل قابلیت آب دوست بودن سطح مکسین که از گروه‌های عاملی (OH و O) ناشی می‌شود، ایجاد سد شاتکی بین نیم رسانا و مکسین (شکل ۱۴-پ) و همچنین داشتن انرژی گیبس (ΔG_H) نزدیک به صفر مکسین (که از مهمترین دلایل برای انجام واکنش فوتوکاتالیستی در تولید هیدروژن است) باعث شده چندسازه $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}/\text{Nb}_2\text{CT}_x$ نقش بسیار خوبی را برای شکافت آب ایفا کند. از طرفی رسانایی بالای مکسین برای انتقال بارها یکی دیگر از دلایل نقش مکسین در افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی است. شکل ۱۴-ت طیفسنج امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) که مربوط به مقاومت انتقال بار در فوتوکاتالیست است را نشان می‌دهد. طبق EIS هرچه شعاع قوس چندسازهی کمتر باشد دارای مقاومت کمتر برای انتقال بار بر سطح خود است [۶۱].



شکل ۱۶. (الف) شماتیکی از مراحل ایجاد $\text{BiVO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ QDs، (ب) و (پ) به ترتیب مربوط به تصویر SEM و TEM میکروگرافهای هسته پوسته $\text{BiVO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ QDs، (ت) سرعت تولید هیدروژن و اکسیژن $\text{BiVO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ QDs، (ث) شماتیکی از فرایند فوتوکاتالیستی $\text{BiVO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ QDs [۶۳]

با در نظر گرفتن ساختار دوبعدی مکسین می‌توان عملکرد آن در افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی را با ساخت یک سیستم فوتوکاتالیستی ۲D/۲D به حداکثر رساند. با توجه به این موضوع در سال ۲۰۲۱ گروهی دست به ساخت چندسازه هیدروژن تحت نور مرئی زدند. در این پژوهش نانوصفحات دو بعدی $\text{Zn}_m\text{In}_2\text{S}_{m+3}$ بر روی لایه‌های مکسین به روش سولوترمال رشد داده شد که در آن به دلیل منفی بودن سطح مکسین کاتیون‌های In^{3+} و Zn^{2+} در مقدارهای متفاوت بر روی سطح مکسین قرار گرفتند (شکل ۱۷-الف). تصویر HRTEM^{۲۳} شکل ۱۷-ب ناحیه بزرگ شده از ناحیه اتصال $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5(104)$ و $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x(0110)$ را نشان می‌دهد. این تصویر مهره تأییدی بر روی تعامل شدید بین دو ماده است که به تسهیل جدایی بارهای برانگیخته شده کمک می‌کند. همچنین مطابق با تصویر HAADF-STEM^{۲۴} (شکل ۱۷-پ) توزیع یکنواخت O، C، Ti، Zn و S در چندسازه $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5(2.5\text{wt}\% \text{ of MXene})$ نشان‌دهنده سنتز موفق این چندسازه است. شکل ۱۷-ت نشان‌دهنده نمودار تولید هیدروژن در مدت ۶ ساعت برای نمونه $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$ و $\text{MNZIS}_2-2.5$ است که مشخص می‌کند که مکسین ۲wt% بیشترین تأثیر را در فرایند

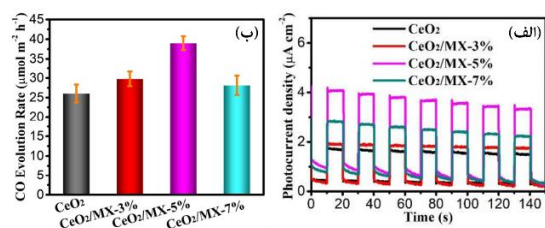


شکل ۱۵. طیف XPS مربوط به Cd 3d (الف) و Mo 3d (ب) [۶۲]

برخلاف تفکرها که مکسین را به صورت دوبعدی برای افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی در نظر می‌گیرند، شین دو^{۲۲} و همکاران کوانتوم دات یک بعدی $\text{BiVO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ را تولید کردند (شکل ۱۶-الف). این گروه برای افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی $\text{BiVO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ از مکسین Ti_3C_2 به دلیل ۱- رسانایی بالا و ایجاد سد شاتکی، ۲- افزایش تعامل با مولکول‌های آب به دلیل قابلیت آب‌دوستی و ۳- داشتن سایت‌های فعال در افزایش واکنش‌های اکسایش-کاهش استفاده کردند. همچنین آن‌ها پی‌بردند که کوانتوم دات‌های Ti_3C_2 به دلیل ناحیه سطحی بزرگتر، سایت‌های فعال بیشتر و داشتن محدودیت‌های کوانتومی مزایای بیشتری نسبت به Ti_3C_2 دوبعدی برای شکافت آب در تولید هیدروژن و اکسیژن دارند. طبق تصویر SEM و TEM (شکل ۱۶-ب و پ) که میکروگرافهای هسته پوسته $\text{BiVO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ QDs را نشان می‌دهد، ساختار هسته پوسته قادر است با افزایش پراکندگی و بازتاب نور، میزان استفاده از نور برای برانگیخته شدن الکترون را افزایش دهد. همچنین این ساختار با کوتاه کردن مسیر انتشار بار باعث تسهیل در جدایی بارها می‌شود. طبق شکل ۱۶-ت، که سرعت تولید هیدروژن و اکسیژن برای چهار نمونه $\text{BiVO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ QDs، $\text{BiVO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ، $\text{BiVO}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ و BiVO_4 را نشان می‌دهد، معلوم شد که $\text{BiVO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ QDs بازدهی بیشتری برای تولید اکسیژن نسبت به $\text{BiVO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ دارد. شکل ۱۶-ث، طرح‌واره از فرایند فوتوکاتالیستی $\text{BiVO}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$ QDs است که نشان می‌دهد به دلیل پایین بودن تراز انرژی رسانش BiVO_4 نسبت به تراز فرمی Ti_3C_2 سبب انتقال الکترون‌ها به سمت Ti_3C_2 شده و در نهایت خم شدگی تراز انرژی BiVO_4 به سمت پایین را در برداشته است. این خم‌شدگی باعث ایجاد یک تماس اهمی در ناحیه اتصال BiVO_4 و Ti_3C_2 شده و از طرفی به دلیل میدان الکتریکی ایجاد شده به سمت BiVO_4 جدایی بارها بهتر صورت گرفته و افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی را به همراه داشته است [۶۳].

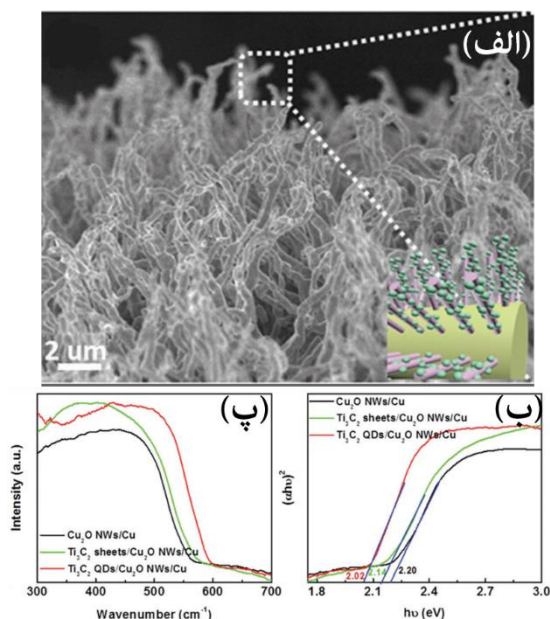
²³ High-resolution transmission electron microscopy

²⁴ High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy



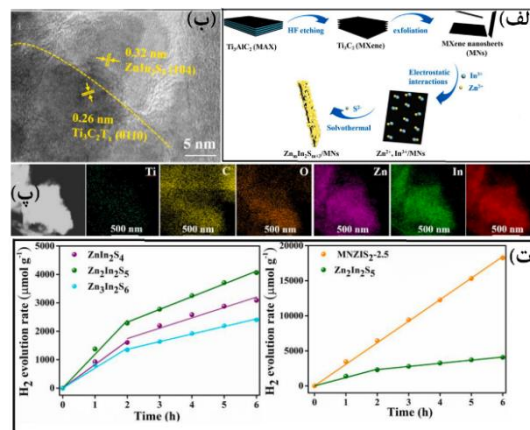
شکل ۱۸. (الف) چگالی جریان نوری CeO_2 خالص و چندسازه‌های CeO_2/MX -3%، 5%، 7% (ب) نمودار سرعت تولید CO نمونه‌ها در فرایند کاهشی CO_2 [۶۶]

در سال ۲۰۱۸، ساختار ناهمسان نانوسیم‌های Cu_2O که توسط کوانتوم‌دادهای Ti_3C_2 تزئین شده بودند بر روی توری مسی توسط ژئوپینگ زنگپ^{۲۵} و همکاران آماده شد (شکل ۱۹-الف). وقتی نمونه مورد نظر تحت تابش شبیه‌سازی شده نور خورشید قرار گرفت، الکترون‌های برانگیخته شده به دلیل رسانایی بالا و تراز انرژی منفی فرمی Ti_3C_2 نسبت به Cu_2O به سمت کوانتوم‌دادهای Ti_3C_2 سرازیر شدند. طبق نمودار مربوط به شکاف انرژی و طیف بازتاب نفوذی (DRS) (شکل ۱۹-ب و پ) جفت شدن کوانتوم‌دادهای Ti_3C_2 با نانوسیم‌های $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ و کاهش شکاف انرژی، سبب افزایش راندمان و دامنه جذب نور با چندسازه شده است [۶۷].



شکل ۱۹. (الف) تصویر SEM از Ti_3C_2 QDs/ Cu_2O NWs/ Cu (ب) و (پ) به ترتیب مربوط به نمودار شکاف انرژی و DRS برای سه نمونه Ti_3C_2 و Ti_3C_2 sheets/ Cu_2O NWs/ Cu ، Cu_2O NWs/ Cu [۶۷]

فوتوکاتالیستی در تولید هیدروژن با سرعت $3042.8 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ داشته است [۶۴].



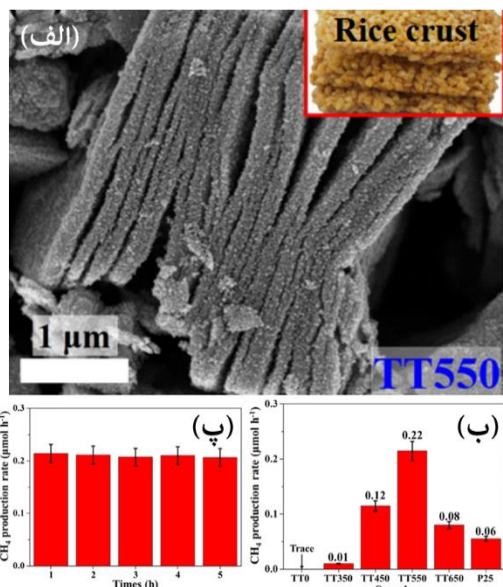
شکل ۱۷. (الف) شماتیکی از مراحل سنتز چندسازه $\text{Zn}_m\text{In}_n\text{S}_{m+3}/\text{MNs}$ (ب) تصویر HRTEM از ساختار ناهمگن MNZIS₂-2.5، (پ) تصویر HAADF-STEM از توزیع یکنواخت O، C، Ti، Zn و S در چندسازه MNZIS₂-2.5، (ت) سرعت تولید هیدروژن توسط $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ و $\text{MNZIS}_2-2.5$ [۶۴]

در جدول ۲، تعداد بیشتری از ترکیبات نیم رسانا/مکسین برای شکافت فوتوکاتالیستی آب آورده شده است.

۳-۳- کاهش فوتوکاتالیستی CO_2

در جهان مدرن، با افزایش حجم تجارت بین المللی، احتراق بیش از حد دی اکسید کربن (CO_2) و انتشار گازهای گلخانه ای به طور همزمان برای چندین دهه منجر به بروز مشکلات جدی چون کمبود انرژی، تغییرات آب و هوایی و آلودگی‌های محیط زیستی شده است [۶۵]. همین امر نیاز فوری به جذب و یا استفاده از CO_2 برای کنترل و کاهش آن را ملزم می‌کند. روش کاهش فوتوکاتالیستی CO_2 به موادی مانند CH_3OH ، HCOH ، HCOOH و CH_4 تحت تابش نور یکی از بهترین گزینه‌های مناسب برای کاهش روند گرم شدن کره زمین و حل بحران استفاده فزاینده از انرژی‌های تجدید ناپذیر برای تولید سوخت‌های مورد نیاز است [۶، ۸].

در سال ۲۰۱۹، گروهی برای افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی CeO_2 برای فرایند کاهشی CO_2 به CO اقدام به ساخت $\text{CeO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ از طریق روش ساده آب‌گرمایی کردند. طبق نمودار چگالی جریان نوری شکل ۱۸-الف، مشخص شد که چندسازه CeO_2/MX 5% بیشترین چگالی جریان نوری را نسبت به CeO_2 خالص و 7%، 3% CeO_2/MX دارد. همین امر موجب فعالیت چشمگیر ۱/۵ برابری CeO_2/MX -5% نسبت به CeO_2 می‌شود که در شکل ۱۸-ب، مربوط به سرعت تولید CO قابل مشاهده است [۶۶].



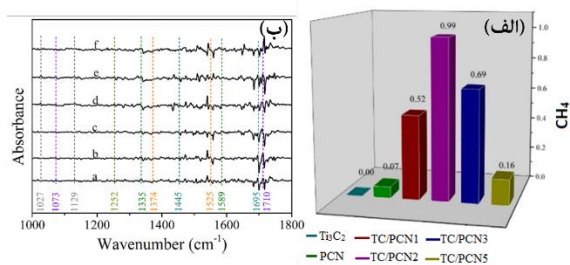
شکل ۲۱. (الف) تصویر FSEM مربوط به $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ (550 °C) که ساختاری شبیه پوسته برنج را نشان می‌دهد، (ب) سرعت تولید CH_4 توسط فوتوکاتالیست‌های $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ ؛ (پ) استفاده مجدد از فوتوکاتالیست برای تولید CH_4 [۶۹]

۴. نتیجه گیری

در این مقاله مروری، به طور خلاصه به مطالعه و بررسی پژوهش‌های انجام شده در رابطه با بهبود و افزایش ویژگی فوتوکاتالیستی نیم رساناها توسط مکسین برای تبدیل انرژی و پاکسازی محیط زیست که شامل فرایند فوتوکاتالیستی تخریب رنگدانه‌ها، شکافت فوتوکاتالیستی آب در جهت تولید هیدروژن و اکسیژن و همچنین فرایند فوتوکاتالیستی کاهشی CO_2 است، پرداخته شده است. همچنین در این مقاله سعی شد تا مروری کوتاه بر روش‌های سنتز مکسین و نیم رسانا/مکسین انجام بگیرد. طبق مقالات چاپ شده از سال ۲۰۱۲ تا سال ۲۰۲۱ که در مورد مکسین و کاربرد فوتوکاتالیستی آن که نمودار آن در شکل ۲۲ آمده است مشخص شد که در ترکیب مکسین و نیم رساناها که در آن‌ها مکسین بیشتر به عنوان کمک کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفته است مکسین به دلایل ذکر شده در پایین باعث افزایش ویژگی فوتوکاتالیستی نیم رساناها می‌شود:

- ۱- مکسین به دلیل قابلیت بالای خود در رسانایی الکتریکی (به خود) می‌تواند باعث انتقال سریع حامل‌های بار به سطح شده و در فرایند اکسایش-کاهش شرکت کند.
- ۲- وجود گروه‌های عاملی و آب دوست مانند OH، O و ... بر روی سطح مکسین سبب رشد مناسب نیم رسانا بر روی مکسین و ایجاد ارتباط قوی بین آن‌ها می‌شود که این امر انتقال آسانتر حامل‌های بار را امکان‌پذیر می‌سازد.
- ۳- سد شائکی ایجاد شده توسط میدان الکتریکی داخلی (به دلیل تجمع بارهای منفی در مکسین و بارهای مثبت در نیم رسانا) در سطح مشترک مکسین و نیم رسانا سبب تسهیل در

همچنین، کاتالیست $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (TC/PCN) با استفاده از روش خودآرایی الکترواستاتیکی توسط جوآنمین هو^{۲۶} و همکاران ساخته شد. در این پژوهش، مشخص شد که TC/PCN با 2wt% از Ti_3C_2 بیشترین راندمان در تولید CH_4 از طریق CO_2 را تحت نور مرئی ($<420\text{nm}$) دارد (شکل ۲۰-الف). همچنین مشخص شد استفاده بیشتر از نانوذرات Ti_3C_2 موجب کاهش عملکرد کاتالیست شده که این موضوع می‌تواند به دلیل ایجاد یک سپر نوری یا تشکیل سایت‌های فعال برای بازترکیبی الکترون-حفره باشد. از طرفی، طبق شکل ۲۰-ب، که آنالیز طیف‌سنج فروسخ در لحظه^{۲۷} مربوط به جذب و مکانیزم واکنشی فوتوکاتالیست TC/PCN را نشان می‌دهد، زمانی که فوتوکاتالیست تحت تابش قرار ندارد با جذب CO_2 و H_2O پیک‌های مربوط به m-CO_3^{2-} (1347, 1589 cm^{-1})، b-CO_3^{2-} (1442, 1690 cm^{-1}) و HCO^- (1375, 1514 cm^{-1}) ظاهر می‌شوند. پس از تابش نور پیک‌های جدیدی که مربوط به HCHO ، CH_3O^- و HCOOH ایجاد می‌شوند که CH_3O^- و HCHO برای تولید CH_4 سودمند هستند [۶۸].



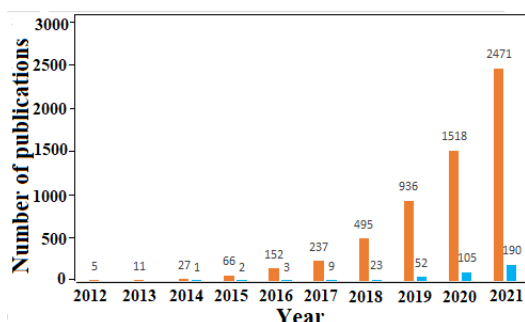
شکل ۲۰. (الف) سرعت تولید CH_4 توسط نمونه‌های Ti_3C_2 ، PCN و چندسازه‌های TC/PCN؛ (ب) آنالیز in-situ FTIR برای کاتالیست TC/PCN قبل و بعد از تابش [۶۸]

جینگ شیانگ لو^{۲۸} و همکارانش، با رشد در لحظه‌ای نانوذرات TiO_2 بر روی مکسین Ti_3C_2 از طریق روش کلسینه کردن (در دماهای متفاوت 150، 350، 550 و 650 °C) موفق شدند یک ساختار منحصربه‌فرد از توزیع یکنواخت نانوذرات بر روی مکسین به وجود بیاورند (شکل ۲۱-الف). به دلیل ناحیه سطحی زیاد ایجاد شده از ساختار منحصربه‌فرد چندسازه، افزایش جدایی حامل‌های بار در آن و ماهیت سیاه Ti_3C_2 ، سرعت تولید CH_4 (شکل ۲۱-ب) توسط چندسازه $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ (550 °C) حدود ۳/۷ برابر CH_4 تولید شده توسط TiO_2 خالص است. از طرفی، استفاده مجدد این چندسازه به عنوان فوتوکاتالیست که در شکل ۲۱-پ مشخص است تقریباً هیچگونه کاهشی در بازدهی چندسازه برای تولید CH_4 مشاهده نشده است [۶۹].

26 Juanmin Hu
27 in-situ FTIR
28 Jingxiang Low

۴- تا به امروز پژوهش‌های انجام گرفته به خصوص در زمینه کاربرد فوتوکاتالیستی بیشتر بر روی مکسین‌های کاربردی صورت

مکسین‌های کاربردی صورت گرفته و مکسین‌های نیتريدی کمتر مورد توجه قرار گرفتند که این موضوع به ساخت دشوار مکسین نیتريدی به دلیل پایداری کم آن برمی‌گردد. در این راستا باید به دنبال روش‌هایی بود تا بتوان از مکسین نیتريدی در راستای کشف ویژگی بیشتر مکسین‌ها در تمام کاربردها استفاده کرد.



شکل ۲۲. نمودار میله‌ای اقتباس شده از scopus.com که تعداد مقالات چاپ شده از سال ۲۰۱۲ تا سال ۲۰۲۱ در مورد مکسین و ویژگی فوتوکاتالیستی آن‌ها با کلید واژه‌های MXene* و MXene & photocatal* را نشان می‌دهد

جدایی حامل‌های بار در نیم رسانا و انتقال آسانتر آن‌ها به مکسین می‌شود و همچنین این سد شاتکی ایجاد شده از برگشت الکترون به نیم رسانا و بازترکیبی مجدد آن با حفره جلوگیری می‌کند.

۴- نانوصفات به خصوص کوانتوم‌دات‌های مکسین به دلیل داشتن ناحیه سطحی زیاد باعث ایجاد سایت‌های فعال کافی بر روی سطح شده و مسیر انتقال بارها را کوتاه‌تر می‌کنند.

۵- از طرفی ماهیت سیاه رنگ مکسین مانند Ti_3C_2 سبب افزایش جذب و کاهش بازتاب نور شده و در نهایت به افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی کمک می‌کند.

از طرفی، به دلیل کشف ماده مکسین در دهه اخیر، ویژگی‌های ناشناخته بسیاری در تولید مکسین و کاربردها به خصوص ویژگی فوتوکاتالیستی آن وجود دارد که به بررسی‌های بیشتری در تحقیقات پیش‌رو نیاز دارد.

۱- امروزه بیشتر برای تولید مکسین از روش‌های اچینگ تر به خصوص روش HF و اچینگ مبتنی بر فلوراید اصلاح شده استفاده می‌شود که این روش‌ها برای محیط زیست خطرناک بوده و نمی‌توان آن‌ها را برای تولید مکسین در مقیاس زیاد به کاربرد. پس برای استفاده از مکسین‌ها در صنعت باید به دنبال روش‌های مناسب بوده که نه تنها دوستدار محیط زیست باشند بلکه ساختار مکسین را برای کاربرد مورد نظر حفظ کنند.

۲- همانطور که گفته شد گروه‌های عاملی بر روی سطح مکسین می‌توانند نقش جدی در کاربردهای مکسین و همچنین ترکیب آن با نیم رساناها داشته باشند. پس نیاز است تا مکسین‌ها بدون حضور گروه‌های عاملی و یا حضور یک گروه عاملی به صورت تئوری و سپس تجربی مورد بررسی قرار بگیرند.

۳- از آنجا که تعداد زیادی فاز مکس شناخته شده‌اند ولی فقط تعداد کمی از مکسین‌ها به مرحله‌ای آزمایشگاهی و ساخت رسیده‌اند و از این تعداد مکسین تنها مکسین‌هایی با فلزهای واسطه Ti ، Mo و Nb برای کاربرد فوتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفتند که این به دلیل موانع و مشکلات متعددی است که در افزایش بازدهی مکسین‌ها و بررسی عملکرد صحیح آن‌ها در انجام این فرایند وجود دارد.

جدول ۱. تعدادی از فوتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی مبتنی بر مکسین در فرایند تخریب رنگدانه‌ها

مرجع	درصد تخریب	منبع نوری	رنگدانه	روش ساخت	مکسین	فوتوکاتالیست
[۲۰]	برای رنگ MB ۹۲٪ و برای RhB ۹۹٪	لامپ زنون 500W	RhB و MB	هیدروترمال	Nb_2CT_x	Bi_2WO_6/Nb_2CT_x
[۲۲]	ZnO/MI (ZnO از 0.1 g) دارای تخریب ۹۸٪ بود	لامپ زنون 300W	RhB	نوسانات التراسونیک	$Ti_3C_2T_x$	ZnO-MX
[۲۸]	تخریب برای چندسازه ۷۰٪ به دست آمد	لامپ جیوه 500W	RhB	هیدروترمال	Ti_3C_2	CeO_2/Ti_3C_2
[۵۴]	بیشترین تخریب مربوط به BVo-TC _۹ با ۸۸٪ بود	نور مرئی	MB	هیدروترمال	$Ti_3C_2O_2$	$BiVO_4/Mxene$
[۵۳]	تخریب رنگدانه به مدت ۳۰ دقیقه ۹۸٪ بود	لامپ جیوه 175W	MO	هیدروترمال	Ti_3C_2	TiO_2/Ti_3C_2
[۵۶]	۹۶٪ برای MO و ۹۹٪ برای RhB	لامپ زنون	RhB و MO	هیدروترمال	$Ti_3C_2^-$	$Ti_3C_2^-$

		300W			OH	OH/CdS/In ₂ S ₃
[۵۷]	۹۸%	لامپ جیوه 28W	4- Nitrophenol	خودآرایی الکترواستاتیکی	Ti ₃ C ₂ T _x	BaSnO ₃ /Ti ₃ C ₂ T _x
[۷۰]	۹۷/۸۶%	لامپ زنون 300W	p- Nitrophenol	خودآرایی الکترواستاتیکی	Ti ₃ C ₂ T _x	BiOCl/Ti ₃ C ₂ T _x
[۷۱]	0.2-Y/T-TB2.8 تخریب ۹۹/۸% را از خود نشان داد	لامپ زنون 300W	RhB	هیدروترمال	Ti ₃ C ₂ - OH	Ti ₃ C ₂ - OH/Bi ₂ WO ₆ ; Tm ³⁺ و Yb ³⁺
[۷۲]	بیشترین تخریب ۹۸% به ثبت رسیده است	لامپ زنون 500W	RB	روش خودآرایی	Ti ₃ C ₂	a-Fe ₂ O ₃ /Ti ₃ C ₂
[۷۳]	سرعت تخریب RhB برای چندسازه 1.2 برابر BiOBr تخمین زده شد	لامپ فرابنفش	RhB	خودآرایی الکترواستاتیکی	Ti ₃ C ₂	BiOBr/Ti ₃ C ₂

جدول ۲. تعدادی از فوتوکاتالیست‌های نیم رسانا/مکسین در واکنش فوتوکاتالیستی شکافت آب

مرجع	فعالیت فوتوکاتالیستی	منبع نوری	کاربرد	روش ساخت	مکسین	فوتوکاتالیست
[۴۷]	502.6 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$	لامپ زنون 300w	تولید H ₂	سولوترمال	Ti ₃ C ₂	ZnS/Ti ₃ C ₂
[۶۰]	17.8 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ (5Wt% of Ti ₃ C ₂ T _x)	لامپ جیوه 200W	تولید H ₂	هیدروترمال	Ti ₃ C ₂ T _x	TiO ₂ /Ti ₃ C ₂ T _x
[۶۱]	7.81 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ (NCN-1)	لامپ جیوه 200W	تولید H ₂	اکسیداسیون	Nb ₂ C	Nb ₂ O ₅ /C/Nb ₂ C
[۶۲]	7.7 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$	لامپ زنون 320W	تولید H ₂	نوسانات آلتراسونیک	Mo ₂ C	Mo ₂ C/CdS
[۶۳]	102.07 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ (H ₂) 50.83 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ (O ₂)	نور مرئی ($\lambda > 400\text{nm}$)	تولید H ₂ و O ₂	سولوترمال	Ti ₃ C ₂	BiVO ₄ @ZnIn ₂ S ₄ /Ti ₃ C ₂
[۶۴]	3042.8 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ (MNZIS ₂ - 2/5)	لامپ زنون 300W	تولید H ₂	سولوترمال	Ti ₃ C ₂ T _x	Zn _m Tn ₂ S _{m+3} /Ti ₃ C ₂ T _x
[۷۴]	11182.4 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$	لامپ زنون 300w	تولید H ₂	هیدروترمال	Ti ₃ C ₂	CdLa ₂ S ₄ /Ti ₃ C ₂
[۷۵]	47.5 μmolh^{-1}	شبه‌ساز خورشیدی	تولید H ₂	کلسیناسیون	Ti ₂ C	Ti ₂ C/g-CN ₄
[۷۶]	356.27 $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$	لامپ زنون 300W	تولید H ₂	هیدروترمال	Ti ₃ C ₂	Ti ₃ C ₂ @TiO ₂ /CuInS ₂

 جدول ۳. تعدادی از فوتوکاتالیست‌های نیم رسانا/مکسین برای واکنش فوتوکاتالیستی کاهش CO₂

مرجع	فعالیت فوتوکاتالیستی	منبع نوری	محصول	روش ساخت	مکسین	فوتوکاتالیست
[۶۶]	40.2 $\mu\text{molm}^{-2}\text{h}^{-2}$ (CeO ₂ /MX- 5%)	لامپ زنون	CO	هیدروترمال	Ti ₃ C ₂	CeO ₂ /Ti ₃ C ₂
[۶۷]	78.50 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	لامپ زنون 300W	CH ₃ OH	خودآرایی	Ti ₃ C ₂	Cu ₂ O(NWs)/Ti ₃ C ₂ (QD)
[۶۸]	0.99 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	لامپ زنون 300W	CH ₄	خودآرایی	Ti ₃ C ₂	Ti ₃ C ₂ /g-C ₃ N ₄
[۶۹]	0.22 μmolh^{-1}	لامپ زنون 300W	CH ₄	کلسیناسیون	Ti ₃ C ₂	TiO ₂ /Ti ₃ C ₂
[۷۷]	2.117 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$	لامپ زنون 300W	CH ₄	میکس کردن	Ti ₃ C ₂ T _x	Mesoporous g- C ₃ N ₄ /MXene
[۷۸]	11.8 $\times 10^{-3}$ $\text{mmolg}^{-1}\text{h}^{-1}$ (CH ₄) 4.4 $\times 10^{-4}$ $\text{mmolg}^{-1}\text{h}^{-1}$ (CH ₃ OH)	لامپ زنون 300W	CH ₄ و CH ₃ OH	هیدروترمال	Ti ₃ C ₂	Ti ₃ C ₂ /Bi ₂ WO ₆
[۷۹]	26.32 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ (CO) 7.25 $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ (CH ₄)	لامپ زنون 300W	CH ₄ و CO	رشد درجا	Ti ₃ C ₂	CsPbBr ₃ /Ti ₃ C ₂



- [26] W.K. Jo, and T.S. Natarajan, Chemical Engineering Journal, 281, 549-565, (2015).
- [27] Y.-P. Yuan, et al., Applied Catalysis B: Environmental, 168, 572-576, (2015).
- [28] W. Zhou, et al., Materials Letters, 101-132, (2020).
- [29] C. M. Aldoa, et al., Tin Oxide Materials, 11, 1606-1611, (2018).
- [30] M. Naguib, et al., Advanced materials, 23, 4248-4253, (2011).
- [31] M. Mozafari, and M. Soroush, Materials Advances, (2021).
- [32] M. Barsoum, et al., Journal of alloys and compounds, 340, 173-179, (2002).
- [33] T. El-Raghy, M. Barsoum, and M. Sika, Materials Science and Engineering: A, 298, 174-178, (2001).
- [34] M. Naguib, et al., Advanced materials, 26, 992-1005, (2014).
- [35] M. Pogorielov, et al., Nanomaterials, 11, 3412, (2021).
- [36] H. Chang, et al., Chemical Engineering Journal, 421, 129944, (2021).
- [37] B. Anasori, M.R. Lukatskaya, and Y. Gogotsi, Nature Reviews Materials, 2, 1-17, (2017).
- [38] J. Luo, et al., InfoMat, 2, 1057-1076, (2020).
- [39] M. Ghidui, et al., Nature, 516, 78-81, (2014).
- [40] J. Nan, et al., Small, 17, 19020, (2021).
- [41] P., Urbankowski, et al., Nanoscale, 8, 11385-11391, (2016).
- [42] T. Li, et al., Angewandte Chemie International Edition, 57, 6115-6119, (2018).
- [43] J. Xuan, et al., Angewandte Chemie, 128, 14789-14794, (2016).
- [44] S. Yang, et al., Angewandte Chemie, 130, 15717-15721, (2018).
- [45] C. Xu, et al., Nature materials, 14, 1135-1141, (2015).
- [46] M. Alhabeb, et al., Chemistry of Materials, 29, 7633-7644, (2017).
- [47] L. Tie, et al., Journal of colloid and interface science, 545, 63-70, (2019).
- [48] Y. Zhuang, Y. Liu, and X. Meng, Applied Surface Science, 496, 143647, (2019).
- [49] O. Mashtalir, et al., Journal of Materials Chemistry A, 2, 14334-14338, (2014).
- [50] C.J. Zhang, et al., Chemistry of Materials, 29, 4848-4856, (2017).
- [51] M.R. Lukatskaya, et al., Science, 341, 1502-1505, (2013).
- [52] X. Xie, and N. Zhang, Advanced Functional Materials, 30, 2002528, (2020).
- [53] Y. Gao, et al., Materials Letters, 150, 62-64, (2015).
- [54] P. Liu, et al., ChemCatChem, (2021).
- [1] N. Barka, M. Abdennouri, et al., Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 42, 320-326, (2011).
- [2] M. Rethinasabapathy, et al., Chemosphere, 286, 131679, (2022).
- [3] A. Meng, et al., Advanced Materials, 31, 1807660, (2019).
- [4] Q. Xu, et al., Materials Today, 21, 1042-1063, (2018).
- [5] Y. Fu, et al., Chinese Journal of Catalysis, 38, 2160-2170, (2017).
- [6] L.-f. Hong, et al., Materials Today Energy, 100521, (2020).
- [7] M.A. Shannon, et al., a collection of reviews from nature Journals, 20, 337-346.
- [8] C. Prasad, et al., Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 85, 1-33, (2020).
- [9] E. Baeissa, Front. Nanosci. Nanotechnol, 2, 1-5, (2016).
- [10] K. Nakata, and A. Fujishima, Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews, 13, 169-189, (2012).
- [11] W. Gao, et al., Applied Catalysis B: Environmental, 176, 83-90, (2015).
- [12] L. Cheng, et al., Energy & Environmental Science, 11, 1362-1391, (2018).
- [13] C.N. Hitam, and A. Jalil, Journal of environmental management, 258, 110050, (2020).
- [14] A. Huizhong, et al., Rare Metals, 27, 243-250, (2008).
- [15] J. Wen, et al., Applied surface science, 391, 72-123, (2017).
- [16] F. Le Formal, et al., Journal of the American Chemical Society, 136, 2564-2574, (2014).
- [17] P. Nayebi, and M. Babamoradi, Optik, 167497, (2021).
- [18] M.K. Mohammed, Optik, 21, 164867, (2020).
- [19] A. Abd-Elrahim, and D.-M. Chun, Ceramics International, 47, 12812-12825, (2021).
- [20] C. Cu, et al., Applied Surface Science, 505, 144595, (2020).
- [21] P. Tian, et al., International Journal of Hydrogen Energy, 44, 788-800, (2019).
- [22] X. Liu, and C. Chen, Materials Letters, 261, 127127, (2020).
- [23] F. Ranjbar, et al., Journal of Hazardous Materials, 416, 126196, (2021).
- [24] R.M. Ronchi, J.T. Arantes, and S.F. Santos, Ceramics International, 45, 18167-18188, (2019).
- [25] C. Prasad, H. Tang, and I. Bahadur, Journal of Molecular Liquids, 281, 634-654, (2019).

- [55] H. Wang, et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 233, 213-225, (2018).
- [56] H. Fang, et al., *Journal of Solid State Chemistry*, 280, 120981, (2019).
- [57] S. Chen, et al., *Environmental Research*, 204, 111949, (2022).
- [58] A. Fujishima, *Nature*, 238, 5358, (1972).
- [59] P. Kuang, et al., *Journal of Materials Science & Technology*, 18-44, (2020).
- [60] H. Wang, et al., *ChemSusChem*, 9, 1490-1497, (2016).
- [61] T. Su, et al., *ChemSusChem*, 11, 688-699, (2018).
- [62] D. Ruan, M. Fujitsuka, and T. Majima, *Applied Catalysis B: Environmental*, 264, 118541, (2020).
- [63] X. Du, et al., *Applied Materials Today*, 20, 100719, (2020).
- [64] M. Ou, et al., *Chemical Engineering Journal*, 424, 130170, (2021).
- [65] H.M. Ertugrul, et al., *Ecological Indicators*, 67, 543-555, (2016).
- [66] J. Shen, et al., *Ceramics International*, 45, 24146-24153, (2019).
- [67] Z. Zeng, et al., *Advanced Functional Materials*, 29, 1806500, (2019).
- [68] J. Hu, J. Ding, and Q. Zhong, *Journal of Colloid and Interface Science*, 582, 647-657, (2021).
- [69] J. Low, et al., *Journal of Catalysis*, 361, 255-266, (2018).
- [70] C. Wang, et al., *Applied Surface Science*, 519, 146175, (2020).
- [71] H. Fang, et al., *Materials Research Bulletin*, 121, 110618, (2020).
- [72] H. Zhang, et al., *Ceramics International*, 44, 19958-19962, (2018).
- [73] Q. Huang, et al., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 375, 201-208, (2019).
- [74] L. Cheng, et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 267, 118379, (2020).
- [75] M. Shao, et al., *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 16748-16756, (2017).
- [76] W. Yang, et al., *Chemical Engineering Journal*, 429, 132381, (2022).
- [77] X. Li, et al., *Applied Surface Science*, 546, 149111, (2021).
- [78] S. Cao, et al., *Advanced Functional Materials*, 28, 18, (2018).
- [79] A. Pan, et al., *The journal of physical chemistry letters*, 10, 6590-6597, (2019).



A review on two-dimensional MXene materials and their application for increasing the photocatalytic properties of semiconductors

Rezvaneh Amrollahi*, Pooneh Nayebe

Department of physics, Iran university of science and technology, Tehran, Iran

Abstract:

The two-dimensional transition metal carbides, nitrides and carbonitrides (MXenes), that were first synthesized in 2011, have found many applications in ion batteries, sensors, energy storage devices, and etc due to their high chemical diversity, structural complexities and electrical conductivity similar to metals. In addition, the MXene family is one of the most valuable candidates for improving and boosting the photocatalytic performance of semiconductors because of its special surface, functional groups and also accelerating the separation of charge carriers. In this review, we tried to introduce the structure, preparation method of MXene and its effect on the photocatalytic properties of semiconductors for photodegradation of dyes, water splitting reaction, and CO₂ conversion.

Keywords: MXenes, photocatalysis, dyes, water splitting, CO₂ conversion