

## MXene-Based Membranes for Water Treatment: Preparation, Properties and Application

Samal Babanzadeh\*

Department of Polymer Science, Faculty of Polyurethane and Advanced Materials, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 21 November, accepted: 24 April 2024

### ABSTRACT

Life on earth depends on the availability of water. Rapid population growth, industrial development, and the lack of fresh water resources have faced the human society with the global challenge of water shortage, and it is expected that between now and 2040, the world's water demand will increase between 20% and 30%. To overcome this problem, different processes have been used to purify water, and among these processes, membrane separation can be a suitable technology to meet this challenge due to the high quality of produced water, simplicity of operation, ability to operate under mild conditions, and low energy consumption. The common technologies for water treatment like distillation require high energy consumption and these technologies cannot meet the global demand for fresh water. Among the different membrane processes, reverse osmosis is an efficient technology to remove salt ions from brackish water to obtain potable water. In membrane separation methods, the selection of the appropriate material as a membrane is so important because the physical, chemical, and mechanical properties, and the separation performance (water flux, selectivity and, salt rejection) of the membrane strongly depends on the selected material type. Hence, researchers are still interested in the use of new materials in order to improve membrane performance. MXene nanosheets (transition metal carbides and nitrides) are a new category of two-dimensional materials with graphene-like structures that have unique properties, including large surface area, narrow interlayer spacing, high hydrophilicity and surface functionality, suitable physical, chemical, and mechanical properties for membrane applications. MXene compounds are important both as new pure membrane structures and also as nanomaterials to improve the properties of polymers in membrane processes. To this end, in the present paper, comprehensive information has been introduced on MXene compounds, including their synthesis, surface functionality, and membrane fabrication, with a focus on water treatment technology.

#### Keywords:

2D nanomaterials,  
MAX-phase, MXene,  
membrane,  
desalination

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: S.Babanzadeh@ippi.ac.ir

#### Please cite this article using:

Babanzadeh S., MXene-Based Membranes for Water Treatment: Preparation, Properties and Application, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 605-625, 2024.

## چکیده

وجود حیات روی زمین به دسترس پذیری آب بستگی دارد. رشد سریع جمعیت، توسعه صنعتی و کمبود منابع آب شیرین، جامعه بشری را با چالش جهانی کمبود آب روبه‌رو کرده است. انتظار می‌رود، تقاضای جهانی آب از هم اکنون تا سال ۲۰۴۰، بین ۲۰٪ تا ۳۰٪ افزایش یابد. به منظور مقابله با این مشکل، فرایندهای مختلفی در تصفیه آب به کار گرفته شدند. در این میان، جداسازی غشایی به دلیل کیفیت زیاد آب تولیدی، کارکرد آسان، قابلیت کار در شرایط ملایم و مصرف کم انرژی می‌تواند فناوری مناسبی برای مقابله با این چالش باشد. زیرا، سایر فناوری‌های رایج برای تصفیه آب مانند تقطیر، به مصرف انرژی زیادی نیاز دارد و این فناوری‌ها نمی‌توانند تقاضای جهانی برای آب شیرین را برآورده کنند. از میان فرایندهای غشایی مختلف، اسمز معکوس فناوری کارآمد در حذف یون‌های نمک از آب شور برای دستیابی به آب آشامیدنی است. در روش‌های جداسازی غشایی، انتخاب ماده مناسب به‌عنوان غشا بسیار مهم است، زیرا خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و عملکرد جداسازی سامانه غشایی (نفوذ آب، گزینش پذیری و پس‌زنی نمک) جذب به‌شدت به نوع ماده انتخاب‌شده بستگی دارد. بنابراین، توسعه مواد غشایی جدید برای نمک‌زدایی، همچنان مورد توجه و علاقه پژوهشگران است تا عملکرد غشاها را در جهت نمک‌زدایی بهبود بخشند. نانوصفحه‌های مکسین (نیتريد و کربید فلزات واسطه) دسته جدیدی از مواد دوبعدی با ساختارهای گرافن‌مانند هستند که خواص منحصربه‌فردی از جمله سطح بزرگ، فضای بین‌لایه‌ای باریک، آب‌دوستی و گروه‌های عاملی سطحی زیاد و خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی مناسب دارند. این ترکیبات به‌تنهایی به‌عنوان ساختارهای غشایی جدید و نیز به‌عنوان نانومواد در بهبود خواص پلیمرهای استفاده‌شده در فرایندهای غشایی، برای اهداف جداسازی غشایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. بدین منظور در مقاله حاضر، اطلاعات جامعی درباره ترکیبات مکسین، روش‌های سنتز، گروه‌های عاملی سطحی، تهیه غشای مکسین و غشاها بر پایه مکسین با تمرکز بر استفاده از آن‌ها در فناوری‌های تصفیه آب معرفی شده است.

## واژه‌های کلیدی

نانومواد دوبعدی،

فاز مکس،

مکسین،

غشا،

نمک‌زدایی

\* پیام‌نگار:

S.Babanzadeh@ippi.ac.ir

سامال بابانزاده\*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم پلیمر، گروه پلی‌یورتان و مواد پیشرفته،

صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۴۰۲/۸/۳۰، پذیرش: ۱۴۰۳/۲/۵

فهرست مطالب

۱- مقدمه ..... ۶۰۷

۲- معرفی فاز مکس و مکسین ..... ۶۰۷

۱-۲- خواص شیمیایی و فیزیکی ترکیبات مکسین ..... ۶۰۸

۳- روش‌های تهیه ترکیبات فاز مکسین ..... ۶۰۸

۴- روش‌های تهیه ترکیبات مکسین ..... ۶۰۹

۱-۴- روش‌های سنتزی بالا به پایین ..... ۶۰۹

۱-۴-۱- ورقه‌ای شدن بر پایه پیش‌ماده فاز مکسین ..... ۶۰۹

۱-۴-۲- ورقه‌ای شدن بر پایه پیش‌ماده فاز غیر مکس ..... ۶۱۰

۱-۴-۳- ورقه‌ای شدن بر پایه نوع عامل حک‌کننده ..... ۶۱۰

۲-۴- روش‌های سنتزی پایین به بالا ..... ۶۱۰

۵- عامل دار کردن و اصلاح نانوصفحه‌های مکس ..... ۶۱۲

۶- انواع غشاهای جداسازی بر پایه مکسین ..... ۶۱۳

۱-۶- غشاهای خالص ..... ۶۱۳

۲-۶- غشاهای هیبریدی ..... ۶۱۳

۷- روش‌های تهیه غشاهای بر پایه مکسین دوبعدی ..... ۶۱۳

۸- کاربردهای ترکیبات مکسین ..... ۶۱۵

۱-۸- فرایندهای جداسازی ..... ۶۱۵

۱-۸-۱- تصفیه آب ..... ۶۱۷

۱-۸-۲- نمک‌زدایی ..... ۶۱۸

۱-۸-۳- تصفیه فاضلاب ..... ۶۱۹

۹- چالش‌های فعلی و زمینه‌های پژوهشی آینده ..... ۶۲۰

۱۰- نتیجه‌گیری ..... ۶۲۰

۱۱- مراجع ..... ۶۲۱

## ۱- مقدمه

آب یکی از ضروریات اساسی برای وجود حیات روی زمین است. اگرچه بخش بزرگی از زمین را آب پوشانده است، فقط ۲/۵٪ از آن آب قابل شرب و ۹۷/۵٪ باقی‌مانده آب شور است. آلودگی آب به دلیل فعالیت‌های انسانی، رشد سریع جمعیت، عدم مدیریت منابع آبی و کاهش منابع آب شیرین معضل کمبود آب را تشدید کرده است. به‌منظور مقابله با معضل کم‌آبی، فرایندهای سنتی و پیشرفته‌ای در تصفیه آب به‌کار گرفته شده است. از آنجا که تصفیه آب با روش تقطیر، انرژی زیادی مصرف می‌کند، بنابراین فناوری مرسوم در تصفیه آب، قادر به تولید آب شیرین برای پاسخگویی به تقاضای جهانی نخواهد بود. با توجه به هزینه انرژی زیاد تولید آب شیرین از راه تقطیر، جداسازی غشایی به دلیل مزایایی نظیر مصرف انرژی کم، امکانات یکپارچه و هزینه عملیاتی کم، محتمل‌ترین فناوری برای مقابله با این چالش است [۱-۴]. در فرایندهای جداسازی غشایی تراوش (permeation) آب و گزینش پذیری از عوامل مهمی هستند که براساس

آن‌ها کارایی غشا بررسی می‌شود. مواد غشایی که به‌صورت تجاری به‌عنوان غشا در فرایندهای غشایی استفاده می‌شوند، مانند پروپیلن و پلی‌سولفون آب‌گریز هستند و آب‌گریزی این مواد غشایی روی عملکرد جداسازی غشا و نفوذ آب اثرگذار است [۱۰-۱۵]. به‌منظور برطرف کردن این مشکل، پژوهش‌های گسترده‌ای برای تهیه غشاهای جدید به‌ویژه غشاهایی با ساختار دوبعدی مانند گرافن اکسید، کربن نیتریدها، دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه، چارچوب‌های آلی-فلزی، ژئولیت‌ها و مکسین‌ها (MXene) در حال انجام است [۱۱-۱۵].

از گرافن اکسید به‌مقدار گسترده در فناوری غشایی استفاده شده است. اما پایداری ضعیف و فاصله میان‌لایه‌ای جزئی بین نانوصفحه‌های گرافن به محدودیت کاربرد آن‌ها در مقیاس بزرگ منجر شده است. بنابراین، یافتن نانومواد دوبعدی جدید و دسترس‌پذیری برای اهداف جداسازی غشایی همچنان از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. مکسین، نانوصفحه‌ای از کاربیدها و نیتریدهای فلزات واسطه است که به‌عنوان ساختارهای غشایی جدید مورد آزمون قرار گرفته‌اند. با توجه به اینکه پوشش‌های بر پایه مکسین به‌طور گسترده در بسیاری از کاربردها مانند ذخیره انرژی، حسگرها، محیط‌زیست و پوشش‌های محافظ تداخل الکترومغناطیسی استفاده شده‌اند، به‌کارگیری آن در کاربردهای غشایی تعجب‌آور نیست. ترکیبات مکسین در زمینه‌های مختلف جداسازی کاربرد دارند. وجود گروه‌های اکسیژن فراوان در صفحه‌های مکسین، آب‌دوستی، استحکام مکانیکی، فاصله میان‌لایه‌ای باریک و خواص گرمایی، ویژگی‌های ایده‌آلی را برای استفاده از این ترکیبات در ساخت غشاهای تصفیه مایع کارآمد، از جمله در نانوصافش پس‌زنی یون، تراوش تبخیری، نانوصافش حلال آلی و اسمز معکوس و نیز در جذب گرمایی خورشیدی ایجاد کرده است. در این مقاله، خلاصه‌ای از روش‌های تهیه این ترکیبات و پیشرفت‌های اخیر با تمرکز بر فناوری‌های تصفیه آب (نمک‌زدایی، تصفیه فاضلاب و حذف آلاینده‌های دارویی از آب) ارائه می‌شود [۱۶-۱۹].

## ۲- معرفی فاز مکس و مکسین

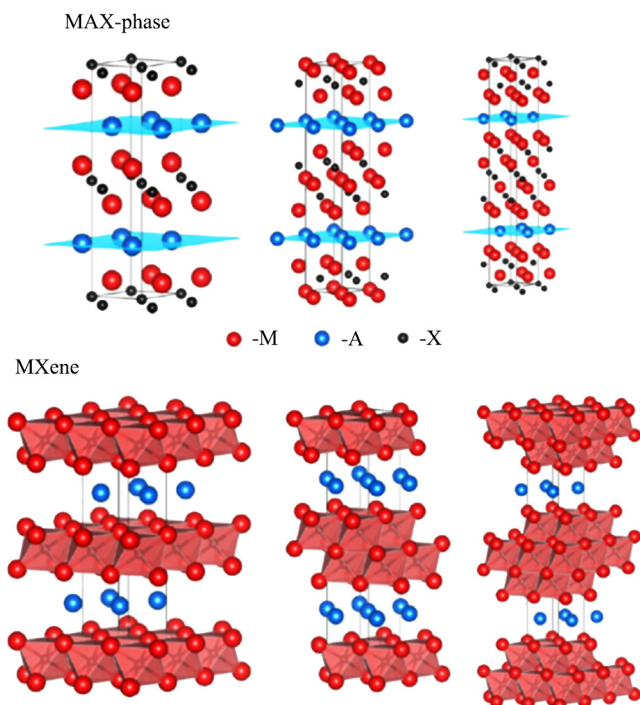
فاز مکس (MAX-phase) با فرمول عمومی  $M_{n+1}AX_n$  نشان داده می‌شود که در آن M فلز واسطه تیتانیوم (Ti)، وانادیم (V)، کروم (Cr)، نیوبیم (Nb)، مولیبدن (Mo)، هافنیم (Hf)، تانتالیم (Ta)، اسکاندیم (Sc) و تنگستن (W) می‌تواند باشد. در این فرمول A عناصر اولیه در گروه‌های ۱۳ تا ۱۶ جدول تناوبی (نظیر عناصر آلومینیم (Al)، کادمیم (Cd)، گالیم (Ga)، ایدیم (In)، قلع (Sn)، ژرمانیم (Ge)، سیلیسیم (Si)،

## ۲-۱ خواص شیمیایی و فیزیکی ترکیبات مکسین

مکسین‌ها دارای رسانندگی الکتریکی و گرمایی زیاد، مساحت سطح بزرگ، آب‌دوستی و پایداری شیمیایی زیاد هستند. به دلیل اثر هم‌افزایی خواص مکسین‌ها و مواد پلیمری، کامپوزیت‌های پلیمر-مکسین خواص فوق‌العاده‌ای مانند رسانندگی، پایداری مکانیکی و گرمایی را نشان می‌دهند. خواص منحصر به فرد این ترکیبات از ساختار لایه‌ای و ماهیت فلزی، یونی یا کووالانسی پیوند M-X نشئت می‌گیرد [۲۳-۲۵].

## ۳- روش‌های تهیه ترکیبات فاز مکس

فازهای مکس مواد پیشرفته مهندسی هستند که ساختار ذاتی نانولایه‌ای، انعطاف‌پذیری مناسب و مقاومت اکسایشی خوبی دارند. فازهای مکس پیش‌ماده برای سنتز مکسین‌ها هستند که با روش‌های مختلفی نظیر بخارنشانی شیمیایی (chemical vapor deposition)، سنتز احتراقی، پرس ایزوستاتیک داغ، ذوب قوسی (arc melting)، تفجوشی پلاسما جرقه‌ای (spark plasma sintering)، سنتز خودانتشاری دم‌مازاد (self-propagation high-temperature)، آلیاژسازی مکانیکی، بخارنشانی فیزیکی (physical vapor deposition) و تفجوشی واکنشی (reactive sintering) تهیه می‌شوند.



شکل ۱- ساختار بلوری فاز مکس و مکسین‌های مربوط [۲۶].

Fig. 1. Crystal structure of MAX-phase and related MXene [26].

فسفر (P)، گوگرد (S)، بیسموت (Bi)، آرسنیک (As)، آهن (Fe)، ایریدیم (Ir)، طلا (Au)، مس (Cu) و روی (Zn) است که طی فرایند حکاکی (etching) با هیدروفلئوریک اسید می‌تواند حذف شود. X در انواعی از این ترکیبات کربن یا نیتروژن است. فازهای مکس بسته به مقدار n به سه مجموعه  $M_2AX$ ،  $M_3AX_2$  و  $M_4AX_3$  تقسیم‌بندی می‌شوند و تفاوت ساختاری این ترکیبات در تعداد لایه‌های M است که میان دو لایه A قرار می‌گیرد.

ترکیبات مکسین (MXene) مواد دوبعدی جدیدی هستند که توسط گروه Goyotsi در ۲۰۱۱ میلادی معرفی شدند و بلافاصله به موضوع داغ در بررسی و استفاده در کاربردهای مختلف تبدیل شدند. Neguib و همکاران در ۲۰۱۲ میلادی برای اولین بار ساختار این ترکیبات را بررسی کردند [۲۰]. فرمول شیمیایی ترکیبات مکسین  $M_{n+1}X_nT_x$  است که در آن M نشان‌دهنده فلزات واسطه است و در انواعی از ترکیبات مکسین M می‌تواند عناصر Nb، Y، Cr، V، Ti، Mo، Hf، Ta یا W باشد. X در این ترکیبات کربن یا نیتروژن و در نشان‌دهنده گروه‌های عاملی انتهایی سطحی بوده که در انواعی از این ترکیبات فلوئورید، اکسیژن، هیدروژن یا هیدروکسیل است (F، O، H یا OH). n در فرمول شیمیایی این ترکیبات ۱، ۲ یا ۳ است. پیوند بین M-X در این ترکیبات، پیوندی قوی از نوع کووالانسی، فلزی یا یونی است و پیوند بین M-A کاملاً فلزی و در مقایسه با پیوند M-X نسبتاً ضعیف است و بر همین اساس امکان حذف لایه اتمی A در این ترکیبات وجود دارد. در سایر ترکیبات لایه‌ای مانند گرافیت، میان لایه‌ها پیوندهای ضعیف واندروالسی برقرار است. اگرچه تقریباً ۱۵۰ فاز مختلف کاربرد فلزی فاز مکس سنتز شده است، اکثر مکسین‌های تهیه شده از فاز مکس هستند که در آن A عنصر آلومینیم است [۲۱]. روشی سه‌مرحله‌ای شامل حکاکی، میان‌لایه‌ای شدن و جدایش کامل لایه‌ها برای تولید صفحه‌های مکسین چندلایه یا تک‌لایه پیشنهاد شده است. بنابراین ساختار لایه‌ای مکسین‌ها متشکل از کاربردهای فلزات واسطه و کربن نیتریدها یا نیتریدهاست. ضخامت صفحات مکسین تقریباً کمتر از ۱ nm و مساحت سطح صفحه‌ها از ۱ تا  $5/1 \mu m^2$  متغیر است. از لحاظ نظری، ۱۰۰ ترکیب استوکیومتری از مکسین‌ها وجود دارد. با وجود این، تا به امروز، فقط حدود ۳۰ نوع مختلف با موفقیت سنتز شده است. افزون بر این، تنها از نوع  $Ti_3C_2T_x$  در جداسازی غشایی استفاده شده و مطالعه درباره این ترکیبات برای کاربرد در تصفیه آب هنوز در مراحل اولیه است. در شکل ۱ ساختار بلوری مکس فاز و مکسین‌های مربوط نشان داده شده است [۲۲، ۲۳].

## ۴- روش‌های تهیه ترکیبات مکسین

ساختار بلوری حذف می‌شوند.



هنگامی که اتم‌های A از پیش ماده فاز مکس حذف شدند، پیوندهای هیدروژنی و نیروهای وان‌دروالس ضعیف میان صفحه‌های مکسین باقی‌مانده باعث می‌شود، ساختار چندلایه انباشته‌شده خود را همچنان حفظ کنند. پیش از مرحله جدایش لایه‌ها، برهم‌کنش‌های بین صفحه‌ها با ترکیباتی نظیر دی‌متیل سولفوکسید، تتراآلکیل آمونیوم و ایزوپروپیل آمین تضعیف می‌شود. در نهایت، مکسین‌های چندلایه میان‌لایه‌ای شده را می‌توان با فراصوت‌دهی و ایجاد جدایش لایه‌ای به مکسین‌های تک‌لایه یا چندلایه تبدیل کرد. یک روش تهیه جایگزین، روش حکاکی درجا به دلیل خطرهای هیدروفلوئوریک اسید است. در این فرایند، عامل حک‌کننده یعنی هیدروفلوئوریک اسید از واکنش نمک فلئوریدی و اسید تولید می‌شود (واکنش ۲).



به دلیل ویژگی ذاتی یون‌های  $Li^+$  در بین لایه‌ای کردن، فضای بین‌لایه‌ای میان صفحه‌های مکسین بزرگ می‌شود و جداشدن کامل صفحه‌های مکسین آسان می‌شود. در نتیجه، به هیچ مرحله بین‌لایه‌ای اضافی نیاز نیست. افزون بر این، در چنین فرایندی صفحه‌های افقی مکسین با اندازه بزرگ‌تر تولید می‌شود، زیرا حداقل فراصوت‌دهی برای دستیابی به لایه‌ای شدن کامل کافی است. با وجود این مزایا، چون روش درجا روشی ملایم‌تر از روش انجام واکنش با به‌کارگیری مستقیم HF بوده، ممکن است، فازهای مکس واکنش نداده، در محصول باقی بمانند و در آن صورت باید با روش مرکزگریزی حذف شوند.

در فرایند ورقه‌ای شدن (exfoliation) متداول، پیش ماده فاز مکس ( $Ti_3AlC_2$  یا  $Ti_2AlC$ ) در هیدروفلوئوریک اسید یا مخلوطی از هیدروکلریک اسید و هیدروفلوئوریک اسید در دمای  $25^\circ C$  غوطه‌ور می‌شود و پس از آن در فرایند فراصوت‌دهی قرار می‌گیرد. فرایند حکاکی به حذف گونه‌های آلومینیمی منجر شده و لایه‌های سطحی انباشته‌های مکسین ( $Ti_3C_2$  یا  $Ti_2C$ ) به گروه‌های عاملی  $-OH$ ،  $-O$  و  $-F$  ختم می‌شوند. بدین ترتیب مکسین‌های تک‌لایه یا چندلایه با حکاکی لایه‌هایی حاصل می‌شوند که بین آن‌ها پیوند یونی برقرار است [۲۹-۳۱].

## ۴-۱-۲ ورقه‌ای شدن بر پایه پیش ماده فاز غیرمکس

ترکیبات مکسین همچنین می‌تواند از پیش ماده‌های فاز غیرمکس

روش‌های مختلفی برای تهیه نانوصفحه‌های مکسین معرفی شده است که در یک دسته‌بندی جامع به دو زیر گروه روش‌های سنتزی بالا به پایین و پایین به بالا تقسیم‌بندی می‌شوند [۲۷، ۲۸]. روش‌های بالا به پایین قدیمی‌تر و آسان‌تر از روش‌های پایین به بالا هستند. روش‌های سنتز مکسین‌ها و تغییرات سطحی آن‌ها به‌طور اسلوب‌مند در ادامه بررسی شدند.

## ۴-۱-۱ روش‌های سنتزی بالا به پایین

روش‌های بالا به پایین مختلفی وجود دارد که متناسب با عامل حکاکی‌کننده مصرفی، خواص و ویژگی‌های سطحی مکسین به‌دست‌آمده از آن‌ها متفاوت خواهد بود. روش سنتزی بالا به پایین که شامل حکاکی و ورقه‌ای کردن کاربیدهای فلزی  $M_{n+1}AX_n$  (مکس فاز) بوده، روش مرسوم برای تولید نانوصفحه‌های مکسین است. روش بالا به پایین بر پایه حکاکی محلولی و لایه‌ای کردن به‌طور گسترده استفاده می‌شود، زیرا در این روش می‌توان ترکیبات مکسین حجیم را به‌طور پراکنشی تهیه کرد. این روش بر پایه ایجاد شکاف در پیش ماده نسبتاً بزرگ مکس فاز با استفاده از عامل بین‌لایه‌ای‌کننده است. روش‌های سنتزی بالا به پایین برای تهیه مکسین‌ها در ادامه معرفی شدند.

## ۴-۱-۱-۱ ورقه‌ای شدن بر پایه پیش ماده فاز مکس

پیوند شیمیایی میان اتم‌های M و A معمولاً از نوع پیوند فلزی است. استحکام پیوند فلزی M-A به اندازه‌ای است که در برابر لایه‌ای شدن مکانیکی مقاومت می‌کند، بنابراین جداسازی لایه‌های  $M_{n+1}X_n$  با روش‌های مرسوم برش مکانیکی چالش‌برانگیز است. پیوندهای شیمیایی میان اتم‌های M و A از نظر شیمیایی از پیوندهای M-X که در برابر حکاکی با هیدروفلوئوریک اسید مقاومت می‌کنند، فعالیت کمتری دارند. بنابراین لایه‌های A-اتم را می‌توان حکاکی کرد. فرایند حکاکی فاز مکس معمولاً با عامل‌های حک‌کننده (etchant) قوی که دارای یون‌های فلئورید ( $F^-$ ) هستند، مانند  $NH_4F$ ،  $HF$ ،  $NH_4HF_2$ ،  $NH_4F$ ،  $HF$  و  $HCl$ ، یا ترکیبی از محلول‌های LiF و HCl انجام می‌شود. از فازهای مکس دارای آلومینیم معمولاً برای سنتز مکسین‌ها استفاده می‌شود [۲۳، ۲۹]. در واکنش (۱)، واکنش مکس فاز با محلول هیدروفلوئوریک اسید بسیار غلیظ آورده شده است، در مجاورت محلول‌های غلیظ هیدروفلوئوریک اسید، پیوندهای M-A ضعیف شده و عناصر A به‌صورت گزینشی از



عامل بین‌لایه‌ای‌کننده تهیه شده است. نوع گروه‌های انتهایی سطحی مکسین به نوع عامل حکاکی استفاده شده بستگی دارد. به عنوان مثال، حکاکی با عامل میان‌لایه‌ای‌کننده دارای فلئورید، گروه‌های فلئورید فراوانی را روی سطح مکسین تولید می‌کند و در نتیجه تعداد سایر گروه‌های عاملی مانند O- و OH- در سطح مکسین کاهش می‌یابد. روش سنتز ورقه‌ای شدن بر پایه جدایش لایه‌ها بر اساس نوع عامل بین‌لایه‌ای‌کننده به دو دسته یونی-فلزی و آلی دسته‌بندی می‌شود [۱۷]. در مکسین‌های چندلایه، نظیر مکسین‌های تیتانیم کاربرد انباشته با گروه‌های عاملی T ( $T = F, OH, O$ ، که  $T_{n+1}C_nT_x$ )، انرژی پیوندی بین لایه‌ها حدود ۲ تا ۶ برابر بیشتر از توده  $MoS_2$  یا گرافیت با برهم‌کنش‌های بین‌لایه‌ای ضعیف است. بنابراین، برای دستیابی به ورقه‌ای شدن بهتر مکسین و تبدیل شدن به تک‌لایه‌هایی با انرژی پیوندی  $1/1-0/3 J/m^2$  به تضعیف بیشتر برهم‌کنش‌های بین‌لایه‌ای نیاز است. از این‌رو، روش‌های ورقه‌ای مکانیکی مرسوم برای سنتز موفقیت‌آمیز مکسین انباشته تک‌لایه (single-layer stack) قابل استفاده نیستند. بنابراین پیش از ایجاد تنش‌های مکانیکی (مانند اختلاط با سرعت زیاد و فراصوت‌دهی) برای ورقه‌ای کردن پیش‌ماده‌های مکسین، از عامل میان‌لایه‌ای (intercalant) برای ایجاد جدایش بین لایه‌ها استفاده می‌شود. به عنوان مثال، ترکیبات یونی-فلزی مانند هیدروکسیدهای فلزی یا نمک‌های هالید برای ایجاد جدایش میان لایه‌ها در ترکیبات مکسین به کار گرفته می‌شوند. عامل میان‌لایه‌ای‌کننده آلی مانند مولکول‌های بازی آلی بزرگ (نظیر n-بوتیل آمین، تترابوتیل‌آمونیم هیدروکسید، کولین هیدروکسید و تتراپروپیل‌آمونیم هیدروکسید) و نیز مولکول‌های آلی قطبی (مانند دی‌متیل سولفوکسید و ایزوپروپیل آمین) استفاده می‌شود [۳۵].

#### ۴-۲ روش‌های سنتزی پایین به بالا

برخلاف روش‌های سنتزی بالا به پایین که شامل HF یا یک عامل حکاکی بسیار قوی هستند، سازوکار پایین به بالا روشی قابل کنترل برای به دست آوردن فیلم‌های چندلایه مکسین است. در روش‌های سنتزی پایین به بالا اغلب از عناصر یا گونه‌های کوچک آلی یا معدنی استفاده می‌شود که با رشد بلوری به صورت ساختاری دوبعدی کنار هم قرار می‌گیرند. این روش‌ها از مزیت کنترل دقیق شکل‌شناسی، گروه‌های عاملی انتهایی سطحی و توزیع اندازه مکسین برخوردار هستند. روش‌های سنتزی پایین به بالا روش موفق‌تری برای تهیه ترکیبات مکسینی در مقایسه با سایر نانومواد دوبعدی هستند و دلیل آن احتمالاً وجود لایه‌های عنصری چندجزئی در مکسین باشد. از روش‌های پایین به بالا برای سنتز مکسین‌های بسیار نازک می‌توان به روش‌های

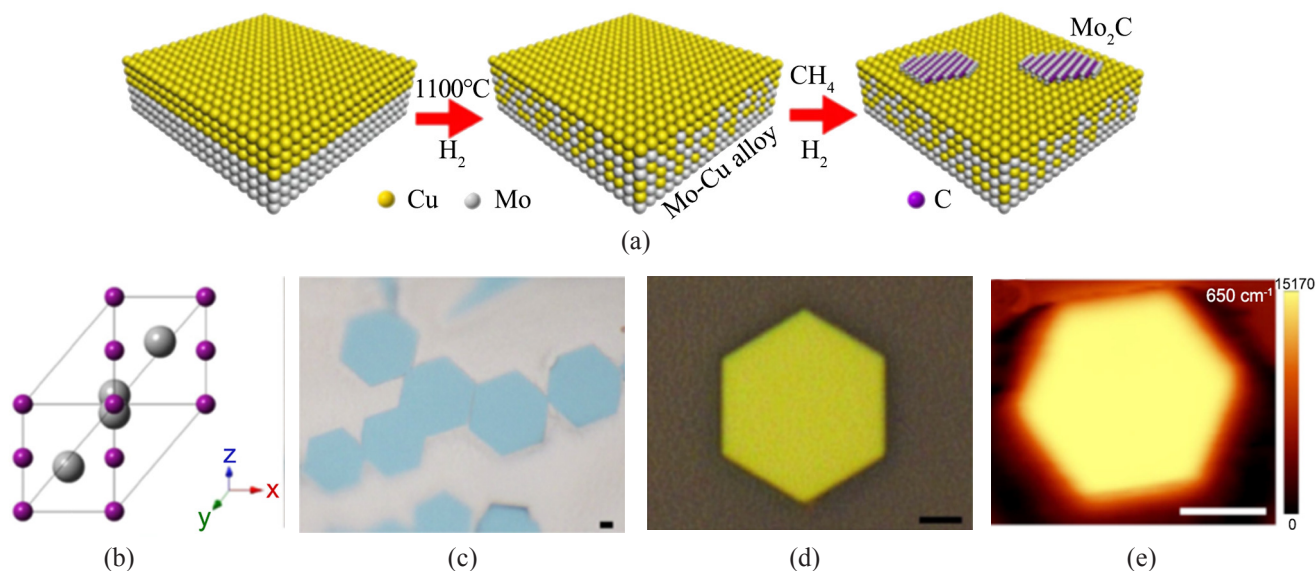
(non-MAX phase) سنتز شوند. به عنوان مثال، مکسین کاربرد دارای زیرکونیم ( $Zr_3C_2T_2$ ) با حکاکی گزینشی  $Al_3C_3$  از ترکیب غیرلایه‌ای  $Zr_3Al_3C_5$  و مکسین  $Mo_2CT_x$  با حکاکی Ga از ترکیب غیرلایه‌ای  $Mo_2Ga_2C$  تهیه شده‌اند. پیش‌ماده‌های غیرمکس فاز مشابه پیش‌ماده‌های فاز مکس هستند، با این تفاوت که برای به دست آوردن مکسین از پیش‌ماده‌های فاز غیرمکس، لایه‌های کاربرد و واحدهای A-X به جای لایه‌های دارای فقط عنصر A حکاکی می‌شوند. برای سنتز زیرکونیم کاربرد ( $Zr_3C_2$ )، لایه‌های Al-C به جای لایه‌های فقط دارای عنصر Al از پیش‌ماده  $Zr_3Al_3C_5$  حکاکی می‌شوند. برای سنتز مولبدن کاربرد ( $Mo_2C$ ) لایه‌های Ga-C از پیش‌ماده  $Mo_2Ga_2C$  و برای سنتز ترکیب  $U_2CT_x$ ، لایه‌های  $Al_3C_3$  از پیش‌ماده  $U_2Al_3C_4$  حکاکی می‌شوند [۱۷]. در ترکیبات فاز مکس مانند  $Zr_3Al_3C_5$  با فرمول عمومی  $M_nAl_4C_{n+3}$  و  $M_nAl_3C_{n+2}$  ( $M = Zr$  یا  $Hf$  و  $n = 1-3$ )، لایه‌های فلزی با لایه‌های کربنی جدا می‌شوند، یعنی لایه‌های Al-C، لایه‌های  $M_3C_2$  یا  $M_2C$  را جدا می‌کنند. در واقع در این ترکیبات، حکاکی لایه Al-C بسیار مطلوب‌تر از حکاکی لایه‌های دارای عنصر Al است [۳۲، ۳۳].

#### ۴-۱-۳ ورقه‌ای شدن بر پایه نوع عامل حک‌کننده

روش ورقه‌ای شدن با استفاده از عامل حک‌کننده (echant) با دو روش حکاکی با هیدروفلئوریک اسید (HF) و حکاکی با اسیدهای غیرهیدروفلئوریک اسید طبقه‌بندی می‌شود. HF عامل حک‌کننده کارآمد است که به طور گسترده در پژوهش‌های شیمیایی استفاده شده است. HF بسیار غلیظ با فلزات Al، Ga یا Si که انباشته‌های مکسین را به هم متصل می‌کند، واکنش می‌دهد و جدایش کامل لایه‌ها میان انباشته‌های مکسین اتفاق می‌افتد و مکسین‌های تک یا چندلایه ایجاد می‌شود [۲۲]. از آنجا که HF حلال خطرناکی است، از ترکیبات متعددی به عنوان عامل حکاکی به جای آن استفاده شده است. با وجود این، مزیت استفاده از HF این است که یون‌های  $F^-$  آزاد به صورت یا درجا از واکنش اسیدهایی مانند هیدروکلریک اسید با فلئوریدهایی نظیر سدیم فلئورید یا لیتیم فلئورید یا با استفاده از فلئوریدهای مذاب در دماهای زیاد ایجاد می‌شوند. درباره استفاده از فلئوریدهای مذاب، یون‌های  $F^-$  آزاد ممکن است، فلزات (Al یا Ga) که انباشته‌های مکسین را به هم متصل می‌کند، اکسید کند. مکسین‌ها همچنین می‌توانند با استفاده از روش‌های بدون فلئور نظیر روش ورقه‌ای شدن مایع (liquid exfoliation) به کمک نیروی مکانیکی مانند کاونده فراصوتی و سپس حمام فراصوتی در مجاورت عامل میان‌لایه‌ای‌کننده غیرفلئوریدی سنتز شوند [۳۴]. مکسین  $Ti_3C_2$  با فراصوت‌دهی در مجاورت تترابوتیل‌آمونیم هیدروکسید به عنوان

کاربردهای فلزات واسطه دوبرعی مانند Ta و W استفاده شده است [۳۸]. با این روش، ترکیبات مکسین با نقص کمتر و اندازه‌های جانبی بزرگ سنتز می‌شود. با استفاده از روش بخارنشانی شیمیایی می‌توان مکسین به صورت لایه نازک چنداتمی با مساحت سطح بزرگ، بدون گروه‌های عاملی انتهایی سطحی تولید کرد. چالش اصلی در روش سنتزی پایین به بالا تهیه انباشته تک‌لایه مکسین به حالت محلولی است. در تهیه ترکیبات مکسین کنترل شکل‌شناسی، گروه‌های عاملی انتهایی سطح، ترکیب و رشد مکسین هنگامی که از پیش ماده‌های با گونه‌ها یا عناصر کوچک استفاده می‌شود، در مقایسه با پیش ماده‌های حجیم، امکان‌پذیر است. گروه‌های عاملی انتهایی سطحی اثر شایان توجهی بر عملکرد مکسین دارند و در تمام روش‌های سنتزی بالا به پایین چندان قابل کنترل نیستند (اغلب ترکیب پیچیده‌ای از گروه‌های عاملی انتهایی سطحی ایجاد می‌شود). گروه‌های عاملی انتهایی سطحی مکسین در طول روش سنتزی بالا به پایین کم و بیش ثابت هستند، بنابراین با توجه به شیمی غنی آن‌ها، می‌توان مکسین را به‌آسانی عامل‌دار کرد و برای کاربردهای هدفمند، گروه‌های عاملی مناسبی را ایجاد کرد. برای بررسی ویژگی‌ها و خواص ذاتی مکسین، تعیین دقیق گروه‌های عاملی انتهایی سطح ضروری است. بنابراین توسعه روش‌های سنتزی پایین به بالا برای دستیابی به مکسین‌هایی با خواص از پیش تعیین‌شده ضرورت دارد [۴۲].

رسوب لایه اتمی و بخارنشانی شیمیایی اشاره کرد. فیلم‌های نازک فاز مکس  $Ti_3AlC_2$  از پاشش مغناطیسی جریان مستقیم Al، Ti و C روی یک زیرآیند (substrate) عایق تهیه شده‌اند و به کمک حکاکی گزینشی آلومینیم با استفاده از HF آبی یا  $NH_4HF_2$ ، فیلم‌های نازک  $Ti_3C_2$  با ابعاد  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  و عبور ۹۰٪ نور در محدوده مرئی-زیرقرمز سنتز شده‌اند [۳۶]. فیلم‌های نازک فاز مکس  $Mo_2GaC$  و فیلم‌های نازک فاز غیرمکس  $Mo_2Ga_2C$  با روش مشابهی تولید شده و فیلم‌های نازک مولیبدن کاربید  $Mo_2C$  پس از انجام فرایند حکاکی با استفاده از کلریدریک اسید تهیه شدند. بلورهای دوبرعی بسیار نازک  $\alpha-Mo_2C$  (حدود ۳ nm) با روش بخارنشانی شیمیایی کربن حاصل از متان روی سطح آلیاژ Cu/Mo در دماهای بیش از  $1085^\circ\text{C}$  تهیه شدند، زیرا Cu و Mo در چنین دماهای زیادی آلیاژ فلزی تشکیل می‌دهند. افزودن بر این، Mo به سطح آلیاژ نفوذ می‌کند تا با منبع کربن واکنش دهد و بلور  $\alpha-Mo_2C$  با ساختار راست‌لوزی (orthorhombic) و اندازه‌های جانبی تا  $100 \mu\text{m}$  و ضخامت چند نانومتر تشکیل شود (شکل ۲). برای تولید مکسین‌ها در مقیاس بزرگ، روش حکاکی بر پایه فلوئورید ترجیح داده می‌شود، زیرا جدایش میان صفحه‌های مکسین را می‌توان به‌سادگی با ارتعاش مکانیکی یا فراصوتی در حلال‌های قطبی انجام داد تا مکسین‌های تک یا چندلایه حاصل شوند [۳۷-۴۰]. از روش بخارنشانی شیمیایی همچنین برای سنتز بلورهای TaC و WC از سایر

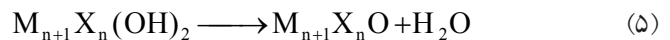
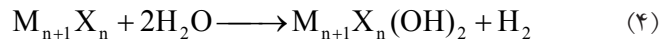
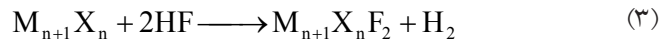


شکل ۲- (a) فرایند سنتز بلورهای  $Mo_2C$  با روش بخارنشانی شیمیایی، (b) مدل اتمی سلول واحد  $Mo_2C$ ، (c) تصویر نوری شش‌گوشه  $Mo_2C$  روی زیرآیند مس و (d)، (e) نقشه نوری و رامان بلورهای شش‌گوشه  $Mo_2C$  روی زیرآیند  $SiO_2/Si$  [۴۱].

Fig. 2. (a) Synthesis process of  $Mo_2C$  crystals by chemical vapor deposition, (b) atomic model of a unit cell of  $Mo_2C$ , (c) optical image of hexagonal  $Mo_2C$  on Cu substrate, and (d), (e) optical and raman mapping of hexagonal  $Mo_2C$  on  $SiO_2/Si$  substrate [41].

## ۵- عامل دار کردن و اصلاح نانوصفحه‌های مکسین

در واکنش (۱) اگر اتم‌های A با هیدروفلوئوریک اسید حک شوند، صفحه‌های مکسین به گروه‌های عاملی فلئورید (واکنش ۳)، هیدروکسیل (واکنش ۴) یا اکسیژن (واکنش ۵) ختم می‌شوند.



تهیه مکسین با سطوحی از گروه‌های عاملی مشخص دشوار است، اما ترکیب گروه‌های عاملی F و O را با انتخاب نوع حک‌کننده می‌توان کنترل کرد. به‌عنوان مثال، استفاده از هیدروفلوئوریک اسید غلیظ به کسر بیشتری از گروه‌های انتهایی F منجر می‌شود، در حالی که استفاده از حک‌کننده‌های ملایم‌تر مانند نمک‌های فلئورید به نسبت بیشتری از گروه‌های انتهایی O منجر می‌شود [۴۳]. نمک‌های اسید لوئیس مذاب به‌عنوان حک‌کننده به صفحه‌های مکسین با گروه‌های عاملی انتهایی هالوژنی نظیر کلر، برم، Se، Te یا رادیکال‌های هالوژنی به گروه‌های انتهایی کلر، برم و ید منجر می‌شود. صفحه‌های مکسین با گروه‌های عاملی انتهایی متفاوت خواص مشخصی نظیر فواصل میان‌لایه‌ای بزرگ‌تر و رسانندگی الکتریکی بسته به نوع گروه عاملی دارند [۴۴، ۴۵]. عملکرد مکسین در کاربردهای مختلف به‌شدت به گروه‌های عاملی انتهایی سطح بستگی دارد. ساختار بلوری مکسین‌ها به‌طور مشخص با سایر ساختارهای دوبعدی، به‌ویژه گرافن اکسید (GO) متفاوت است. گرافن اکسید از اتم‌های کربن اکسیدی بی‌شکل با هیبرید  $sp^3$  و اتم‌های کربن  $sp^2$  شش‌گوشه تشکیل شده است. در ساختار گرافن اکسید اتم کربن با هیبرید  $sp^3$  و لایه گرافن مجاور آن یک فضای بین‌لایه‌ای نسبتاً بزرگ ایجاد می‌کنند. ساختار سطحی در گرافن اکسید نامنظم است و با انجام واکنش‌های شیمیایی خاص می‌توان شیمی سطح را کنترل کرد [۴۶، ۴۷]. در مقابل، ترکیبات مکسین سطح منظمی دارند و معمولاً تعداد کمی نقاط نقص و اتصال‌های آویزان روی سطح آن‌ها وجود دارد. سطح منظم این ترکیبات نشان می‌دهد، می‌توان فضای میان‌لایه‌ای باریک و تنظیم‌پذیری را تهیه کرد. این ویژگی خاص باعث شده است، این ترکیبات در کاربردهای غشایی استفاده شوند. گروه‌های عاملی صفحه‌های مکسین می‌توانند دستخوش واکنش شوند، به‌عنوان مثال، فضای میان‌لایه‌ای غشاهای

$Ti_3C_2T_x$  که دارای گروه عاملی OH هستند، با آب‌زدایی گرمایی و در نتیجه ایجاد اتصال‌های عرضی بین صفحه‌ها، کاهش می‌یابد. گروه‌های عاملی مانند  $NH_2$ ،  $C_6H_5$  و  $C_{12}H_{25}$  با استری شدن سیلیکون روی صفحه‌های مکسین با ایجاد پیوند کووالانسی پیوند زده می‌شوند. برای نگه‌داشتن صفحه‌های  $Ti_3C_2T_x$  با پیوند هیدروژنی از هیدروژل سدیم آلزینات استفاده شده است و با وارد کردن یون‌های چندظرفیتی، اتصال‌های عرضی بیشتری بین صفحه‌ها ایجاد می‌شود. برای تثبیت لایه  $Ti_3C_2T_x$  از ترکیب پورفیرین فلئوردار استفاده شده است که از پیوند  $\pi-\pi$  و پیوند هیدروژنی به آب‌گریز شدن سطح غشای حاصل از ترکیبات مکسین منجر می‌شود. بنابراین با توجه به گروه‌های عاملی مختلف، می‌توان طیف وسیعی از واکنش‌های شیمیایی اصلاحی را برای کاربردهای خاص روی این ترکیبات انجام داد. چنین واکنش‌هایی اندازه فضای بین‌لایه‌ای و ماهیت شیمیایی سطح را تغییر می‌دهند، در نتیجه عملکرد غشا را به‌طور چشمگیری تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین، طی طراحی غشا اصلاح مناسب باید در نظر گرفته شود. مولکول‌ها و یون‌های مختلف با روش میان‌لایه‌ای شدن، میان‌لایه‌های مکسین وارد می‌شوند و بدین ترتیب می‌توان به خواص منحصر به فرد نانومواد دست یافت. گروه‌های انتهایی سطحی و پایدارسازی نسبی مکسین از هیبرید اوربیتال‌های بین عناصر سطحی و گروه‌های عاملی ناشی می‌شود [۴۸]. در واقع، گروه‌های انتهایی، مکسین‌ها را به کمک اوربیتال‌های انتهایی با سطح انرژی کم از راه قرار دادن الکترون‌های ظرفیت غیر پیوندی عناصر سطحی، در آن‌ها پایدار می‌سازد. به‌عنوان مثال، در مکسین  $Ti_3C_2T_z$ ، شکاف اوربیتال‌های عنصر سطحی (اوربیتال‌های d3 Ti) شبه‌شکاف‌هایی را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده پایدارسازی‌هایی است که از ترتیب زیر می‌تواند پیروی می‌کنند:  $Ti_3C_2O_2 < Ti_3C_2F_2 < Ti_3C_2(OH)_2 < Ti_3C_2H_2 < Ti_3C_2 < Ti_3C_2$  [۴۹]. بنابراین، برای  $Ti_3C_2T_z$ ، چهار گروه انتهایی C-Ti-Ox، C-Ti-(OH)x، C-TiFx و  $Ti_3C_2OH-H_2O$  امکان‌پذیر است [۵۰]. صفحه‌های مکسین به دلیل سنتز در محیط آبی می‌توانند با گروه‌های عاملی سطحی مختلف (Tz) عامل‌دار شوند. سطح مکسین را می‌توان به‌طور کلی از جاذبه‌های الکتروستاتیکی، جذب فیزیکی و تشکیل پیوندهای کووالانسی عامل‌دار کرد. به‌طور کلی، مکسین‌ها بار سطحی منفی دارند که دلیل آن وجود گروه‌های  $F^-$  و  $OH^-$  روی سطح است. از این رو، یک ترکیب با بار مثبت می‌تواند با جاذبه‌های الکتروستاتیکی به سطح مکسین جذب شود. به‌عنوان مثال، پلیمرهای دارای بار مثبت مانند پلی(وینیل پیرولیدون) و پلی‌اتیلن‌ایمین [۳۰] می‌توانند روی سطح مکسین جذب شوند و این پلیمرها صفحه‌های مکسین را به هم متصل می‌کنند. پیوندهای هیدروژنی قوی بین گروه‌های آمین در پلی‌اتیلن‌ایمین با اکسیژن موجود در مکسین باعث می‌شود، مکسین



غشای  $Ti_3C_2T_x$  با فضای بین‌لایه‌ای بیشتر نشان داده شده است [۵۶]. نفوذ آب غشا  $1084 \text{ LMH/bar}$  اندازه‌گیری شد که به دلیل ساختار انباشته و ضعیف بودن برهم‌کنش بین‌لایه‌ها و وجود نانوکنال‌های گسترده، پنج برابر بیشتر از غشای خالص  $Ti_3C_2T_x$  است. چنین غشایی با نانوکنال‌های پهن پس‌زنی زیاد حدود ۹۰٪ را برای برخی مولکول‌های رنگ‌دانه نظیر آبی Evans نشان داد. عملکرد غشاهای کامپوزیتی  $Ti_3C_2T_x$  دارای نانوذرات Ag در فرایند نانوصافش بررسی شده است.  $Ti_3C_2T_x$  به‌عنوان عامل احیاکننده موجب خودکاهش یون‌های  $Ag^+$  و تشکیل نانوذرات و نانوحفره‌های Ag روی سطح مکسین می‌شود و بنابراین انتقال آب افزایش می‌یابد. نفوذ آب غشاهای بر پایه مکسین دارای نانوذرات نقره  $345-387 \text{ LMH/bar}$  اندازه‌گیری شده و پس‌زنی ترکیبات رودامین B، سبز متیل و آلبومین سرم گاوی به ترتیب  $93/79$ ،  $92/32$  و تقریباً ۱۰۰٪ به دست آمده است [۵۷]. عملکرد غشاهای ناجورساختار  $Ti_3C_2T_x$  با کانال‌های دوکی‌مانند دارای نانولوله کربن (CNT) نیز در سامانه صافشی انتها-بسته بررسی شده است. این غشای هیبریدی به دلیل وجود CNTها، نفوذ آب زیادی در حدود  $1270 \text{ LMH/bar}$  نشان داد، و بلور بنفش و رز بنگال را به ترتیب به مقدار ۱۰۰٪ و ۹۷/۳٪ پس‌زنی کرد [۵۸].

## ۷- روش‌های تهیه غشاهای بر پایه مکسین دوبعدی

برای دستیابی به غشاهای بر پایه مواد دوبعدی با کارایی جداسازی زیاد، تهیه غشا با کمترین نقص و ضخامت بسیار نازک حائز اهمیت است. وابستگی کارایی غشا به ضخامت، ناشی از این موضوع است که عملکرد جداسازی غشا، به شدت به پیکربندی، انباشتگی صفحه‌ها و اندازه جانبی نانوصفحه‌ها وابسته است [۴۲]. صفحه‌های از هم‌جداشده با اندازه جانبی  $1-2 \mu\text{m}$ ، به‌منظور ایجاد ساختارهای انباشته دوبعدی منظم با شکاف‌های متعدد درون‌صفحه‌ای برای جداسازی‌های کارآمد مورد نیاز است [۶۰]. مکسین‌ها با توجه به شیمی گسترده‌ای که دارند، می‌توانند مواد غشایی نسل بعدی با کاربردهای جدیدتر باشند. این ترکیبات در برابر حمله شیمیایی، شوک گرمایی، اکسایش و خستگی ناشی از خزش مقاوم بوده و نیز به راحتی قابل ماشین‌کاری هستند و از استحکام مناسبی برخوردارند [۶۱]. روش‌های متعددی برای تولید غشاهای بر پایه مکسین-پلیمر وجود دارند که عبارت از صافش به‌کمک خلأ، ریخته‌گری قطره (drop casting)، پرس داغ، گردایش لایه‌به‌لایه (layer-by-layer assembly)، پرس سرد، الکتروریسی و نشانیدن الکتروشیمیایی هستند [۶۲]. برای تهیه

به‌طور مناسبی در زیرآیند پلی‌اتیلن ایمین پراکنده شوند [۴۳]. افزون بر این، اتصال عرضی پلی‌اتیلن ایمین با نانوصفحه‌های مکسین باعث می‌شود، پلی‌اتیلن ایمین و مکسین به‌طور محکمی به یکدیگر پیوند یابند و فیلم محکمی ایجاد شود. بار سطحی مکسین  $Ti_3C_2T_x$  در pH خنثی با استفاده از عامل جفت‌کننده سیلانی که به‌صورت فیزیکی و نیز شیمیایی به سطح مکسین پیوند دارد، از مثبت به منفی می‌تواند تغییر یابد [۵۱،۴۴]. این روش عامل‌دار کردن امکان ساخت درجای غشاهای خودگردایشی (self-assembly) را از لایه‌به‌لایه نشاندهنده فراهم می‌کند.

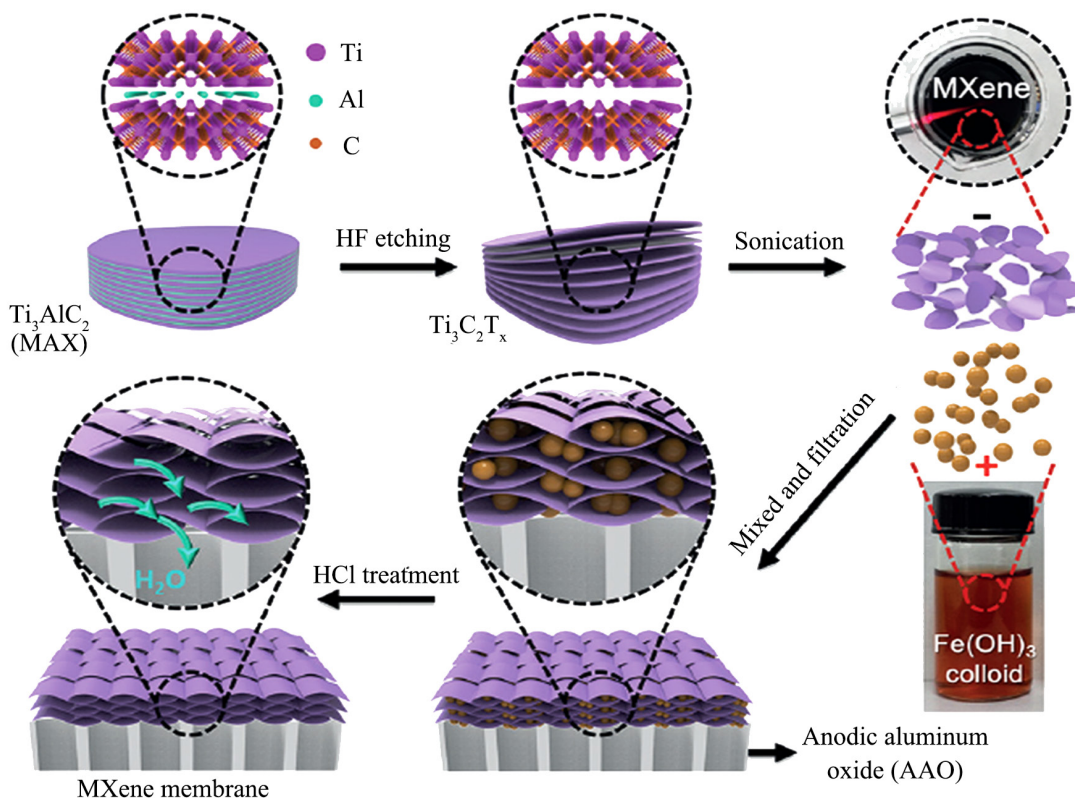
## ۶- انواع غشاهای جداسازی بر پایه مکسین

### ۶-۱ غشاهای خالص

غشای  $Ti_3C_2T_x$  با ساختار دوبعدی برای پس‌زنی گزینشی یونها و مولکول‌ها براساس اندازه و بار در سامانه اسمز مستقیم بررسی شده است. غشای مکسین با ضخامت  $1/5 \mu\text{m}$  سرعت نفوذ کمی در حدود  $1-4 \text{ mol/h.m}^2$  برای رنگ‌دانه‌های آلی و کاتیون‌های آلی با شعاع آب‌پوشی بزرگ‌تر از  $6/4 \text{ \AA}$  نشان دادند. مقدار پس‌زنی غشاهای نانوصافشی تهیه‌شده از  $Ti_3C_2T_x$  در سامانه انتها-بسته برای رنگینه قرمز کنگو ۹۲/۳٪ و مقدار شار آب  $115 \text{ L/M}^2.\text{h.bar}$  اندازه‌گیری شد، در صورتی که مقدار پس‌زنی نمک‌های معدنی غشا ۲۳٪ گزارش شده است. همان‌طور که برای غشاهای بر پایه مواد دوبعدی گزارش شده است،  $Ti_3C_2T_x$  خالص پس‌زنی زیادی برای مولکول‌های در مقیاس کمتر از نانومتر نشان داده و بنابراین اجازه نفوذ یون‌های نمک را می‌دهد [۵۳،۵۴].

### ۶-۲ غشاهای هیبریدی

مطالعات متعددی در زمینه بهبود عملکرد غشاهای بر پایه مکسین با وارد کردن نانومواد انجام شده است. در غشای کامپوزیتی  $Ti_3C_2T_x$ -GO با ضخامت  $90 \text{ nm}$ ، با افزودن ۳۰٪ وزنی GO کانال‌های غیرگزینشی در ساختار غشاهای نازک تشکیل نمی‌شود و فاصله بین لایه‌ها تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد [۵۵]. غشای حاصل که در آن فاصله بین لایه‌های  $Ti_3C_2T_x$  با گروه‌های انتهایی OH از لحاظ نظری  $5 \text{ \AA}$  است، پس‌زنی زیادی (تقریباً ۹۰٪) را برای رنگ‌دانه‌های آلی نشان می‌دهد که شعاع آب‌پوشی بزرگ‌تر از  $5 \text{ \AA}$  دارند، غشاهای  $Ti_3C_2T_x$  با ضخامت  $400 \text{ nm}$  نیز با بین‌لایه‌ای کردن در مجاورت  $Fe(OH)_3$  تهیه شدند. برای حذف ذرات هیدروکسیدی، لایه‌ها با هیدروکلریک اسید شسته شده و در نتیجه فضاهای بین‌لایه‌ای بیشتر می‌شود. در شکل ۳ مراحل تهیه



شکل ۳- مراحل تهیه غشای  $Ti_3C_2T_x$  با فضای بین‌لایه‌ای بزرگ‌تر [۵۹].

Fig. 3. preparation steps of  $Ti_3C_2T_x$  membrane with larger interlayer spacing [59].

انعطاف‌پذیری مناسبی دارد. این روش نسبتاً ساده است و تولید در مقیاس صنعتی را امکان‌پذیر می‌سازد. در شکل ۴ به‌طور طرح‌وار فرایند حکاکی با اسید و غشای انعطاف‌پذیر حاصل نشان داده شده است. فیلم‌های پلی(وینیل الکل) و پلی‌دی‌آلیل‌دی‌متیل‌آمونوم کلرید باردار با روش صافش به‌کمک خلأ تهیه شده است. فیلم‌های بر پایه پلی(وینیل الکل)- $Ti_3C_2$  هنگامی که مقدار مکسین از ۴۰٪ به ۹۰٪ وزنی افزایش یافت، رسانش الکتریکی بهتری را نشان داد.

افزایش پلیمر بین پرک‌های مکسین به افزایش انعطاف‌پذیری و میان‌لایه‌ای شدن کاتیونی غشای کامپوزیتی منجر می‌شود. ضخامت غشای مکسین-پلیمر را می‌توان با تنظیم غلظت و حجم محلول پیش از انجام صافش به‌کمک خلأ تغییر داد. مکسین  $Ti_3C_2$  را با پلی‌آنیلین به روش پلیمرشدن درجا آنیلین اصلاح کرده‌اند. فیلم‌های هیبریدی پلی‌آنیلین- $Ti_3C_2$  با ضخامت‌های ۴-۹۰  $\mu m$  روی صافی‌های غشایی Celgard از روش صافش به‌کمک خلأ نیز تهیه شده است. عملکرد الکتروشیمیایی غشاهای بر پایه پلی‌آنیلین- $Ti_3C_2$  در مقایسه با فیلم‌های  $Ti_3C_2$ ، وابستگی بسیار کمتری به ضخامت نشان می‌دهند. در سال‌های اخیر، پلیمرهای زیستی به‌دلیل فراوانی و دوستداری محیط‌زیست، به‌طور گسترده بررسی شده‌اند. این پلیمرها نیز انتخاب‌های بالقوه خوبی برای

غشاهای بر پایه مکسین از مواد مختلفی مانند پلی(وینیلیدین فلئورید)، پلی‌کربنات، و آلومینیم اکسید آندی به‌عنوان زیرآیند استفاده شده است. در جدول ۱ خلاصه‌ای از عملکرد جداسازی غشاهای بر پایه مکسین آمده است. در غشاهای بر پایه مکسین، از مکسین به‌عنوان زیرآیندی برای تهیه غشاهای با ساختار لایه‌ای استفاده شده، یا با افزودنی‌های غیرمشابه یا نانو مواد مختلف ترکیب شده تا یک غشای ماتریس ترکیبی تولید شود، یا به‌عنوان ماده‌ای پوششی برای بهبود غشا استفاده شود. صافش به‌کمک خلأ به‌دلیل هزینه کم و عملکرد ساده آن، روشی پرکاربرد در ساخت غشاهای بر پایه مکسین-پلیمر است. برای تهیه کامپوزیت‌های بر پایه مکسین-پلیمر مقادیر مناسبی از مکسین و پلیمر در حلال قطبی مخلوط شده و از امواج فراصوت یا هم‌زدن شدید برای توزیع مناسب مکسین در پلیمر استفاده می‌شود. کامپوزیت حاصل با روش صافش به‌کمک خلأ روی زیرآیند مناسب به‌صورت فیلم درمی‌آید. صافش به‌کمک خلأ روشی است که به‌کمک آن صفحه‌های مکسین به‌طور افقی روی یک بستر قرار می‌گیرند تا غشاهای بسیار نازک مکسین تهیه شود. در این روش، تعلیق کلوئیدی مکسین از یک زیرآیند متخلخل تحت خلأ عبور داده می‌شود، جایی که نانوصفحه‌های مکسین را در غشای مکسین لایه‌ای مقاوم می‌سازد. غشای مکسین به‌راحتی از زیرآیند جدا می‌شود و استحکام و

جدول ۱- عملکرد غشاهای بر پایه مکسین در حذف گونه‌های آلی و غیر آلی.

Table 1. Performance of MXene-based membranes in removing organic and inorganic species.

MXene membrane	Rejected species by the membrane	Membrane performance (water flux, permeability and rejection)
$Ti_3C_2T_x$	NaCl, BSA	10 L/m <sup>2</sup> .h.bar
$Ti_3C_2T_x$	NaCl, KCl, LiCl, MgCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub>	1.1–8.5 L/m <sup>2</sup> .h.bar 89.5–99.6%
PA/MXene	NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27.8 L/m <sup>2</sup> .h.bar 99% (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
PEI/MXene	MgCl <sub>2</sub> , NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub>	9 (MgCl <sub>2</sub> ) 8 (NaCl), 7.5 (MgSO <sub>4</sub> ), 8 (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) L/m <sup>2</sup> .h.bar 82% (MgCl <sub>2</sub> ) 50% (NaCl), 40% (MgSO <sub>4</sub> ), 40% (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
MXene-CNT	CR, Rh B, MO, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub> , NaCl MgCl <sub>2</sub>	76.5 (pure water), 10.8 (CR), 11.1 (Rh B), 13.2 (MO) 17.4 (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), 20.9 (MgSO <sub>4</sub> ), 23.5 (NaCl) 25.9(MgCl <sub>2</sub> ) L/m <sup>2</sup> .h.bar Salt Rejection (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) > (MgSO <sub>4</sub> ) > (NaCl) > (MgCl <sub>2</sub> )
$Ti_3C_2T_x-Al_2O_3$	RhB, MB, OG, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MgSO <sub>4</sub> , NaCl	88.8 LMH/bar (MB), 84. (OG), 86.5 (RhB), 75.0 (OF), 99.8%, (RhB), 99.5% (MB), 97.2% (OG), 87.2% (OF)
$Ti_3C_2T_x$ graphene oxide	Chrysoidine G NR, MB, CV, BB, Humic acid, BSA	71.9 L/m <sup>2</sup> .h.bar > 99% (dyes), 61% (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), 23% (NaCl)
$Ti_3C_2T_x$ -Ag	Rh B, MG, BSA	~420 L/m <sup>2</sup> .h.bar 79.9% (Rh B), 92/3% (MG), >99% (BSA)
$Ti_3C_2T_x$	GV, CR, NaCl, MgCl <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	405 L/m <sup>2</sup> .h.bar 1.80% (GV), 92% (CR), 13.8% (NaCl) 2.3% (MgCl <sub>2</sub> ), 13.2% (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )

برخورداری از خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد نظیر انعطاف پذیری مطلوب، استحکام زیاد، فعالیت شیمیایی ویژه و سطح ویژه بهبود یافته در سال‌های اخیر کاربردهای زیادی در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند. این ترکیبات در باتری‌ها و ابرخازن‌ها برای ذخیره انرژی، به‌عنوان کاتالیزگر در واکنش‌های مختلف مانند تولید هیدروژن، جذب CO<sub>2</sub>، زیست‌حسگرها، پوشش‌های رسانا، در تهیه جاذب‌ها برای حذف فلزات سنگین، در فناوری‌های جداسازی غشایی مانند غشاهای کامپوزیتی و نانوصافش و غشاهای جداسازی گازی کاربرد دارند.

استفاده در سنتز غشاهای هیبریدی بر پایه مکسین-پلیمر هستند. غشاهای کامپوزیتی سدیم آلترینات- $Ti_3C_2$  اولین بار با روش صافش به‌کمک خلأ روی محلول کلونیدی تهیه شدند. غشاهای کامپوزیتی سدیم آلترینات- $Ti_3C_2$  کارایی حفاظتی تداخل الکترومغناطیسی بسیار زیادی را نشان دادند. افزون بر این، از یون‌های کلسیم می‌توان برای ایجاد اتصال عرضی غشاهای سدیم آلترینات- $Ti_3C_2$  در تشکیل فیلم‌های ایروزل اسفنجی شکل پس از خشک کردن انجمادی استفاده شود [۶۳-۶۶].

## ۸- کاربردهای ترکیبات مکسین

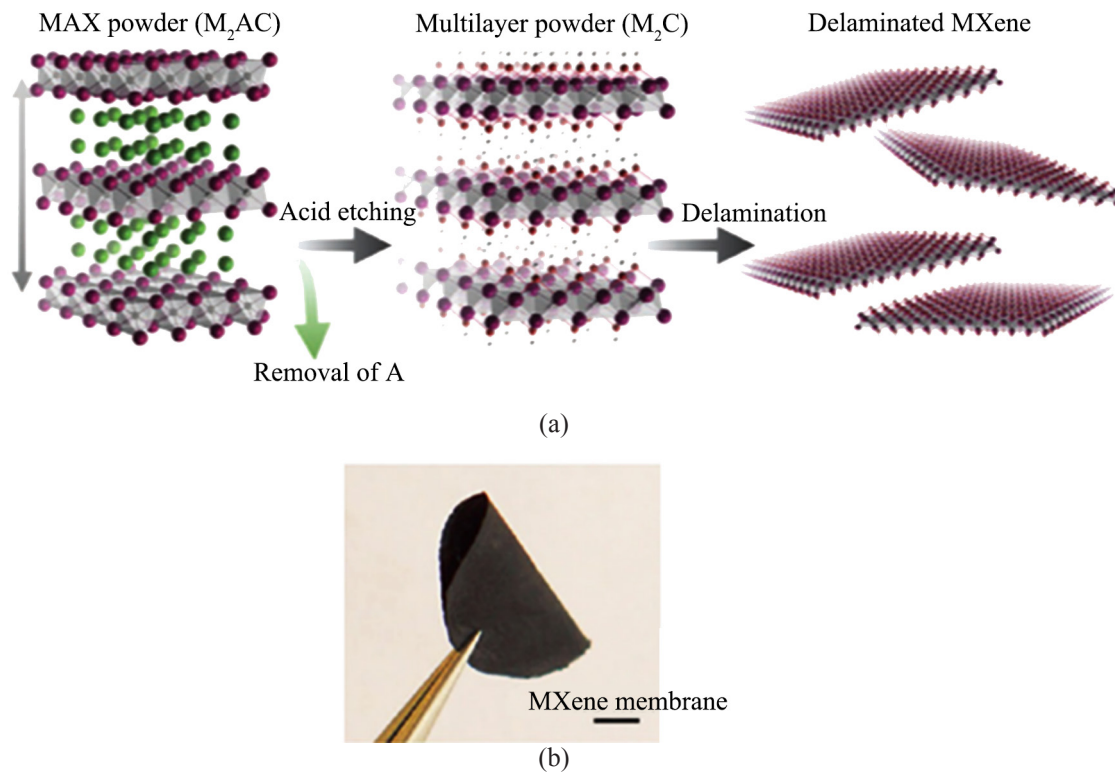
### ۸-۱ فرایندهای جداسازی

به‌منظور توسعه و بهبود عملکرد فرایندهای غشایی توجه‌های زیادی به

نانوصفحه‌های مکسین با توجه به ویژگی‌های ساختاری و به‌دلیل

(TX)، کانال‌های باریک متفاوتی را می‌توان میان صفحه‌های مجاور در لایه‌های انباشته مکسین برای جداسازی مولکول‌های دارای اندازه‌های مختلف ایجاد کرد. با وجود کارایی عالی غشاهای مکسین در جداسازی، عملکرد جداسازی آن‌ها با فرارگرفتن در معرض هوا یا رطوبت کاهش می‌یابد [۷۶]. برای جلوگیری از تخریب غشاهای مکسین باید روش‌های مؤثری به کار گرفته شود. افزون بر پژوهش‌های بنیادی در مهندسی ساختاری، ساخت غشاهای مکسین بسیار پایدار با مقاومت زیاد در برابر آب و اکسیژن بسیار مهم است. پایداری شیمیایی ضعیف مکسین‌ها در صورتی که در ماتریس‌های پلیمری گنجانده شوند، باید بهبود یابد. کامپوزیت‌های مکسین-پلیمر با پلیمر شدن درجا یا وارد کردن مکسین به ماتریس پلیمری تهیه می‌شوند. در پلیمر شدن درجا، پیوندهای کووالانسی قوی می‌توانند بین مکسین و پلیمر ایجاد شود. با وجود این، تعداد محدودی از مونومرها قابلیت پلیمر شدن روی سطح مکسین را دارند. از وارد کردن مکسین درون ماتریس پلیمری به‌طور گسترده در سنتز کامپوزیت‌های مکسین-پلیمر استفاده شده است و این روش امکان تنظیم ترکیب و ساختار پلیمرها و جلوگیری از تخریب مکسین را فراهم می‌کند. در مقالات، رویکردهای مختلفی برای مهندسی مسیرهای بین‌لایه‌ای در

سمت طراحی مواد غشایی جدید کارآمد معطوف شده است [۶۸]. از این نظر، ثابت شده است، نانومواد دوبعدی [۶۹] نظیر چارچوب‌های آلی-فلزی [۷۰-۷۲]، چارچوب‌های ایمیدازولات زنولیتی [۷۳]، زنولیت‌ها [۷۴]، گرافن و نانوصفحه‌های گرافن اکسید (GO) [۷۵] مواد غشایی خوبی می‌توانند باشند. اما ساختار این نانومواد (مانند چارچوب‌های آلی-فلزی یا زنولیت‌ها) طی فرایند ورقه‌ای شدن به هم می‌ریزد. به‌طور مشابه، سنتز نانوصفحه‌های گرافن با نانوحفرها کنترل‌پذیر و یکنواخت سخت است، زیرا ماهیت تصادفی عملکرد آن‌ها را در مقیاس بزرگ محدود می‌کند. همچنین، گرافن در ترکیب خود فقط به اتم‌های کربن محدود می‌شود، چنین موادی که دارای نانوحفرهای ذاتی یا ساختگی روی صفحه‌ها هستند، می‌توانند به‌عنوان مسیرهای الک مولکولی عمل کنند، به‌گونه‌ای که روی هم می‌توانند انباشته شوند و کانال‌های بین‌لایه‌ای را برای جداسازی مولکولی تشکیل دهند. این موضوع باعث شده است تا تلاش‌های پژوهشی بیشتری برای توسعه انواع مختلف مکسین‌ها به‌عنوان مواد دوبعدی در کاربردهای جداسازی غشایی از جمله جداسازی گازی، تراوش تبخیری، تصفیه آب، نمک‌زدایی، تصفیه فاضلاب و حذف فلزات سنگین انجام شود. با تغییر دادن گروه‌های عاملی سطحی



شکل ۴- (a) لایه‌لایه‌شدگی مکسین  $Ti_3C_2T_z$  [۶۷] و (b) غشای انعطاف‌پذیر  $Ti_3C_2T_z$  تهیه‌شده با صافش به‌کمک خلأ.

Fig. 4. (a) Delaminated  $Ti_3C_2T_z$  MXene and (b)  $Ti_3C_2T_z$  flexible membrane prepared via vacuum-assisted filtration.



ضدمیکروبی می‌توان در تصفیه آب و فاضلاب، فرایندهای اصلاح محیطی و پوشش ضدزیست‌جرم‌گرفتگی استفاده کرد. ویژگی‌هایی نظیر لبه‌های تیز نانومتري، آب‌دوستی، و ایجاد تنش‌های اکسایشی، موجب می‌شود، مکسین آثار ضدمیکروبی بالقوه‌ای داشته باشد. نانوصفحه‌های مکسین به دلیل آب‌دوستی زیاد به راحتی به باکتری‌ها متصل شده و به غیرفعال‌شدن آن‌ها منجر می‌شوند. رسانندگی زیاد مکسین به ایجاد اتصال رسانا روی پوشش دولایه لیپیدی کمک کرده و الکترون‌ها را از اجزای درون سلولی تحت پتانسیل دور می‌کند و به تجزیه اجزای باکتری و در نهایت مرگ آن منجر می‌شود. افزون بر این، پیوندهای هیدروژنی میان گروه‌های سطحی مکسین و رشته‌های لیپولی ساکارید غشای سلولی، باعث افزایش تماس مکسین و باکتری شده و به تخریب باکتری منجر می‌شود. مکسین‌ها به عنوان پوشش ضدمیکروبی با غشاهای پلی(وینیلیدن فلئورید) استفاده شدند. مکسین‌ها به صورت فیلم نازک نیز فعالیت ضدباکتریایی مؤثری نشان می‌دهند. فیلم‌های مکسین در مقایسه با پلی(وینیلیدن فلئورید) خالص، از رشد باکتری ممانعت می‌کنند [۸۴-۷۷]. این موضوع به دلیل اثر هم‌افزایی بین مکسین، ساختار کربن دوبعدی نقص‌دار و رادیکال‌های آزاد  $TiO_2$  است. غشاهایی که سطح آن‌ها پوششی از مکسین دارند، خواص ضدزیست‌جرم‌گرفتگی خوبی نشان می‌دهند. غشاهای مکسین در مقایسه با گرافن اکسید رسانندگی بیشتری دارند، حتی اگر آب‌دوستی مشابهی داشته باشند. بنابراین، فیلم مکسین در مقایسه با گرافن اکسید خواص ضدباکتریایی بهتری دارد. با افزودن نانوذرات نقره روی نانوصفحه‌های مکسین می‌توان فعالیت ضدباکتریایی فیلم مکسین را افزایش داد. فعالیت ضدمیکروبی عالی غشای کامپوزیتی مکسین بر پایه نانوذرات نقره و تیتانیم اکسید به اثر

ترکیبات مکسین به کار گرفته شده است. نانوکمانال‌های دوبعدی بسیار منظم را می‌توان از راه میان‌لایه‌ای کردن پلی‌اتیلن‌ایمین پرشاخه و نانوصفحه‌های مکسین و به دنبال آن پلیمرشدن بین سطحی با استفاده از تری‌مروئیل کلرید تهیه کرد که غشاهای مکسین بدون نقص  $100\text{ nm}$  با ساختار انباشته‌ای منظم شکل می‌گیرند. کلوخگی و خشک‌کردن انجمادی غشاهای مکسین  $Ti_3C_2T_z$  می‌تواند مسیرهای میان‌لایه‌ای غشاهای لایه‌ای را تغییر دهد. واردکردن سایر نانومواد دوبعدی در لایه‌های مکسین یکی دیگر از راهکارهای مؤثر برای کنترل کردن فاصله میان لایه‌ها برای جداسازی‌های هدفمند است [۴۲]. در جدول ۲ مقایسه‌ای از عملکرد غشاهای بر پایه نانوصفحه‌های مکسین با برخی از سایر نانوذرات آمده است.

#### ۸-۱-۱-۱ تصفیه آب

سطح مکسین می‌تواند با جاذبه الکتروستاتیک، جذب سطحی و ایجاد پیوندهای کووالانسی عامل‌دار شود. گروه‌های سطحی  $-F$  و  $-OH$  باعث می‌شوند، مکسین‌ها معمولاً بار سطحی منفی داشته باشند. در نتیجه، ماده‌ای با بار مثبت، به صورت الکتروستاتیک به سطح مکسین متصل می‌شود. سطح مکسین با گروه‌های عاملی  $-OH$  رفتار اسیدی شایان توجهی با  $pK_a$   $2/7$  تا  $3$  دارد و می‌تواند به صورت بالقوه مایعات بازی را جذب کند. غشاهای گزینشی در فرایند Haber-Bosch ویژگی جذب منحصربه‌فرد آمونیاک را دارند. استفاده از این غشاها برای استخراج گزینشی آمونیاک از مخلوط در مقایسه با روش حل‌پذیری در آب و خشک‌کردن به کمک جریان‌های هیدروژن-نیتروژن یا متراکم کردن آمونیاک، می‌تواند به صورت بالقوه به کاهش هزینه‌های عملیاتی منجر شود. از نانومواد با خواص

جدول ۲- مقایسه عملکرد غشاهای بر پایه نانوصفحه‌های مکسین با برخی از نانوذرات.

Table 2. A comparison of the performance of membranes based on nanosheet Mxene with some other nanoparticles.

Membrane	Water flux and permeability	Rejection (%)	Reference
PAN/MXene	48.2-85.4 L/m <sup>2</sup> .h	99.5(NaCl)	[92]
PSF/MWNTs	70.7 L/m <sup>2</sup> .h	61.9 (BSA)	[93]
PSF/iGO	130 L/m <sup>2</sup> .h	95 (BSA)	[94]
PSF/SiO <sub>2</sub> -GO	376 L/m <sup>2</sup> .h	98 (BSA)	[95]
PSF/NC	307 L/m <sup>2</sup> .h	97.6 (BSA)	[96]
PSF/MXene	306 L/m <sup>2</sup> .h	98 (BSA)	[97]
MXene-based membrane	0.08 L/m <sup>2</sup> .h.bar	99 (NaCl), 97 (KCl)	[49]
MXene-based membrane	18.9 L/m <sup>2</sup> .h.bar	46 (MgCl <sub>2</sub> ), 55 (NaCl)	[98]
MXene-based membrane	16.5 L/m <sup>2</sup> .h.bar	100 (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	[99]



هستند، بدین دلیل که این ترکیبات می‌توانند تا حدی انرژی نور خورشید را به‌دام بیندازند و با روش پیشرفته بهره‌وری از انرژی، آب را تصفیه کنند. از غشاهای نانوصفحه‌ای دوبعدی بسیار نازک و کارآمد مطالعات الک مولکولی و یونی دقیق درون محلول آبی استفاده شده‌اند که قابلیت این غشاها را در مطالعات نمک‌زدایی و تصفیه آب نشان می‌دهد. در شکل ۵ سازوکار نمک‌زدایی غشاهای مکسین نشان داده شده است. فواصل میان لایه‌ها را می‌توان با وارد کردن نانومواد حجیم و ایجاد فاصله بین لایه‌ها، ایجاد اتصال عرضی با مولکول‌های بزرگ و انعطاف‌ناپذیر و پوشینه‌دار کردن افزایش داد تا اثر نفوذپذیری افزایش یابد. با وجود این، کنترل فاصله میان لایه‌ها برای جداسازی یون‌های خاص همچنان موضوعی چالش‌برانگیز است که مانع از کاربرد این غشاها در مقیاس صنعتی می‌شود. عامل دار کردن سطحی صفحه‌های مکسین، فاصله میان لایه‌ای را در غشاهای مکسینی سنتزی ایجاد می‌کند و آن‌ها را برای جداسازی گزینشی مناسب می‌سازد. در همین حال، مکسین‌ها ترکیبات آب‌دوست هستند و گروه‌های عاملی ایجاد شده به روش‌های آماده‌سازی آن‌ها بستگی دارد. ماهیت آب‌دوست نانوصفحه‌های مکسین باعث شده است که غشا معمولاً در مقیاس بزرگ به‌طور موفق‌آمیزی تهیه شود. به‌عنوان مثال، غشاهای مکسین برای جداسازی نمک بر اساس شعاع آب‌پوشی و بارهای یونی طراحی شده‌اند. لایه‌ای از مکسین  $Ti_3C_2T_x$  روی زیرآیندهای پلیمری با صافش به‌کمک خلأ پوشش می‌یابند و به‌دلیل نسبت پهنا به ارتفاع زیاد مکسین‌ها، نانوکانال‌های یکنواخت با حداقل حفره‌های مزو و ماکرو ایجاد می‌شود. این غشاها که با غشاهای بر پایه گرافن اکسید با ضخامت مشابه قابل مقایسه هستند، مقدار شار آب را ۴۷٪ بیشتر از غشای گرافن اکسید نشان دادند. چنین نفوذ بسیار سریع آب، به مولکول‌های آب موجود میان لایه‌ها نسبت داده شد که مسیری را برای انتقال آب در شرایط مرطوب ایجاد کرده است [۸۸-۹۰].

خواص فیزیکی-شیمیایی مختلف ترکیبات مکسین و گرافن اکسید خواص انتقال متفاوتی را در غشاهای مربوط ایجاد می‌کند. در غشاهای مکسین کاتیون‌هایی با شعاع آب‌پوشی بزرگ‌تر از مسیرهای بین‌لایه‌ای قابلیت عبور از غشا را ندارند. بنابراین کاتیون‌های فلزی دارای یک یا سه بار الکتریکی و کاتیون‌های رنگی می‌توانند الک شوند، زیرا بار منفی سطحی مکسین، براساس محاسبات نظری عملکردی چگالی کاتیون‌ها را جذب و آنیون‌ها را دفع می‌کند. بارهای مختلف یون‌ها با تغییر سد انرژی بین‌لایه‌ای و در نتیجه سرعت الک‌کردن، برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی مختلفی را ایجاد می‌کنند. غشاهای بر پایه  $Ti_3C_2T_x$  عملکرد بسیار بهتری نسبت به غشای گرافن اکسید در جداسازی یون‌های فلزی چندظرفیتی نشان می‌دهند که نشان‌دهنده

هم‌افزایی نانوذرات  $TiO_2$  و نانوذرات نقره مربوط می‌شود که تنش اکسایشی را بر غشای سلولی تحمیل می‌کنند و باعث تجزیه غشا و در نهایت مرگ یاخته‌ای میکروب‌ها می‌شود [۸۵]. غشاهای بر پایه مکسین برای جداسازی آب-روغن نیز به‌کار گرفته شده‌اند. برای این جداسازی غشای بسیار نازک از مکسین روی زیرآیندی از پلی‌اتر سولفون با روش صافش به‌کمک خلأ تهیه شده است. غشای تهیه‌شده بر پایه مکسین عملکرد ضدجرم‌گرفتگی زیاد، قابلیت استفاده دوباره و نسبت پس‌زنی روغن زیادی را در امولسیون روغن-آب نشان داد [۸۶]. به‌منظور بهبود عملکرد غشاهای بر پایه مکسین در جداسازی روغن-آب، از نانولوله‌های هالوسیت و پلی‌دوپامین استفاده شده است. غشای کامپوزیتی جدیدی بر پایه مکسین-هالوسیت-پلی‌دوپامین با روش صافش به‌کمک خلأ تهیه شد. غشای حاصل، شار آب خالص بسیار زیادی ( $50.36/2 L/m^2.h.bar$ ) را نشان داد و مقدار پس‌زنی روغن روان‌کننده و پترولیوم اتر غشای مربوط ۹۹/۸٪ بوده است. غشاهای کامپوزیتی حاصل همچنین خواص ضدگرفتگی و ضدتورمی خوبی را نشان دادند. بنابراین، غشاهای بر پایه مکسین می‌توانند گزینه مناسبی برای جداسازی روغن از آب فاضلاب باشند [۸۷]. اما شار آب نسبتاً کم این غشاها کاربردهای عملی آن‌ها را محدود می‌سازد. بنابراین تهیه غشاهای بر پایه مکسین با شار آب زیاد و خواص ضدجرم‌گرفتگی در برابر عوامل مختلف، در جداسازی روغن از فاضلاب همچنان چالش پیش‌روی پژوهشگران است. غشاهای بر پایه مکسین که نانوصفحه‌هایی با فضای بین‌لایه‌ای منظم دارند، برای تصفیه فاضلاب‌های آلوده به مواد دارویی و جداسازی آنتی‌بیوتیک‌ها از آب و حلال‌های آلی نیز کاربرد دارند. غشای مکسین  $Ti_3C_2T_x$  با نانوکانال‌های شکاف‌مانند منظم با صفحه‌های بزرگ تهیه و برای جداسازی آنتی‌بیوتیک‌ها از آب و حلال‌های آلی استفاده شده است. ساختار انباشته غشای  $Ti_3C_2T_x$  با استفاده از آزمون‌های میکروسکوپی TEM و FE-SEM بررسی شده است. ضخامت غشا و فضای بین لایه‌های غشا به ترتیب برابر با ۵۰۰ و ۱/۳۵ nm بود. چنین غشایی با لایه‌های منظم عملکرد خوبی را برای جداسازی آنتی‌بیوتیک‌ها در محلول‌های آبی و اتانولی از خود نشان داد. سازوکار جداسازی غشای  $Ti_3C_2T_x$  در جداسازی آنتی‌بیوتیک، غربال مولکولی با اندازه انتخابی و برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی است. تراوایی آب از غشای مکسین یک تا دو برابر بیشتر از سایر غشاهای نانوصافشی است که به‌طور قابل مقایسه‌ای آنتی‌بیوتیک‌ها را پس‌زنی می‌کنند [۹۱].

#### ۸-۱-۲-۲ نمک‌زدایی

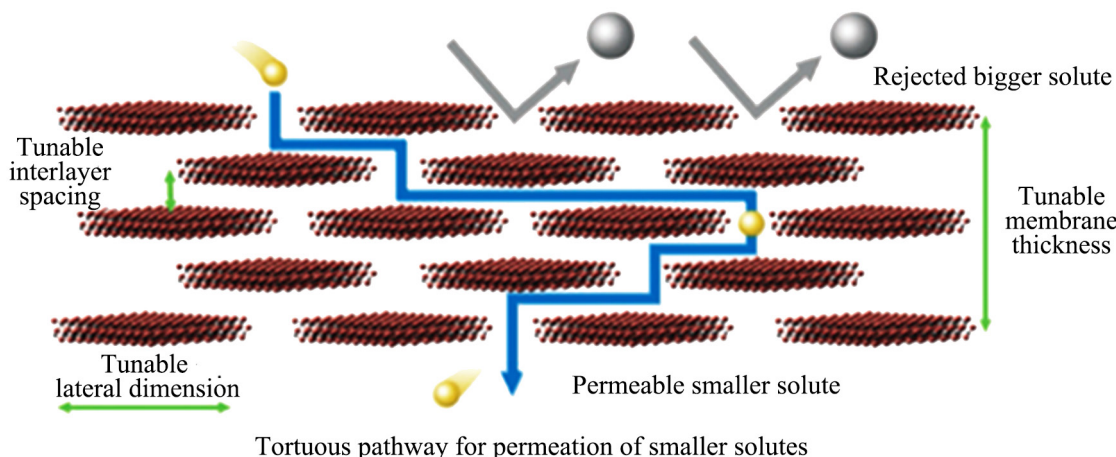
ترکیبات مکسین مواد غشایی جدیدی برای نمک‌زدایی آب دریا

آندی، نانوذرات  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  با هیدروکلریک اسید حذف می‌شود تا غشاهایی با خواص تراوایی آب بسیار عالی همراه با پس‌زنی نمک خیلی زیاد ایجاد شوند. غشاهای مکسین در مطالعات نمک‌زدایی از نظر کنترل ساختار، شیمی سطح و آب‌دوستی نیز بررسی شدند. به‌عنوان مثال، برای غشای لایه‌ای بسیار نازک مکسین  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_z$  بیشترین شار آب و پس‌زنی نمک عالی گزارش شده است. این نوع عملکرد عالی غشا به آب‌دوستی زیاد آن و نیز مسیرهای انتقال گزینشی بین‌لایه‌ای نسبت داده شده است [۴۲،۹۰].

### ۸-۱-۳ تصفیه فاضلاب

حل‌پذیری رنگینه‌ها در آب و بافت‌های زنده به‌دلیل سمی بودن و سرطان‌زایی باعث ایجاد مشکلات شدید سلامتی می‌شود. بنابراین، حذف رنگینه از محلول‌های آبی از نظر زیست‌محیطی و نیز جبران کمبود آب و جلوگیری از بیماری‌های انسانی مرتبط با پساب‌های آلوده بسیار ضروری است. در این زمینه، غشاهای مکسین-پلی‌اترسولفون پس‌زنی زیادی نسبت به رنگینه قرمز کنگو و بلور بنفش نشان می‌دهند. با کنترل غلظت مکسین، غشاهای مزومتخلخل مکسین- $\text{TiO}_2$  را می‌توان روی زیرآیندهای الیاف توخالی  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  با روش پوشش‌دهی غوطه‌وری تهیه کرد. رسوب یکنواخت نانوذرات  $\text{TiO}_2$  روی مکسین به تنظیم دقیق لایه‌های مکسین- $\text{TiO}_2$  با نانوکناال‌های انتقال طولی-جانبی منجر شده که مانع از انتقال مولکول‌های دکستران می‌شود. با افزایش غلظت مکسین در محلول پوششی‌دهی، می‌توان سرعت پس‌زنی دکستران را افزایش داد. غشاهای الیاف توخالی مکسین- $\text{TiO}_2$  شار آب خالص زیادی دارند. غشای مکسین در مقایسه با سایر غشاهای با ساختار دویبعدی مانند  $\text{GO}$ ،  $\text{MoS}_2$  و

قابلیت آن‌ها در کاربردهای عملی است. استفاده از ولتاژ خارجی روشی برای کنترل شار آب و پس‌زنی غشاهای بر پایه مکسین است. به‌عنوان مثال، غشاهای مکسین می‌توانند نمک‌های  $\text{NaCl}$ ،  $\text{MgSO}_4$  و آبی متیلن را دفع کنند. اعمال ولتاژ مثبت بازده دفع را کاهش داده، اما شار آب را افزایش می‌دهد، در حالی که اعمال ولتاژ منفی بازده دفع را بهبود خواهد بخشید. اما، نفوذ آب را کاهش می‌دهد. تورم غشاهای مکسین را می‌توان با برهم‌کنش‌های بالقوه بین  $\text{Al}^{3+}$  و اکسیژن روی سطح مکسین به‌حداقل رساند. این غشاها پایداری و شار آب عالی را نشان می‌دهند. واردکردن نانوذرات نقره به غشای مکسین می‌تواند شار آب را تقریباً چهار برابر افزایش دهد و در مقایسه با غشای مکسین مقدار پس‌زنی آن حفظ شود. نانوذرات نقره ممکن است، فاصله بین‌لایه‌ای را افزایش دهند و مسیر انتقال کوتاهی را به‌دلیل مسیرهای کوتاه آب، حفره‌های بیشتر و بهبود آب‌دوستی غشاها ایجاد کرده باشند. نانوصفحه‌های لایه‌ای مکسین-نانوذرات نقره شار آب بسیار سریع، پس‌زنی مناسب در برابر آلاینده‌های آلی، پس‌زنی عالی در برابر یون‌های چندظرفیتی و قابلیت استفاده دوباره چشمگیری را نشان می‌دهند، بنابراین آن‌ها را به انتخابی ایده‌آل برای مطالعات نانوصافش در تصفیه آب تبدیل کرده است. ساختار لایه‌ای غشای مکسین مسیرهای انتقالی را فراهم می‌کند که به شار آب بسیار زیاد منجر می‌شود. به‌منظور بهبود شار آب غشای مکسین به بیش از  $1000 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$ ، از نانوذرات  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  برای افزایش فاصله بین‌لایه‌ای و ایجاد مسیر انتقال کوتاه استفاده شده است. لایه‌های مکسین سنتزی را می‌توان با فراصوت‌دهی از یکدیگر جدا کرد و سپس با افزودن تعلیق‌های از  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  با بار مثبت فاصله نانوکناال‌ها را افزایش داد. پس از رسوب‌دهی روی زیرآیندی از آلومینیم اکسید



شکل ۵- سازوکار نمک‌زدایی غشاهای مکسین [۵۹].

Fig. 5. The mechanism of desalination of Mxene membranes [59].

سلامتی همراه است. جایگزینی HF با ماده‌ای با سمیت کمتر یا ماده حکاکی‌کننده‌ای که از نظر زیست‌محیطی سبز باشد، می‌تواند روش دوستدار محیط‌زیست را برای تهیه مکسین‌ها تضمین کند. از این‌رو، برخی تلاش‌ها برای جایگزینی HF با مواد حکاکی کمتر سمی انجام شده است. با وجود این، توجه بیشتر در این زمینه لازم است. افزون بر این، محدودیت دیگر در زمینه کاربردهای عملی ترکیبات مکسین، تهیه آن‌ها با گروه‌های عاملی سطحی یکنواخت و منظم است. چالش دیگر در تهیه ترکیبات مکسین بازده کم است. در حال حاضر، مکسین‌ها بیشتر در مقیاس آزمایشگاهی با بازده کم سنتز می‌شوند. تولید مکسین‌ها در مقیاس بزرگ به صورت مقرون به صرفه، سازگار با محیط‌زیست و کارآمد توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده و ممکن است، فرصت‌های جدیدی را برای تولید آن‌ها در مقیاس تجاری ایجاد کند. به‌طور کلی، غشاهای بر پایه مکسین شار آب خوبی دارند و عملکرد مطلوبی در پس‌زنی رنگ‌دانه‌های مختلف، نمک‌ها، محلول‌های آلی (دکستران و آلبومین سرم گاوی) و روغن نشان داده‌اند. در هر صورت برای یافتن قابلیت و کاربرد جداسازی ترکیبات مکسین، اصول شیمی و فیزیک این نانومواد باید به‌خوبی درک شده و رابطه ساختار-خواص و روش تهیه آن‌ها باید بررسی شود.

## ۱۰- نتیجه‌گیری

نانوصفحه‌های مکسین نسل جدیدی از مواد پیشرفته مهندسی با ساختارهای گرافن‌مانند هستند که با داشتن ساختار ذاتی لایه‌ای و خواص منحصر به فردی از جمله مقاومت سایشی و اکسایشی خوب، انعطاف‌پذیری، سطح بزرگ، فضای بین‌لایه‌ای باریک، آب‌دوستی، گروه‌های عاملی سطحی زیاد، خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی مناسب، به یکی از مواد مهم و راهبردی در صنایع مدرن کشورهای پیشرفته تبدیل شده‌اند. از ساختارهای گرافن‌مانند نظیر گرافن اکسید به مقدار گسترده‌ای در فناوری‌های غشایی استفاده شده است. اما پایداری ضعیف و فاصله بین‌لایه‌ای جزئی میان نانوصفحه‌های گرافن به محدودیت کاربرد آن‌ها در مقیاس بزرگ منجر شده است. بنابراین، استفاده از نانومواد دوبعدی جدید و در دسترس برای اهداف جداسازی غشایی همچنان از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. پوشش‌های بر پایه مکسین در بسیاری از کاربردها مانند ذخیره انرژی محیط‌زیستی، ساخت حسگرها، پوشش‌های محافظ تداخل الکترومغناطیسی استفاده شده‌اند، به‌کارگیری این ترکیبات در کاربردهای غشایی

سایر نانوغشاهای عملکرد جداسازی به مراتب بهتری را در شرایط مشابه نشان می‌دهد. در حالی که برخی از غشاهای پس‌زنی نمک بیش از ۹۸٪ را نشان می‌دهند، نفوذ آب در آن‌ها کمتر از  $100 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$  است. غشای مکسین در مقایسه با سایر غشاهای پس‌زنی نمک قابل قبول و نفوذ آب بسیار زیادی را نشان می‌دهد. پس‌زنی نمک به دلیل اثر قطبش غلظتی به شدت تحت تأثیر غلظت حل‌شونده‌هاست [۹۱، ۱۳].

## ۹- چالش‌های فعلی و زمینه‌های پژوهشی آینده

پیشرفت‌های گسترده در زمینه جداسازی بر پایه غشاهای مکسین، به تهیه انواع واحدهای ساختاری از ترکیبات مکسین منجر شده است که می‌تواند با حکاکی شیمیایی لایه‌ها از مواد لایه‌ای فاز مکس سنتز شوند. پژوهش‌های اخیر در زمینه استفاده از غشاهای بر پایه مکسین، به منظور خالص‌سازی آب، تصفیه فاضلاب و حذف آلاینده‌های دارویی نشان می‌دهد، هنوز بسیاری از ویژگی‌های این ترکیبات به‌طور کامل آشکار نشده است. بنابراین، همچنان جا دارد که تلاش‌هایی برای استفاده از غشاهای بر پایه مکسین در حذف آلاینده‌های مختلف محیطی انجام شود. در روش حکاکی شیمیایی، ترکیبات مکسین با ساختاری اسفنج‌مانند با حفره‌های شکاف‌مانند در اندازه‌های مختلف ایجاد می‌شود. در این راستا، بهینه‌سازی ساختار نانوکanal‌های دوبعدی نانومواد مکسین برای جداسازی‌های مولکولی مناسب با عملکرد قابل کنترل باید مورد توجه پژوهشگران قرار گیرد. زیرا، پیشرفت‌ها در زمینه توسعه مکسین‌های بهبود یافته با دو محدودیت شایان توجه مواجه است: (۱) نبود روش‌هایی برای کنترل فاصله نانوکanal‌ها در لایه‌های مکسین و (۲) نبود روش‌هایی برای ساخت عملی غشاهایی با مساحت بزرگ که از نظر مکانیکی پایدار، مقاوم در برابر پارگی و بدون ترک باشد. پیشرفت‌های اخیر این چالش‌ها را تا حدودی برطرف کرده است، زیرا فاصله نانوکanal‌ها در مکسین  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  را می‌توان با استفاده از فازهای مکس  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  و به‌کارگیری روش‌های حکاکی از پیش تعیین کرد. نانوکanal‌ها می‌توانند به‌گونه‌ای شکل گیرند که از نظر شیمیایی فعال بمانند، در نتیجه گونه‌های خاصی را حین انتقال از طریق ماتریس به دام می‌اندازند. تهیه غشاهای بر پایه مکسین همچنان کار چالش‌برانگیزی است، زیرا به دلیل اکسایش دچار تخریب شیمیایی می‌شوند. بنابراین، نحوه فراورش انواع مختلف مکسین در دستیابی به پایداری مطلوب همچنان مورد توجه پژوهشگران است. از طرف دیگر، روش مرسوم برای تهیه مکسین با استفاده از HF با نگرانی‌های زیست‌محیطی و

پیش‌بینی آینده مکسین‌ها دشوار است، اما با توجه به روند فعلی آن‌ها، ممکن است در آینده از سایر نانومواد پیشی گیرند. احتمال می‌رود، در مقایسه با گرافن و نانولوله‌های کربن، حوزه مکسین‌ها آینده بهتری داشته باشد. ساخت این ماده به امکانات زیادی نیاز ندارد و هم‌اکنون نیز در ایران سنتز می‌شود. اگرچه ترکیبات مکسین هنوز در ابتدای راه پژوهش قرار دارند، اما پژوهشگران در این حوزه فرصت‌ها و کاربردهای زیادی برای آن‌ها متصور هستند.

تعجب‌آور نیست. ترکیبات مکسین در زمینه‌های مختلف جداسازی کاربرد دارند. وجود گروه‌های اکسیژن فراوان در صفحه‌های مکسین، آب‌دوستی، استحکام مکانیکی، فاصله بین‌لایه‌ای باریک، خواص ضدجرم‌گرفتگی و سمیت کم ویژگی‌های ایده‌آلی برای استفاده از این ترکیبات در ساخت غشاهای نانوصافش و اسمز معکوس ایجاد کرده است. بر اساس نظر پژوهشگران برجسته داخلی و بین‌المللی درباره آینده مکسین‌ها، پژوهش‌ها در این حوزه در حال رشد است.

## ۱۱- مراجع

1. Khayet M., Treatment of Radioactive Wastewater Solutions by Direct Contact Membrane Distillation Using Surface Modified Membranes, *Desalination*, **321**, 60-66, 2013.
2. Fritzmann C., Lowenberg J., Wintgens T., and Melin T., State-of-the-Art of Reverse Osmosis Desalination, *Desalination*, **216**, 1-76, 2007.
3. Lim Y.J., Goh K., Kurihara M., and Wang R., Seawater Desalination by Reverse Osmosis: Current Development and Future Challenges in Membrane Fabrication-A Review, *J. Membr. Sci.*, **629**, 119292-119323, 2021.
4. Hailemariam R.H., Woo Y.C., Dامت M.M., Kim B.C., Park K-D., and Choi J-S., Reverse Osmosis Membrane Fabrication and Modification Technologies and Future Trends: A Review, *Adv. Coll. Int. Sci.*, **276**, 102100-102120, 2020.
5. Khodami S., Babanzadeh S., Mehdipour-Ataei S., Improving the Performance of Novel Polysulfone-Based Membrane via Sulfonation Method: Application to Water Desalination, *J. Appl. Polym. Sci.*, 48568-48578, 2019.
6. Babanzadeh S., Mehdipour-Ataei S., Khodami S., Novel Blended Poly(sulfide sulfone)/Poly(ether sulfone) Dense Membranes for Water Treatment, *Polym. Adv. Technol.*, **32**, 1667-1679, 2021.
7. Khodami S., Babanzadeh S., and Mehdipour-Ataei S., Novel Pyridine-Based Polysulfone, Sulfonated Polysulfones, and Sonicated Sepiolite-Based Nanocomposites for Water Desalination, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **295**, 109951-109962, 2020.
8. Nahvi R., Babanzadeh S., and Mehdipour-Ataei S., Poly(aryl ether sulfone sulfide)/Flower-Like ZnO Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Application as Water Treatment Membrane, *Polym. Adv. Technol.*, 1-12, 2021.
9. Khodami S., Mehdipour-Ataei S., and Babanzadeh S., Preparation, Characterization, and Performance Evaluation of Sepiolite-Based Nanocomposite Membrane for Desalination, *J. Ind. Eng. Chem.*, **82**, 164-172, 2020.
10. Mehdipour-Ataei S. and Khodami S., Thin Film Nanocomposites from a Novel Poly(keto ether sulfone) to Remove Metal Ions from Wastewater, *Polym. Adv. Technol.*, **33**, 1079-1091, 2022.
11. Li X., Liu Y., Wang J., Gascon J., Li J., and Van der Bruggen B., Metal-Organic Frameworks Based Membranes for Liquid Separation, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 7124-7144, 2017.
12. Li K., Lee B., and Kim Y., High Performance Reverse Osmosis Membrane with Carbon Nanotube Support Layer, *J. Membr. Sci.*, **592**, 117358-117368, 2019.
13. Ibrahim Y., Kassab A., Eid K., Abdullah M.A., I. Ozoemena K., and Elzatahry A., Unveiling Fabrication and Environmental Remediation of MXene-Based Nanoarchitectures in Toxic Metals Removal from Wastewater: Strategy and Mechanism, *Nanomater*, **10**, 885-915, 2020.
14. Wei S., Xie Y., Xing Y., Wang L., Ye H., Xiong X., and Han K., Two-Dimensional Graphene Oxide/MXene Composite Lamellar Membranes for Efficient Solvent Permeation and Molecular Separation, *J. Membr. Sci.*, **582**, 414-422, 2019.
15. Yin C., Xiong B., Liu Q., Li J., Qian L., Zhou Y., and He C., Lateral-Aligned Sulfonated Carbon-Nanotubes/Nafion Composite Membranes with high proton conductivity and improved mechanical properties, *J. Membr. Sci.*, **591**, 117356-117375, 2019.
16. Wang Z., Ma C., Xu C., Siquefield S.A., Shofner M.L., and Nair S., Graphene Oxide Nanofiltration Membranes for

- Desalination under Realistic Conditions, *Nat. Sustain.*, **402**, 402-408, 2021.
17. Anasori B., Lukatskaya M.R., and Gogotsi Y., 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) for Energy Storage, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 1-17, 2017.
  18. Ho D.H., Choi Y.Y., Jo S.B., Myoung J.-M., and Cho J.H., Sensing with MXenes: Progress and Prospects, *Adv. Mater.*, **33**, 2005846-2005878, 2021.
  19. Kwon O., Choi Y., Kang J., Kim J.H., Choi E., Woo Y.C., and Kim D.W., A Comprehensive Review of MXene-Based Water-Treatment Membranes and Technologies: Recent Progress and Perspectives, *Desalination*, **522**, 115448-115464, 2022.
  20. Naguib M., Mashtalir O., Carle J., Presser V., Lu J., Hultman L., and Barsoum M.W., Two-Dimensional Transition Metal Carbides, *ACS Nano*, **6**, 1322-1331, 2012.
  21. Gogotsi Y. and Anasori B., The Rise of MXenes, *ACS Nano*, **13**, 8491-8494, 2019.
  22. Naguib M., Kurtoglu M., Presser V., Lu J., Niu J., Heon M., Hultman L., Gogotsi Y., and Barsoum M.W., Two-Dimensional Nanocrystals: Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of  $Ti_3AlC_2$ , *Adv. Mater.*, **23**, 4207-4222, 2011.
  23. Naguib M., Mochalin V.N., Barsoum M.W., and Gogotsi Y., MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials, *Adv. Mater.*, **26**, 992-1005, 2014.
  24. Eom W., Shin H., Ambade R.B., Lee S.H., Lee K.H., Kang D.J., and Han T.H., Large-Scale Wet-Spinning of Highly Electroconductive MXene Fibers, *Nat. Commun.*, **11**, 1-7, 2020.
  25. Barsoum M.W., The  $M_{n+1}A_xN$  Phases: A New Class of Solids: Thermodynamically Stable Nanolaminates, *Prog. Solid State Chem.*, **28**, 201-281, 2000.
  26. Momma K. and Izumi F., VESTA3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272-1276, 2011.
  27. Verger L., Xu C., Natu V., Cheng H.-M., Ren W., and Barsoum M.W., Overview of the Synthesis of MXenes and Other Ultrathin 2D Transition Metal Carbides and Nitrides, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **23**, 149-163, 2019.
  28. Lipatov A., Alhabeab M., Lukatskaya M.R., Boson A., Gogotsi Y., and Sinitskii A., Effect of Synthesis on Quality, Electronic Properties and Environmental Stability of Individual Monolayer  $Ti_3C_2$  MXene Flakes, *Adv. Electron. Mater.*, **2**, 1600255-1600273, 2016.
  29. Ghidui M., Lukatskaya M.R., Zhao M.Q., Gogotsi Y., and Barsoum M.W., Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide 'Clay' with High Volumetric Capacitance, *Nature*, **516**, 78-81, 2014.
  30. Verger L., Xu C., Natu V., Cheng H.M., and Ren W., An Overview of Recent Advances in the Synthesis and Applications of the Transition Metal Carbide Nanomaterials, *Nanomater*, **3**, 776-790, 2021.
  31. Mashtalir O., Naguib M., Mochalin V.N., Dall'Agnese Y., Heon M., Barsoum M.W., and Gogotsi Y., Intercalation and Delamination of Layered Carbides and Carbonitrides, *Nat. Commun.*, **4**, 1-7, 2013.
  32. Zhou J., Zha X., Chen Fan Y., Ye Q., Eklund P., and Du S., A Two-Dimensional Zirconium Carbide by Selective Etching of  $Al_3C_3$  from Nanolaminated  $Zr_3Al_3C_5$ , *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **55**, 5008-50013, 2016.
  33. Halim J., Kota S., Lukatskaya M.R., Naguib M., Zhao M.Q., and Moon E.J., Synthesis and Characterization of 2D Molybdenum Carbide (MXene), *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 3118-3127, 2016.
  34. Yu X., Cai X., Cui H., Lee S.-W., Yu X.-F., and Liu B., Fluorine-Free Preparation of Titanium Carbide MXene Quantum Dots with High Near-Infrared Photothermal Performances for Cancer Therapy, *Nanoscale*, **9**, 17859-17864, 2017.
  35. Hu T., Hu M., Li Z., Zhang H., Zhang C., and Wang J., Interlayer Coupling in Two-Dimensional Titanium Carbide MXenes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 20256-20260, 2016.
  36. Halim J., Lukatskaya M.R., Cook K.M., Lu J., Smith C.R., Naslund L.A., and Barsoum M.W., Transparent Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide Epitaxial Thin Films, *Chem. Mater.*, **26**, 2374-2381, 2014.
  37. Gogotsi Y., Transition Metal Carbides Go 2D, *Nat. Mater.*, **14**, 1079-1080, 2015.
  38. Xu C., Wang L., Liu Z., Chen L., Guo J., and Kang N., Large-Area High-Quality 2D Ultrathin  $Mo_2C$  Superconducting Crystals, *Nat. Mater.*, **14**, 1135-1149, 2015.
  39. Jia J., Xiong T., Zhao L., Wang F., Liu H., Hu R., and Chen S., Ultrathin N-Doped  $Mo_2C$  Nanosheets with Exposed Active Sites as Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution reactions, *ACS Nano*, **11**, 12509-12518, 2017.
  40. Alhabeab M., Maleski K., Anasori B., Lelyukh P., Clark L., Sin S., and Gogotsi Y., Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide ( $Ti_3C_2T_x$  MXene), *Chem. Mater.*, **29**, 7633-7644, 2017.



41. Geng D., Zhao X., Li L., Song P., Tian B., Liu W., Chen J., Shi D., Lin M., Zhou W., and Ping K.L., Controlled Growth of Ultrathin Mo<sub>2</sub>C Superconducting Crystals on Liquid Cu Surface, *2D Mater.*, **4**, 011012-011023, 2017.
42. Rezakazemi M., Arabi Shamsabadi A., Lin H., Luis P., Ramakrishna S., and Aminabhavi T.M., Sustainable MXenes-Based Membranes for Highly Energy-Efficient Separations, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **143**, 110878-110893, 2021.
43. Wang H.-W., Naguib M., Page K., Wesolowski D.J., and Gogotsi Y., Resolving the Structure of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXenes Through Multilevel Structural Modeling of the Atomic Pair Distribution Function, *Chem. Mater.*, **28**, 349-359, 2016.
44. Li Y., Shao H., Lin Z., Lu J., Liu L., Duployer B., Persson P.O., Eklund P., Hultman L., and Li M., A General Lewis Acidic Etching Route for Preparing MXenes with Enhanced Electrochemical Performance in Non-Aqueous Electrolyte, *Nat. Mater.*, **19**, 894-899, 2020.
45. Kamysbayev V., Filatov A.S., Hu H., Rui X., Lagunas F., Wang D., Klie R.F., and Talapin D.V., Covalent Surface Modifications and Superconductivity of Two-Dimensional Metal Carbide MXenes, *Science*, **369**, 979-983, 2020.
46. Jawaid A., Hassan A., Neher G., Nepal D., Pachter R., Kennedy W.J., Ramakrishnan S., and Vaia R.A., Halogen Etch of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX Phase for MXene Fabrication, *ACS Nano*, **15**, 2771-2777, 2021.
47. Kim J.H., Choi Y., Kang J., Choi E., Choi S.E., Kwon O., and Kim D.W., Scalable Fabrication of Deoxygenated Graphene Oxide Nanofiltration Membrane by Continuous Slot-Die Coating, *J. Membr. Sci.*, **612**, 118454-118470, 2020.
48. Hu T., Li Z., Hu M., Wang J., Hu Q., and Li Q., Chemical Origin of Termination-Functionalized MXenes: Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>2</sub> as a Case Study, *J. Phys. Chem.*, **121**, 19254-19261, 2017.
49. Lu Z., Wei Y., Deng J., Ding L., Li Z.-K., and Wang H., Self-Crosslinked MXene (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>) Membranes with Good Antiswelling Property for Monovalent Metal Ion Exclusion, *ACS Nano*, **13**, 10535-10544, 2019.
50. Wu W., Shi Y., Liu G., Fan X., and Yu Y., Recent Development of Graphene Oxide Based Forward Osmosis Membrane for Water Treatment: A Critical Review, *Desalination*, **491**, 114452-11465, 2020.
51. Riazi H., Anayee M., Hantanasirisakul K., Shamsabadi A.A., Anasori B., and Gogotsi Y., Surface Modification of a MXene by an Aminosilane Coupling Agent, *Adv. Mater. Interfaces.*, **20**, 1902008-1902018, 2020.
52. Ma X., Zhu X., Huang C., and Fan J., Revealing the Effects of Terminal Groups of MXene on the Water Desalination Performance, *J. Membr. Sci.*, **647**, 120334-120343, 2022.
53. Ren C.E., Hatzell K.B., Alhabeab M., Ling Z., Mahmoud K.A., and Gogotsi Y., Charge-and Size-Selective Ion Sieving through Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene Membranes, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 4026-4031, 2015.
54. Han R., Ma X., Xie Y., Teng D., and Zhang S., Preparation of a New 2D MXene/PES Composite Membrane with Excellent Hydrophilicity and High Flux, *RSC Adv.*, **7**, 56204-56210, 2017.
55. Kang K.M., Kim D.W., Ren C.E., Cho K.M., Kim S.J., Choi J.H., Nam Y.T., Gogotsi Y., and Jung H.-T., Selective Molecular Separation on Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>-Graphene Oxide Membranes during Pressure-Driven Filtration: Comparison with Graphene Oxide and MXenes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **9**, 44687-44694, 2017.
56. Ding L., Wei Y., Wang Y., Chen H., Caro J., and Wang H., A Two-Dimensional Lamellar Membrane: MXene Nanosheet Stacks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 1825-1829, 2017.
57. Pandey R.P., Rasool K., Madhavan V.E., Aissa B., Gogotsi Y., and Mahmoud K.A., Ultrahigh-flux and Fouling-Resistant Membranes Based on Layered Silver/MXene (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>) Nanosheets, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 3522-3533, 2018.
58. Ding M., Xu H., Chen W., Kong Q., Lin T., Tao H., Zhang K., Liu Q., Zhang K., and Xie Z., Construction of a Hierarchical Carbon Nanotube/MXene Membrane with Distinct Fusiform Channels for Efficient Molecular Separation, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 22666-22673, 2020.
59. Karahan H.E., Goh K., Zhang C., Yang E., Yıldırım C., Chuah C.Y., Ahunbay M.G., Lee J., Tantekin-Ersolmaz S.B., Chen Y., and Bae T.H., MXene Materials for Designing Advanced Separation Membranes, *Adv. Mater.*, **32**, 1906697-1906720, 2020.
60. Jie S., Guozhen L., Yufan J., Quan L., Long C., and Kecheng G., 2D MXene Nanofilms with Tunable Gas Transport Channels, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1801511-1801526, 2018.
61. Wu Y., Li X., Zhao H., Yao F., Cao J., Chen Z., Huang X., Wang D., and Yang Q., Recent Advances in Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes): Characteristics, Environmental Remediation and Challenges, *Chem. Eng. J.*, **418**, 129296-129316, 2021.

62. Wang W., Wei Y., Fan J., Cai J., Lu Z., Ding L., and Wang H., Recent Progress of Two-Dimensional Nanosheet Membranes and Composite Membranes for Separation Applications, *Front. Chem. Sci. Eng.*, **15**, 793-819, 2021.
63. Zhou Z., Liu J., Zhang X., Tian D., Zhan Z., and Lu C., Ultrathin MXene/Calcium Alginate Aerogel Film for High-Performance Electromagnetic Interference Shielding, *Adv. Mater. Interfac.*, **6**, 1802040-1802055, 2019.
64. Mohammadi V.A., Moncada J., Chen H., Kayali E., Orangi J., Carrero C.A., and Beidaghi M., Thick and Freestanding MXene/PANI Pseudocapacitive Electrodes with Ultrahigh Specific Capacitance, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 22123-22133, 2018.
65. Ihsanullah I. and Bilal M., Potential of MXene-Based Membranes in Water Treatment and Desalination: A Critical Review, *Chemosphere*, **303**, 135234-135256, 2022.
66. Yang S., Zhang P., Wang F., Ricciardulli A.G., Martin R.L., Blom P.W.M., and Feng X., Fluoride-Free Synthesis of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Using a Binary Aqueous System, *Angew. Chem.*, **130**, 15717-15721, 2018.
67. Zhang Y., Wang Y., Jiang Q., El-Demellawi J.K., Kim H., and Alshareef H.N., MXene Printing and Patterned Coating for Device Applications, *Adv. Mater.*, **32**, 1908486-1908512, 2020.
68. Li J., Li X., and Van der Bruggen B., An MXene-Based Membrane for Molecular Separation, *Environ. Sci. Nano.*, **7**, 1289-1304, 2020.
69. Gao J., Feng Y., Guo W., and Jiang L., Nanofluidics in Two-Dimensional Layered Materials: Inspirations from Nature, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 5400-5424, 2017.
70. Ahmadijokani F., Mohammadkhani R., Ahmadipouya S., Shokrgozar A., Rezakazemi M., and Molavi H., Superior Chemical Stability of UiO-66 Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Selective Dye Adsorption, *Chem. Eng. J.*, **399**, 125346-125361, 2020.
71. Ahmadijokani F., Tajahmadi S., Bahi A., Molavi H., Rezakazemi M., and Ko F., Ethylenediamine-Functionalized Zr-Based MOF for Efficient Removal of Heavy Metal Ions From Water, *Chemosphere*, **264**, 128466-128481, 2021.
72. Ahmadipouya S., Heidarian Haris M., Ahmadijokani F., Jarahiyan A., Molavi H., and Matloubi Moghaddam F., Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@UiO-66 Nanocomposite for Rapid Adsorption of Organic Dyes from Aqueous Solution, *J. Mol. Liq.*, **322**, 114910-114929, 2021.
73. Mirqasemi M.S., Homayoonfal M., and Rezakazemi M., Zeolitic Imidazolate Framework Membranes for Gas and Water Purification, *Environ. Chem. Lett.*, **18**, 1-52, 2020.
74. Varoon K., Zhang X., Elyassi B., Brewer D.D., Gettel M., and Kumar S., Dispersible Exfoliated Zeolite Nanosheets and Their Application as a Selective Membrane, *Science*, **334**, 72-75, 2011.
75. Kim H.W., Yoon H.W., Yoon S.-M., Yoo B.M., Ahn B.K., and Cho Y.H., Selective Gas Transport through Few-Layered Graphene and Graphene Oxide Membranes, *Science*, **342**, 91-95, 2013.
76. Zhang Y., Chen D., Li N., Xu Q., Li H., He J., and Lu J., High-performance and Stable Two-Dimensional MXene-Polyethyleneimine Composite Lamellar Membranes for Molecular Separation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 10237-10245, 2022.
77. Ma X., Zhu X., Huang C., and Fan J., Exploring the Potential of MXene Nanoslit for Water Desalination through Molecular Dynamics Simulations, *Desalination*, **556**, 116560-116570, 2023.
78. Solangi N.H., Mubarak N.M., Karri R.R., Mazari S.A., and Koduru J.R., Holistic Mechanism of Graphene Oxide and MXene-Based Membrane for the Desalination Processes, *Desalination*, **568**, 117035-117055, 2023.
79. Zhou P., Zhu Q., Sun X., Liu L., Cai Z., and Xu J., Recent Advances in MXene-Based Membrane for Solar-Driven Interfacial Evaporation Desalination, *Chem. Eng. J.*, **464**, 142508-142526, 2023.
80. Foller T., Wang H., and Joshi R., Rise of 2D Materials-Based Membranes for Desalination, *Desalination*, **536**, 115851-115855, 2022.
81. Asif M.B., Iftekhar S., Maqbool T., Pramanik B.K., Tabraiz S., Sillanp M., and Zhang Z., Two-Dimensional Nanoporous and Lamellar Membranes for Water Purification: Reality or a Myth, *Chem. Eng. J.*, **432**, 134335-134343, 2022.
82. Liu G., Shen J., Liu Q., Liu G., Xiong J., Yang J., and Jin W., Ultrathin Two-Dimensional MXene Membrane for Pervaporation Desalination, *J. Membr. Sci.*, **548**, 548-558, 2018.
83. Arabi Shamsabadi A., Sharifian Gh M., Anasori B., and Soroush M., Antimicrobial Mode-of-Action of Colloidal Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene Nanosheets, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**, 6586-16596, 2018.

84. Rasool K., Mahmoud K.A., Johnson D.J., Helal M., Berdiyrov G.R., and Gogotsi Y., Efficient Antibacterial Membrane Based on Two-Dimensional  $Ti_3C_2T_x$  (MXene) Nanosheets, *Sci. Rep.*, **7**, 1-11, 2017.
85. Huang K., Li Z., Lin J., Han G., and Huang P., Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes) for Biomedical Applications, *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 5109-5124, 2018.
86. Li Z.K., Liu Y., Li L., Wei Y., Caro J., and Wang H., Ultra-thin Titanium Carbide (MXene) Sheet Membranes for High-Efficient Oil/Water Emulsions Separation, *J. Membr. Sci.*, **592**, 117361-117386, 2019.
87. Zeng G., Wei K., Zhang H., Zhang J., Lin Q., Cheng X., and Chiao Y.H., Ultra-High Oil-Water Separation Membrane Based on Two-Dimensional MXene ( $Ti_3C_2T_x$ ) by Co-Incorporation of Halloysite Nanotubes and Polydopamine, *Appl. Clay Sci.*, **211**, 106177-106198, 2021.
88. Ray S.S., Sharma T.S.K., Singh R., Ratley A., Choi W.M., Ahn Y-H., Sangeetha D., and Kwon Y.N., Towards the Next Generation Improved throughput MXene-Based Membrane for Environmental Applications: A Holistic Review, *J. Environ. Chem. Eng.*, **11**, 110243-110262, 2023.
89. Ihsanullah I., Potential of MXenes in Water Desalination: Current Status and Perspectives, *Nano-Micro Lett.*, **12**, 72-96, 2020.
90. Ding L., Li L., Liu Y., Wu Y., Lu Z., and Deng J., Effective Ion Sieving with  $Ti_3C_2T_x$  MXene Membranes for Production of Drinking Water from Seawater, *Nat. Sustain.*, **3**, 296-302, 2020.
91. Sun Y., Xu Z., Zhuang Y., Liu G., Jin W., and Liu G., Tunable Dextran Retention of MXene- $TiO_2$  Mesoporous Membranes by Adjusting the 2D MXene Content, *2D Mater.* **5**, 045003-045012, 2018.
92. Liu G., Shen J., Liu Q., Liu G., Xiong J., Yang J., and Jin W., Ultrathin Two-Dimensional MXene Membrane for Pervaporation Desalination, *J. Membr. Sci.*, **548**, 548-558, 2018.
93. Yin J., Zhu G., and Deng B., Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWNTs)/Polysulfone (PSU) Mixed Matrix Hollow Fiber Membranes for Enhanced Water Treatment, *J. Membr. Sci.*, **437**, 237-248, 2013.
94. Zhao H., Wu L., Zhou Z., Zhang L., and Chen H., Improving the Antifouling Property of Polysulfone Ultrafiltration Membrane by Incorporation of Isocyanate-Treated Graphene Oxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 9084-9092, 2013.
95. Wu H., Tang B., AND Wu P., Development of Novel  $SiO_2$ -GO Nanohybrid/Polysulfone Membrane with Enhanced Performance, *J. Membr. Sci.*, **451**, 94-102, 2014.
96. Khan A., Sherazi T.A., Khan Y., Li S., Naqvi S.A.R., and Cui Z., Fabrication and Characterization of Polysulfone/Modified Nanocarbon Black Composite Antifouling Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **554**, 71-82, 2018.
97. Shen Z., Chen W., Xu H., Yang W., Kong Q., Wang A., Ding M., and Shang J., Fabrication of a Novel Antifouling Polysulfone Membrane with in Situ Embedment of Mxene Nanosheets, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **16**, 4659-4675, 2019.
98. Sun Y., Li S., Zhuang Y., Liu G., Xing W., and Jing W., Adjustable Interlayer Spacing of Ultrathin MXene-Derived Membranes for Ion Rejection, *J. Membr. Sci.*, **591**, 117350-117362, 2019.
99. Wang J., Zhang Z., Zhu J., Tian M., Zheng S., Wang F., Wang X., and Wang L., Ion Sieving by a Two-dimensional  $Ti_3C_2T_x$  Alginate Lamellar Membrane with Stable Interlayer Spacing, *Nat. Commun.*, **11**, 1-10, 2020.