

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-101-108>

УДК: 537.868

## КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ТРЕХМЕРНОГО КРИОГЕЛЯ, MXene И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО (МС) ИЗ ВОДЫ

А. Нуршарип<sup>1)</sup>, Г.К. Мегбену<sup>3)</sup>, А. Сатаева<sup>1)</sup>, Ч. Даулбаев<sup>1,2)</sup>, А. Байменов<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *Национальная лаборатория Астана, Назарбаев Университет, Нур-Султан, Казахстан*

<sup>2)</sup> *Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан*

<sup>3)</sup> *Школа инженерии и цифровых наук, Назарбаев Университет, Нур-Султан, Казахстан*

E-mail для контактов: alzhan.baimenov@nu.edu.kz

В этом исследовании мы сообщаем о новом композите на основе пористого трехмерного криогеля и  $Ti_3C_2T_x$  MXene нанолитов, а также наночастиц Ag (MXene/Ag/4VP-MAAc), который был получен методом самосборки и применен для удаления метиленового синего (МС) с синергизмом адсорбции и фотокаталитической деградации. Синергический эффект для полученных композитов по отношению к удалению МС связан с отличной адсорбционной способностью криогеля и фотокаталитической активностью MXene/Ag. Проведенные исследования показали, что MXene улучшают не только процесс адсорбции за счет наличия многочисленных функциональных групп, но и фотокаталитическое разложение МС благодаря своей высокой электрической проводимости. Кроме того, включение наночастиц Ag улучшает способность поглощения света, который возбуждает поверхностные электроны наночастиц Ag за счет эффекта поверхностного плазмонного резонанса. В целом, полученные результаты свидетельствуют о том, что синергетический эффект адсорбции-фотокатализа является эффективным способом удаления органического красителя из воды.

**Ключевые слова:** криогель, MXene, наночастицы серебра, адсорбция, фотокатализ, органический краситель

### ВВЕДЕНИЕ

Быстрый темп индустриализации оказывает серьезное негативное влияние на глобальное состояние экологии и здоровье человека. Зачастую загрязнение связано с выбросами органических веществ, ионов тяжелых металлов, различного рода биологических токсинов и газов [1]. Двумерные (2D) материалы привлекают особое внимание для развития современных технологий очистки от вышеперечисленных загрязнителей благодаря своей структуре, механической прочности, привлекательным электронным и оптическим свойствам [2–4]. Среди них, многообещающими являются MXenes, которые наряду с наиболее изученными представителями 2D материалов, находят свое применение в различных областях, включающих хранение энергии [5], биомедицинские приложения [6], защита от электромагнитных помех [7] и очистка воды [8].

MXenes имеет слоистую структуру, которая представлена общей химической формулой,  $M_nX_nT_x$ , где M – это металл переходной группы, X обозначает C и/или N, а  $T_x$  являются функциональными группами, такими как -O, -OH и -F. Их физические и химические свойства определяются размерами и количеством слоев, порядком их расположения, наличием дефектов и функциональных групп [9]. Способность изменения и надстройки их свойств позволяет создавать сложные композитные структуры MXenes с другими 0D, 1D, 2D and 3D материалами [10]. В частности, многослойные и однослойные нанолиты  $Ti_3C_2T_x$  могут быть использованы в качестве строительных блоков для создания новых гибридных композитов для очистки воды от органических загрязнителей и ионов

тяжелых металлов [11]. Такие композиты могут быть в виде мембраны на основе  $Ti_3C_2T_x$  и оксида графена,  $Ti_3C_2T_x$ -углеродных волокон, а также в виде  $Ti_3C_2T_x$ , модифицированных наночастицами серебра и  $Al^{3+}$ -катион-интеркалированной мембраной, обладающие высокой степенью удаления органических красителей [12]. Также сообщается о композитах на основе высокопористых аэрогелей и гидрогелей и  $Ti_3C_2T_x$ , которые демонстрируют высокую адсорбционную способность для различных органических жидкостей и ионов тяжелых металлов [13]. Тем не менее, до сих пор не сообщалось о создании композита на основе  $Ti_3C_2T_x$  и криогелей [14]. С другой стороны, из литературных данных следует, что криогели, которые представляют собой полимерный материал с криогенной структурой, обладают высокой эффективностью к селективному удалению ионов тяжелых металлов и токсичных органических загрязнителей [15]. При этом  $Ti_3C_2T_x$  может усиливать способность к очистке воды всего композита за счет наличия функциональных групп и высокой удельной площади поверхности за счет процессов комплексообразования и/или ионного обмена [16]. Этот фактор усиления может быть дополнительно улучшен путем функционализации частицами серебра, что позволит получить фотокаталитическую активность композита, и приведет к возможности совместного применения двух технологий очистки воды, а именно адсорбции и фотокаталитической деструкции [17–19]. Такой синергический эффект успешно реализуется для создания различных композитов на основе других двумерных материалов, таких как графен, для очистки воды от органических загрязнителей. В данной ра-

боте мы расширяем этот подход, используя новый класс 2D материалов путем создания композита гибридного композита MXene/Ag и 3D-криогель, который показал хорошую адсорбционную и фотокаталитическую активность по отношению к удалению метиленового синего из водного раствора без использования внешнего восстановителя или поверхностно-активного вещества [20]. Полученный композит был охарактеризован с помощью рентгеновской дифракции (XRD), сканирующего электронного микроскопа (SEM) и ИК-Фурье спектроскопии.

## 1. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

### 1.1 Материалы

Диметилакриламид (DMAAm, 99%), N,N'-метиленбисакриламид (BisAAm, 99%), 4-винилпиридин (4-VP, 95%), метакриловая кислота (MAAc, 99%), N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамин (TEMED, 99%), гидроксид натрия (NaOH,  $\geq 98\%$ ), персульфат аммония (APS, 98%), диметилсульфоксид (ДМСО,  $\geq 99,9\%$ ), хлорид лития (LiCl,  $\geq 99\%$ ), соляная кислота (HCl, 37%), плавиковая кислота (HF,  $\geq 48\%$ ) была приобретена у Sigma-Aldrich (Германия) и использовалась в том виде, в каком она была получена.  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  (ТОО «Карбон-Украина», Украина, 99%) использовали без дополнительной очистки. 96% этанол использовали в готовом виде. Чистый краситель метиленовый синий (МС) с молекулярной массой 319,85 г/моль был приобретен у Acros Organics (Нью-Джерси, США). Вода Puris Eco RO 1600-M использовалась в качестве деионизированной воды на протяжении всего исследования.

### 1.2 Синтез кислотного криогеля 4VP-MAAc

При синтезе криогеля использовали метод радикальной полимеризации. Для подробного маршрута синтеза в качестве основных мономеров использовали 4-VP и MAAc, в то время как BisAAm использовали в качестве сшивающего агента, DMAAm в качестве дополнительного мономера, TEMED и APS в качестве катализатора и инициатора, соответственно. Синтез криогеля проводили следующим образом: 20 мл дистиллированной воды дегазировали путем продувки газообразным азотом в течение 30 мин. BisAAm добавляли при тщательном перемешивании, чтобы обеспечить полное растворение BisAAm, после чего добавляли MAAc и DMAAm. Далее, 4-VP добавляли при интенсивном перемешивании с последующей кислотной нейтрализацией 5M раствором NaOH до получения pH в пределах 6,5–7,5. После получения гомогенного раствора из вышеуказанной смеси по каплям добавляли 0,037 мл TEMED, а также 5% APS (0,45 мл) для иницирования процесса полимеризации. Около 2 мл конечной смеси отмеряли в чистые шприцы, с дальнейшим перемещением в охлаждающий термостат (Julabo F34) при  $-12^\circ\text{C}$  и оставлены на 24 часа для завершения полимеризации. Синтезированные криогели несколько раз промывали дистиллированной водой, высушивали вымора-

живанием, взвешивали и помещали в герметичный пластиковый контейнер для дальнейшего анализа.

### 1.3 Синтез MXene

$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene был синтезирован из  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ , следуя наиболее распространенному методу синтеза [21]. 0,5 г  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  медленно высыпали в 10 мл 48% HF и тщательно перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов до получения раствора карбида титана ( $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ). Синтезированный  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  отмывали от кислоты дистиллированной водой методом центрифугирования-декантации при 3500 об/мин. Процесс отмывки проводили 5 раз до достижения нейтральной среды (pH 6–7). Фильтрат сушили под вакуумом в течение 24 часов при комнатной температуре. Полученный многослойный MXene хранили в плотно закрытой пластиковой колбе для дальнейших исследований.

### 1.4 Синтез композита MXene/Ag

0,1 г MXene осторожно растворяли в 30 мл дистиллированной воды и обрабатывали ультразвуком в течение 30 минут для полного растворения. Обработанную ультразвуком смесь перемешивали при 300 об/мин в течение 10 мин при комнатной температуре. 50 мг  $\text{AgNO}_3$  растворяли в 30 мл дистиллированной воды в отдельном стакане и добавляли к раствору, обработанному ультразвуком. Хлопья MXene/Ag промывали в 96% этаноле методом центрифугирования-декантации при 3500 об/мин 3 раза по 5 мин. Синтезированный композит высушивали в течение 24 ч в вакууме и использовали для дальнейшего анализа.

### 1.5 Модификация криогеля 4VP-MAAc MXene/Ag

Композит криогеля MXene/Ag/4VP-MAAc получали следующим образом: 0,1 г порошка MXene/Ag растворяли в 10 мл дистиллированной воды и обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин. В MXene/Ag суспензию помещали образцы криогеля и помещали в шейкер-инкубатор для перемешивания при комнатной температуре в течение 24 ч. Модифицированные образцы промывали дистиллированной водой, сушили вымораживанием, взвешивали и помещали в чистый герметичный пластиковый контейнер для дальнейшего анализа.

### 1.6 Характеризация синтезированных образцов

Для определения функционально-групповой структуры синтезированных материалов использовали ИК-Фурье-спектрофотометр Cary 600 Series (Agilent Technologies), оснащенный модулем НПВО инфракрасного спектра. Спектры регистрировались в диапазоне  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  и скоростью сканирования  $1\text{ см}^{-1}\text{с}^{-1}$ . Синтезированные образцы предварительно лиофилизировали и измельчали в мелкий порошок для получения спектров [22]. Для характеристики структурной морфологии и элементного состава образцов использовали сканирую-

щий электронный микроскоп Zeiss Crossbeam 540 (SEM, Германия) при 5–20 кВ, оснащенный детектором обратно рассеянных электронов [23, 24]. Данные о фазовом составе исходных  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  и модифицированных криогелевых композитов получены методом рентгенофазового анализа (XRD). Спектры XRD идентифицировали с помощью рентгеновского дифрактометра (Rigaku SmartLab, Япония) с высокоэнергетическим разрешением 2D HPAD-детектора HyPix-3000. Материалы сканировали в диапазоне от 5 до 70° с углом дифракции  $2\theta$  при 40 кВ и 40 мА.

### 1.7 Адсорбция МС и фотокаталитические характеристики

Фотокаталитическую активность синтезированных материалов определяли с помощью фотохимического реактора ОКРС-В с непрерывным спектром с постоянной длиной волны 500 нм. Фотокаталитические исследования проводили в кварцевом сосуде при комнатной температуре двумя партиями: через 2 ч и 3,5 ч после замера степени адсорбции в темноте в течение 30 мин и 2 ч, соответственно. В обоих условиях 10 мг криогеля и композитов на основе криогеля осторожно диспергировали в 400 мл раствора МС (30 мг/л) и перемешивали в течение 30 мин и 2 ч (в зависимости от эксперимента) при 100 об/мин для достижения равновесия адсорбция-десорбция перед фотокатализом. Скорость перемешивания выставлялась на 300 об/мин для всего эксперимента. Ток реактора был установлен на уровне 6 А, а напряжение на уровне 110 В. Реактор был подключен к циркуляционной системе с водяным охлаждением, чтобы избе-

жать колебаний температуры на протяжении всего анализа. Фотокаталитические исследования проводились в течение двух часов, и каждые 30 минут отбирали образец объемом 1 мл для анализа в УФ-видимой области, чтобы отслеживать путь деградации красителя МС в воде.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

### 2.1 Характеризация синтезированных образцов

На рисунке 1 представлены данные анализа морфологии поверхности полученных образцов, которая была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Для MXene наблюдается типичная аккордеонная структура с межслоевым расстоянием около 1 нм (рисунок 1, а). СЭМ снимки для образца MXene/Ag свидетельствуют об успешном росте наночастиц Ag на поверхности и между слоями MXene (рисунок 2 в). На СЭМ снимках для образцов чистых и модифицированных криогелей отчетливо видна макропористая структура с взаимосвязанными порами и тонкими стенками (рисунок 1, б, г). В случае с чистым криогелем эти стенки имеют гладкую поверхность (рисунок 1, б), тогда как для MXene/Ag/4VP-MAAc на их поверхностях наблюдаются наличие неоднородных образований после проведения процесса их модификации (рисунок 1, г). Неоднородные распределения пор по размерам для образцов чистых и модифицированных криогелей были рассчитаны и находились в диапазоне от 10 до 30 мкм.

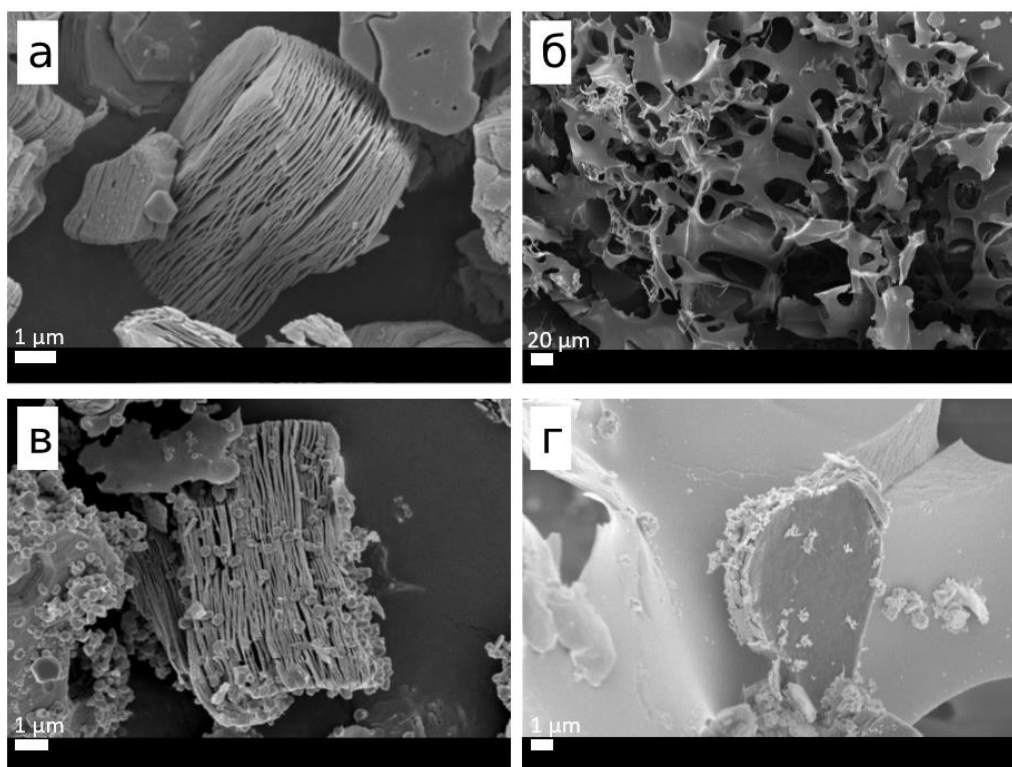


Рисунок 1. СЭМ-изображения: MXene (а); 4VP-MAAc (б); MXene/Ag (в); MXene/Ag/4VP-MAAc (г)

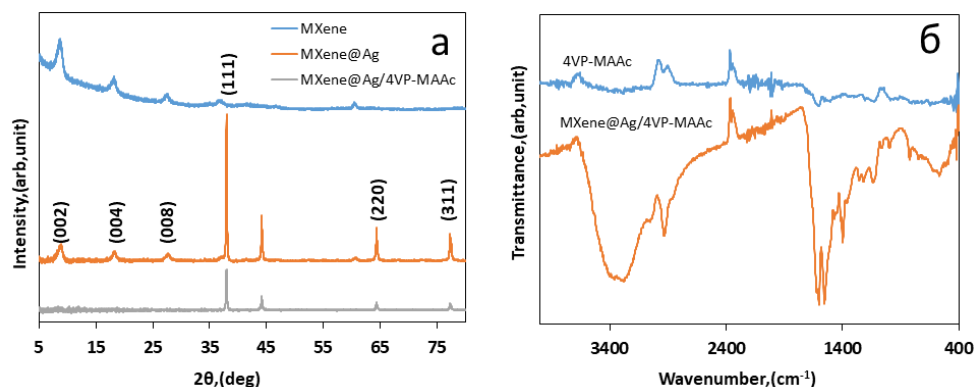


Рисунок 2. Рентгенограммы (а) и ИК-Фурье-спектроскопический анализ (б) MXene, MXene/Ag, MXene/Ag/MAAc

Для исследования структуры полученных композитов был проведен рентгеноструктурный анализ (XRD) до и после модификации многослойных  $Ti_3C_2T_x$  частицами серебра, а также после внедрения их в трехмерную структуру криогелей (рисунок 2, а). Рентгенограмма для MXene демонстрирует характерные пики для  $Ti_3C_2T_x$  (002), (004), (008) и (110) при значениях  $2\theta$ ,  $6.18^\circ$ ,  $18.25^\circ$ ,  $27.68^\circ$  и  $60.55^\circ$  соответственно. В случае с MXene/Ag наблюдаются интенсивные пики, которые соответствуют плоскостям (111), (200), (220) и (311), что указывает на характерные пики серебра (JCPDS no. 04-0783), а менее интенсивные пики плоскостей (002), (004) и (006) соответствуют многослойной структуре  $Ti_3C_2T_x$ . Рентгенограмма для MXene/Ag/4VP-MAAc имеет четыре отчетливых пика Ag, что подтверждает внедрение MXene/Ag в аморфную матрицу криогеля. Для дополнительного исследования полученных образцов был проведен анализ с помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии (FT-IR) при использовании режима полного отражения (рисунок 2, б). Исходя из данных, для чистого 4VP-MAAc пик примерно при  $3300\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям групп -ОН, а острый пик при  $2927\text{ см}^{-1}$  относится к полосам валентных колебаний C-H. Для одинарных связей -CH-, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>3</sub>- спектр поглощения находится в области  $2026\text{ см}^{-1}$ ,  $2167\text{ см}^{-1}$  и  $2358\text{ см}^{-1}$  соответственно. Пики двойной асимметрии при  $1600$  и  $1542\text{ см}^{-1}$  связаны с амидной (I) и амидной (II) группами соответственно [25]. Пик поглощения при  $1398\text{ см}^{-1}$  возникает из-за изгиба -ОН группы карбоновой кислоты. Полосы валентных колебаний групп C-O-C и C-OH наблюдались при  $1217\text{ см}^{-1}$ ,  $1132\text{ см}^{-1}$  и  $1051\text{ см}^{-1}$  [26]. Две основные характеристические полосы для  $Ti_3C_2$  MXene наблюдались при  $3500\text{ см}^{-1}$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ , что соответствует O-H и -C=O соответственно. Кроме того, полосы поглощения при  $1616\text{ см}^{-1}$  и  $1494\text{ см}^{-1}$  показывают присутствие амида, а полоса C=O обусловлена присутствием N,N-диметилакриламида, являющегося одним из основных предшественников. В образце наблюдалась слабая полоса N-H амина при  $3150\text{ см}^{-1}$ . Он также имеет характерную имидную группу при  $1612\text{ см}^{-1}$  для изгиба C-N.

## 2.2 Эффективность удаления

### 2.2.1 Адсорбционная эффективность

Синергетический эффект адсорбции и фотокаталитического разложения для полученных композитов был выявлен по отношению к удалению МС ( $30\text{ мг/л}$ ,  $400\text{ мл}$ ,  $\text{pH}=8$ ) из водного раствора. Данные по адсорбционной способности были получены при отсутствии ультрафиолетового облучения и представлены на рисунке 3, а. Для дальнейшего изучения механизма удаления были применены модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка для соответствия с экспериментальными данными. Линейные формы данных моделей имеют вид:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

где  $q_e$  – равновесная адсорбционная ёмкость,  $q_t$  адсорбционная ёмкость в определенный момент времени,  $t$  – время адсорбции, а  $k_1$  и  $k_2$  является константой скорости адсорбции для псевдо-первого и псевдо-второго порядка, соответственно. Адсорбированное количество МС ( $c_t$ ,  $\text{мг/г}$ ) рассчитано согласно следующему уравнению (3):

$$c_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V_0}{W_{total}} \quad (3)$$

где  $c_0$  и  $c_t$  ( $\text{мг/л}$ ) это концентрации начальные и в момент времени  $t$ ,  $V_0$  и  $W_{total}$  объём раствора и масса образца, соответственно [27]. Согласно линейной оценке экспериментальных данных, представленных на рисунке 3, б, были определены значения константы скорости адсорбции и равновесные адсорбционные ёмкости. Для композита MXene/Ag/MAAc экспериментальные данные адсорбции сопоставимы со значениями для чистого криогеля и ниже в сравнении с MXene/Ag/4VP-MAAc, что возможно свидетельствует о частичном забивании пористой структуры криогеля частицами MXene/Ag. Из данных моделирования кинетики псевдо-первого (рисунок 3, б) и псевдо-второго порядков (рисунок 3, в) следует, что модель псевдо-второго порядка лучше коррелирует с экспериментальными данными, что говорит о процессе химической адсорбции красителя синтезированными образцами.

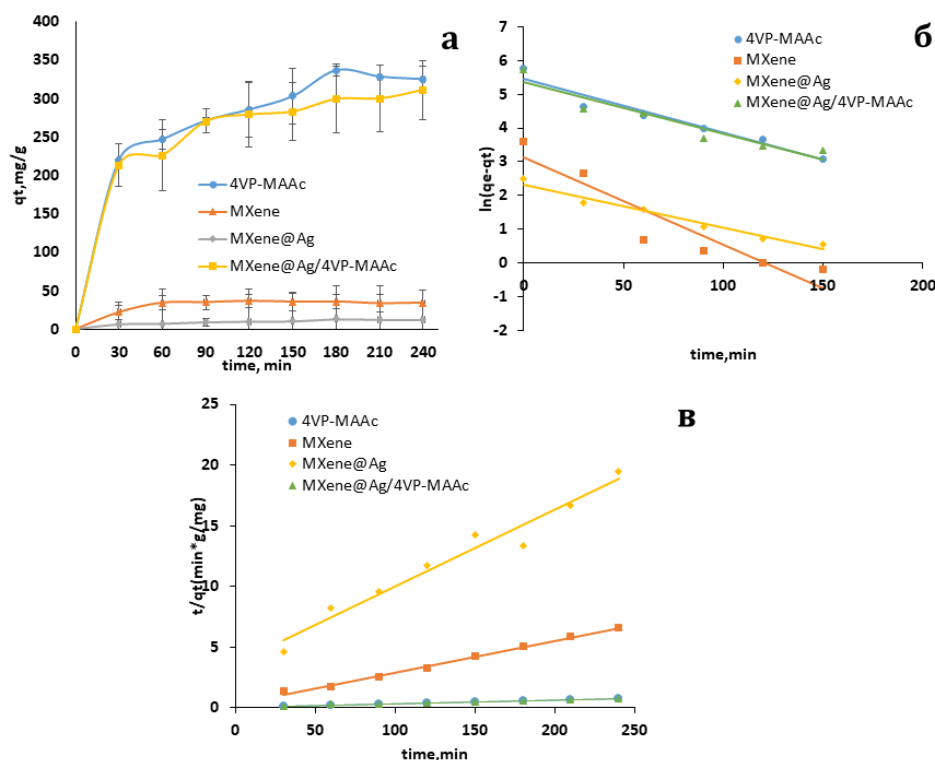


Рисунок 3. Адсорбционная емкость в зависимости от времени для различных образцов при pH=8 (а); кинетические графики псевдо-первого порядка адсорбции МС (б); кинетические графики псевдо-второго порядка адсорбции МС (в)

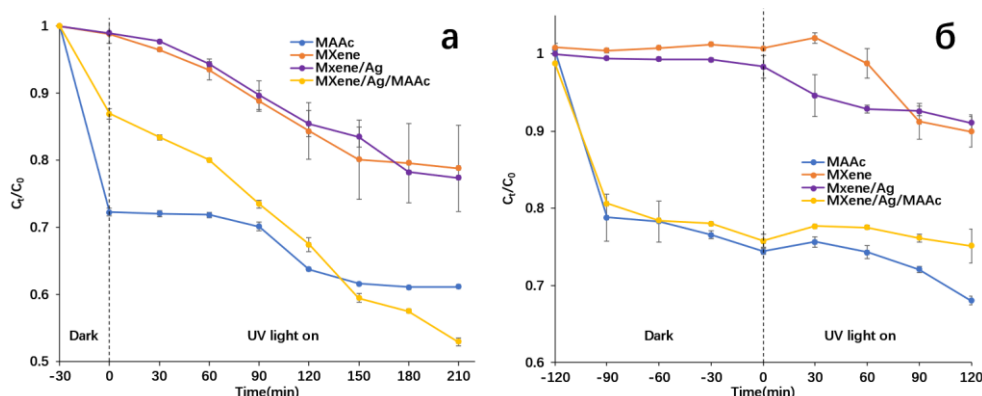


Рисунок 4. Эффективность фотокаталитического удаления в зависимости от времени для различных образцов: время воздействия УФ-излучения (а) 3,5 часа и (б) 2 часа;

### 2.2.2 Синергия адсорбции и фотокатализа для удаления МС

Исследование фотокаталитического разложения МС (30 мг/л, pH=8) было проведено при воздействии ультрафиолетового облучения (500 нм, 660 Вт) с временем облучения 2 и 3,5 ч, при этом предварительно проводилась адсорбция 2 ч и 30 мин соответственно (рисунок 4). Кинетика фотокаталитической деградации была исследована с помощью модели первого порядка, согласно формуле (4):

$$-\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = k_p t \quad (4)$$

где, как и в случае с адсорбцией  $c_0$  и  $c_t$  (мг/л) это концентрации в начальный и в определенные моменты времени  $t$ , а  $k_p$  является константа скорости реакции. В случае, когда облучение длилось 3,5 ч, а адсорбция 30 минут, наблюдаемые значения констант реакции для образцов MXene, MXene/Ag, MXene/Ag/MAAc составили 0,0014, 0,0014 и 0,0025 мин<sup>-1</sup> соответственно. Композит MXene/Ag/MAAc показал максимальное общее удаление МС, которое достигло значения 651 мг/г за счет синергического эффекта адсорбции и фотокаталитического разложения (рисунок 4, а). Заметного улучшения удаления МС не наблюдалось в случае, когда время адсорбции (в темноте) и фотодегградация МС длились по 2 ч (рисунок

4, 6). При этом в обоих случаях динамика удаления МС имеет схожий характер.

Влияние МХе<sub>ne</sub> на процессы адсорбции и фотокаталитического разложения МС можно объяснить следующим образом: во-первых, наличие многочисленных функциональных групп приводит к ионно-электрическому взаимодействию и, следовательно, к лучшей адсорбционной способности; во-вторых, МХе<sub>ne</sub> имеет отличную электрическую проводимость, что возможно способствует разделению фотоиндуцированных зарядов, снижая количество их рекомбинаций и тем самым увеличивая фотокаталитическую активность [28]. С этой точки зрения, очевидным является факт влияния структуры МХе<sub>ne</sub>, так как проводимость для однослойных структур в десятки раз выше в сравнении с многослойной структурой [29], что подтверждается и полученными экспериментальными данными. С другой стороны, включение наночастиц Ag улучшает способность поглощения света, который возбуждает поверхностные электроны наночастиц Ag за счет эффекта поверхностного плазмонного резонанса, которые также участвуют в разложении МС благодаря захвату этих электронов молекулами O<sub>2</sub> с образованием анион-радикалов или путем окисления гидроксильных групп. Таким образом синергетический эффект удаления МС из водного раствора с применением композита МХе<sub>ne</sub>/Ag/МААс осуществлен за счет сложных механизмов адсорбции и фотокаталитического разложения [30–32]. Важно отметить, что для более глубокого понимания всех предложенных механизмов и определении роли каждого по сравнению с другими, возможно необходимы исследования влияния длины волны облучения, загрузки частиц переходного металла и удаление других типов органических красителей.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении мы сообщаем о пористой композитной структуре на основе трехмерного криогеля, МХе<sub>ne</sub> и наночастиц благородного металла, обладающей высокой адсорбционной и фотокаталитической активностью по отношению к удалению МС. В итоге, полученный композит МХе<sub>ne</sub>/Ag/МААс продемонстрировал высокий синергетический эффект адсорбции-фотокатализа органического красителя МС в заданных условиях. Преимуществом такого композита является подход к контролируемому синтезу, а также комбинированная природа криогелей, МХе<sub>ne</sub> и наночастиц Ag, которая способствует эффективному удалению МС. Кроме того, мы продемонстрировали, что МХе<sub>ne</sub> благоприятно влияет как на процесс адсорбции, так и на процесс фотокаталитического разложения за счет наличия многочисленных функциональных групп, за счет которых увеличивается адсорбционная способность материала. При этом МХе<sub>ne</sub> имеет отличную электрическую проводимость, что способствует разделению фотоиндуцированных зарядов, снижая количество их рекомбина-

ций и тем самым увеличивая фотокаталитическую активность. С другой стороны, включение наночастиц Ag улучшает способность поглощения света, который возбуждает поверхностные электроны наночастиц Ag за счет эффекта поверхностного плазмонного резонанса, которые также участвуют в разложении МС благодаря захвату этих электронов молекулами O<sub>2</sub> с образованием анион-радикалов или путем окисления гидроксильных групп. Более того, простота метода получения композита и отсутствие необходимости использования дорогостоящего оборудования делает композиты МХе<sub>ne</sub>/Ag/МААс привлекательными для других областей исследований.

#### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках проекта AP09259907.

#### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Briffa J., Sinagra E., and Blundell R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans // *Heliyon*, Vol. 6, No. 9, P. e04691, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>.
2. Xie H. [et al.] Recent advances in the fabrication of 2D metal oxides // *iScience*, Vol. 25, No. 1, P. 103598, Jan. 2022, <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103598>.
3. Aiman N., Gulnaz S., and Alena M. The characteristics of pollution in the big industrial cities of Kazakhstan by the example of Almaty // *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, Vol. 16, No. 1, PP. 81–88, 2018, <https://doi.org/10.1007/s40201-018-0299-1>.
4. Chang C. [et al.] Recent Progress on Two-Dimensional Materials // *Acta Phys. Chim. Sin.*, Vol. 37, P. 2108017, Nov. 2021, <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202108017>.
5. Das P. and Wu Z.-S. {MXene} for energy storage: present status and future perspectives // *J. Phys. Energy*, Vol. 2, No. 3, P. 32004, 2020, <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab9b1d>.
6. Huang J., Li Z., Mao Y., and Li Z. Progress and biomedical applications of MXenes // *Nano Sel.*, Vol. 2, No. 8, PP. 1480–1508, Aug. 2021, <https://doi.org/10.1002/NANO.202000309>.
7. Uzun S. [et al.] Highly conductive and scalable Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>-coated fabrics for efficient electromagnetic interference shielding // *Carbon N. Y.*, Vol. 174, PP. 382–389, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.021>.
8. Li N. [et al.] MXenes: An Emerging Platform for Wearable Electronics and Looking Beyond // *Matter*, Vol. 4, No. 2, PP. 377–407, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.10.024>.
9. Zhang C., Cui L., Abdolhosseinzadeh S., and Heier J. Two-dimensional MXenes for lithium-sulfur batteries // *InfoMat*, Vol. 2, No. 4, PP. 613–638, 2020, <https://doi.org/10.1002/inf2.12080>.
10. Yuan M., Zhou M., and Fu H., Synergistic microstructure of sandwich-like NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@MXene nanocomposites for enhancement of microwave absorption in the whole Ku-band // *Compos. Part B Eng.*, Vol. 224, P. 109178, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109178>.



11. Zhang P. [et al.] Cross-linking to prepare composite graphene oxide-framework membranes with high-flux for dyes and heavy metal ions removal // *Chem. Eng. J.*, Vol. 322, PP. 657–666, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.068>.
12. Han R. and Wu P. High-performance graphene oxide nanofiltration membrane with continuous nanochannels prepared by the in-situ oxidation of MXene // *J. Mater. Chem. A*, Vol. 7, No. 11, PP. 6475–6481, Mar. 2019, <https://doi.org/10.1039/C9TA00137A>.
13. Ma J. [et al.] Comparative Study of Graphene Hydrogels and Aerogels Reveals the Important Role of Buried Water in Pollutant Adsorption // *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 51, No. 21, PP. 12283–12292, Nov. 2017, [https://doi.org/10.1021/ACS.EST.7B02227/SUPPL\\_FILE/ES7B02227\\_SI\\_01.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.EST.7B02227/SUPPL_FILE/ES7B02227_SI_01.PDF).
14. Zhang Y. Z. [et al.] MXene hydrogels: Fundamentals and applications // *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 49, No. 20, PP. 7229–7251, 2020, <https://doi.org/10.1039/d0cs00022a>.
15. Türkmen D., Bakhshpour M., Akgönüllü S., Aşır S., and Denizli A. Heavy Metal Ions Removal From Wastewater Using Cryogels: A Review // *Front. Sustain.*, Vol. 0, P. 7, Mar. 2022, <https://doi.org/10.3389/FRSUS.2022.765592>.
16. Hao L., Zhang H., Wu X., Zhang J., Wang J., and Li Y. Novel thin-film nanocomposite membranes filled with multi-functional Ti3C2Tx nanosheets for task-specific solvent transport // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, Vol. 100, PP. 139–149, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.05.003>.
17. Zhang G., Song A., Duan Y., and Zheng S. Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/zeolite composite for abatement of pollutants // *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 255, PP. 61–68, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.028>.
18. Shahzad A. [et al.] MXsorption of mercury: Exceptional reductive behavior of titanium carbide/carbonitride MXenes // *Environ. Res.*, Vol. 205, P. 112532, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112532>.
19. Dele-Afolabi T. [et al.] Processing Techniques and Application Areas of MXene-Reinforced Nanocomposites // in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2021.
20. Peng Y.-H., Kashale A. A., Lai Y., Hsu F.-C., and Chen I.-W. P. Exfoliation of 2D materials by saponin in water: Aerogel adsorption / photodegradation organic dye // *Chemosphere*, Vol. 274, P. 129795, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129795>.
21. Ferrara C., Gentile A., Marchionna S., and Ruffo R. Ti3C2Tx MXene compounds for electrochemical energy storage // *Curr. Opin. Electrochem.*, Vol. 29, P. 100764, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100764>.
22. Izzo F., Germinario C., Grifa C., Langella A., and Mercurio M. External reflectance FTIR dataset (4000–400 cm<sup>-1</sup>) for the identification of relevant mineralogical phases forming Cultural Heritage materials // *Infrared Phys. Technol.*, Vol. 106, P. 103266, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103266>.
23. Lim G. P., Soon C. F., Morsin M., Ahmad M. K., Nayan N., and Tee K. S. Synthesis, characterization and antifungal property of Ti3C2Tx MXene nanosheets // *Ceram. Int.*, Vol. 46, No. 12, PP. 20306–20312, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.118>.
24. Yüksel B., Şen N., Ögünç G. I., and Erdoğan A. Elemental profiling of toxic and modern primers using ICP-MS, SEM-EDS, and XPS: an application in firearm discharge residue investigation // *Aust. J. Forensic Sci.*, PP. 1–18, Feb. 2022, <https://doi.org/10.1080/00450618.2022.2043436>.
25. Determination of Secondary Structure in Proteins by FTIR Spectroscopy. – JenaLib. – [http://jenalib.leibniz-fli.de/ImgLibDoc/ftir/IMAGE\\_FTIR.html](http://jenalib.leibniz-fli.de/ImgLibDoc/ftir/IMAGE_FTIR.html) (accessed Aug. 28, 2022).
26. El-Sakhawy M., Kamel S., Salama A., and Sarhan H.-A. Preparation and infrared study of cellulose based amphiphilic materials // *Jan.* 2018.
27. The Change of Concentration with Time (Integrated Rate Laws) – Chemistry LibreTexts. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/Map%3A\\_Chemistry\\_-\\_The\\_Central\\_Science\\_\(Brown\\_et\\_al.\)/14%3A\\_Chemical\\_Kinetics/14.04%3A\\_The\\_Change\\_of\\_Concentration\\_with\\_Time\\_\(Integrated\\_Rate\\_Laws\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_Chemistry_-_The_Central_Science_(Brown_et_al.)/14%3A_Chemical_Kinetics/14.04%3A_The_Change_of_Concentration_with_Time_(Integrated_Rate_Laws)) (accessed Aug. 28, 2022).
28. Ren J. [et al.] Enhanced adsorption performance of alginate/MXene/CoFe2O4 for antibiotic and heavy metal under rotating magnetic field // *Chemosphere*, Vol. 284, P. 131284, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131284>.
29. Zeng X., Wang Y., He X., Liu C., Wang X., and Wang X. Enhanced removal of Cr(VI) by reductive sorption with surface-modified Ti3C2Tx MXene nanocomposites // *J. Environ. Chem. Eng.*, Vol. 9, No. 5, P. 106203, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106203>.
30. Singha D., Sahu D. K., and Sahu K. Coupling of Molecular Transition with the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles inside the Restricted Environment of Reverse Micelles // *ACS omega*, Vol. 2, No. 9, PP. 5494–5503, Sep. 2017, <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00902>.
31. Al-Shehri A. S., Zaheer Z., Alsudairi A. M., Kosa S. A. Photo-oxidative Decolorization of Brilliant Blue with AgNPs as an Activator in the Presence of K2S2O8 and NaBH4 // *ACS Omega*, Vol. 6, No. 41, PP. 27510–27526, Oct. 2021, <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04501>.
32. Lee S. H., Jo J. S., Park J. H., Lee S. W., and Jang J. W. A hot-electron-triggered catalytic oxidation reaction of plasmonic silver nanoparticles evidenced by surface potential mapping // *J. Mater. Chem. A*, Vol. 6, No. 42, PP. 20939–20946, Oct. 2018, <https://doi.org/10.1039/C8TA07179A>.

**СУДАН МЕТИЛЕН КӨГІН (МБ) АЛУҒА АРНАЛҒАН КЕУЕКТІ ҮШ ӨЛШЕМДІ КРИОГЕЛЬ,  
МКСЕН ЖӘНЕ КҮМІС НАНОБӨЛШЕКТЕРІНЕ НЕГІЗДЕЛГЕН КОМПОЗИТ**

А. Нұршәріп<sup>1)</sup>, Г.К. Мегбену<sup>3)</sup>, Ә. Сатаева<sup>1)</sup>, Ш. Дауылбаев<sup>1,2)</sup>, Ә. Бәйменов<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Астана Ұлттық зертханасы, Назарбаев Университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

<sup>2)</sup> Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

<sup>3)</sup> Инженерлік және цифрлық ғылымдар мектебі, Назарбаев Университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Бұл зерттеуде біз кеуекті 3D криогельге және Ti3C2Tx Mxene нанопарақтарына, сондай-ақ өздігінен құрастыру арқылы алынған және метилен көгін (МБ) жоюға қолданылған Ag нанобөлшектеріне (MXene/Ag/Cryogel) негізделген жаңа композиция туралы хабарлаймыз.) адсорбция және фотокаталитикалық деградация синергизмімен. Алынған композиттердің МК-ны жоюға қатысты синергиялық әсері криогельдің тамаша адсорбциялық қабілетімен және MXene/Ag фотокаталитикалық белсенділігімен байланысты. Орындалған зерттеулер MXenes көптеген функционалдық топтардың болуына байланысты адсорбция процесін ғана емес, сонымен қатар жоғары электр өткізгіштігінің арқасында СМ фотокаталитикалық ыдырауын жақсартатынын көрсетті. Сонымен қатар, Ag NP қосылуы беттік плазмонды резонанс әсері арқылы Ag NP беттік электрондарын қоздыратын жарықты сіңіру қабілетін жақсартады. Жалпы алғанда, алынған нәтижелер адсорбциялық-фотокатализдің синергиялық әсері органикалық ластаушы заттарды жоюдың тиімді әдісі екенін көрсетеді.

**Түйін сөздер:** криогель, MXene, күміс нанобөлшектері, адсорбция, фотокатализ, органикалық бояу.

**COMPOSITE BASED ON POROUS THREE-DIMENSIONAL CRYOGEL, MXENE AND SILVER  
NANOPARTICLES FOR REMOVING METHYLENE BLUE (MB) FROM WATER**

A. Nursharip<sup>1)</sup>, H.K. Megbenu<sup>3)</sup>, A. Sataeva<sup>1)</sup>, Ch. Daulbaev<sup>1,2)</sup>, A. Baimenov<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Astana National Laboratory, Nazarbayev University, Nur-Sultan, Kazakhstan

<sup>2)</sup> Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

<sup>3)</sup> School of Engineering and Digital Sciences, Nazarbayev University, Nur-Sultan, Kazakhstan

In this study, we report a novel composite based on a porous 3D cryogel and Ti3C2Tx Mxene nanosheets, as well as Ag nanoparticles (MXene/Ag/Cryogel), which was obtained by self-assembly and applied to the removal of methylene blue (MB) with synergism of adsorption and photocatalytic degradation. The synergistic effect for the resulting composites with respect to MC removal is associated with the excellent adsorption capacity of the cryogel and the photocatalytic activity of MXene/Ag. The studies performed have shown that MXenes improve not only the adsorption process due to the presence of numerous functional groups, but also the photocatalytic decomposition of SM due to their high electrical conductivity. In addition, the incorporation of Ag NP improves the ability to absorb light that excites the surface electrons of Ag NP through the effect of surface plasmon resonance. In general, the results obtained indicate that the synergistic effect of adsorption-photocatalysis is an effective way to remove organic pollutants.

**Keywords:** cryogel, MXene, silver nanoparticles, adsorption, photocatalysis, organic dye.