

# بهبود پارامترهای سنتز نانو ذره دو بعدی مکسین $Ti_3C_2T_x$ با استفاده از تلفیق آسیاب مکانیکی و شیمیایی

فائزه ذبیحی، سید ایمان حسینی\*

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

ماشالله رضا کاظمی

دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، ماده با ساختار فاز مکسین به نام  $Ti_3C_2T_x$  از پیش ماده  $Ti_3AlC_2$ ، با استفاده از اسید هیدروفلوئوریک (HF) ۴۰٪ تولید شد. فاز مکس با ترکیب  $Ti_3AlC_2$  از روش مکانیکی و سپس قرارگیری در کوره با دمای بالا سنتز شد. به این منظور از مواد اولیه تیتانیوم کاربید (TiC)، تیتانیوم (Ti) و آلومینیوم (Al) با نسبت اتمی ۱:۱:۲ به دلیل ظرفیت حرارتی کم جهت افزایش خلوص  $Ti_3AlC_2$  استفاده شد. پارامتر ساعات متفاوت مرحله آسیاب کاری مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی تأثیر مدت زمان آسیاب سیاره‌ای گلوله‌ای بر سنتز ماده  $Ti_3AlC_2$  و سپس سنتز مکسین  $Ti_3C_2T_x$  از تست‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف سنجی رامان و پراش پرتوی ایکس (XRD) استفاده شد. نتایج نشان داد که تغییر زمان آسیاب، تأثیر بسزایی بر کیفیت سنتز نمونه‌ی مکس  $Ti_3AlC_2$  دارد و با افزایش این مدت زمان تا ۹ ساعت اندازه ذره‌ها به کمتر از ۳۸ میکرومتر رسیده و در طیف پراش پرتو ایکس تمامی قله‌های نمونه، مطابق الگوی استاندارد آن تشکیل شد و قله‌ی (۰۰۲) که در این سنتز بسیار حائز اهمیت است و در زاویه  $14/9^\circ$  ( $\theta$ ) درجه قرار دارد، در طیف دیده شد که نمایانگر سنتز بهینه نمونه  $Ti_3AlC_2$  است و همچنین نتایج تست‌های ساختاری و ریخت شناسی گویای آن است که مکسین  $Ti_3C_2T_x$  نیز به صورت کامل لایه‌ای تولید شده است و در اثر اچینگ فاصله‌ی بین لایه‌ای از  $0/968$  به  $1/019$  نانومتر افزایش یافت. می‌توان ادعا کرد که با توجه به تغییر  $\theta = 9/14^\circ$  برای فاز  $Ti_3AlC_2$  به  $\theta = 7/67^\circ$  برای فاز  $Ti_3C_2T_x$ ، مکسین با خلوص خوبی سنتز شده است.

**کلیدواژه‌ها:** مکس،  $Ti_3AlC_2$ ، مکسین،  $Ti_3C_2T_x$ ، آسیاب سیاره‌ای گلوله‌ای، روش سنتز مکانیکی - شیمیایی.

**KEYWORDS:** MAX,  $Ti_3AlC_2$ , MXene,  $Ti_3C_2T_x$ , planetary ball milling, Mechano-chemical synthesis method.

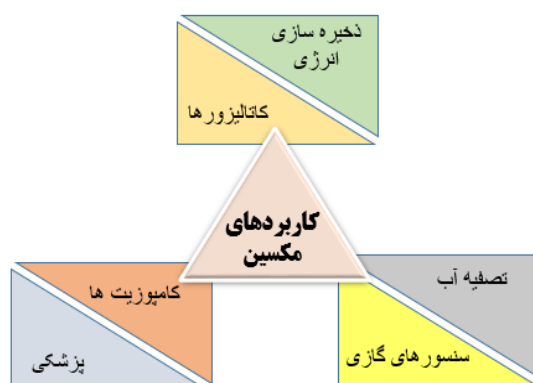
## مقدمه

ویژگی‌های یگانه آن‌ها مانند استفاده به عنوان الکترود در باتری‌های قابل شارژ، هستند [۱، ۲]. امروزه، ده‌ها ماده جدید دو بعدی از جمله

از زمان کشف گرافن تک لایه در سال ۲۰۰۴ میلادی، پژوهشگران در حال بررسی کاربردهای بالقوه و مزایای نانومواد دو بعدی، به دلیل

\*E-mail: imanhosseini@shahroodut.ac.ir

\* عهده‌دار مکاتبات



شکل ۱: برخی از کاربردهای مکسین

رشد می‌باشد [۵]. مکسین‌ها به دلیل ترکیب منحصر به فردی که دارند ویژگی‌هایی از هر دو گروه سرامیک‌ها و فلزات مانند مقاومت بالا در برابر شکستگی و شوک حرارتی، رسانایی حرارتی و الکتریکی بالا و غیره را دارا می‌باشند. مکسین‌ها، به عنوان مواد لایه‌ای رسانا با گروه عاملی سطح قابل تنظیم [۱۰] در برنامه‌های ذخیره سازی انرژی [۹] (باتری‌های لیتیوم یونی، ابرخازن‌ها و غیره)، کامپوزیت‌ها [۱۱]، کاتالیزورها [۱۲]، تصفیه و نمک زدایی آب [۱۳]، سنسورهای گازی [۱۴] و بسیاری از برنامه‌های دیگر کاربرد دارند [۵] که در شکل ۱ به اختصار آورده شده است.

شیوه‌های گوناگونی مانند فشار ایزوستاتیک گرم<sup>۳</sup> (HIP)، سنتز با دمای بالا با تکثیر خود<sup>۴</sup> (SHS)، سنتز احتراق<sup>۵</sup> (CS)، فشار در دمای بالا<sup>۶</sup> (HP)، جرقه زنی پلاسما<sup>۷</sup> (SPS) و روش مکانیکی-شیمیایی برای سنتز  $Ti_3AlC_2$  وجود دارد. روش مکانیکی-شیمیایی به کمک آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای پرنانرژی مواد واکنش دهنده برای تشکیل فاز فراورده انجام می‌شود [۱۵]. از این روش به منظور ساده سازی، هزینه کم و صنعتی سازی سنتز  $Ti_3AlC_2$  استفاده می‌شود. واکنش‌های مکانیکی-شیمیایی به دو دسته تقسیم می‌شوند: الف) در این دسته از واکنش‌ها، فرایند در طی فعال سازی مکانیکی رخ می‌دهد و آنتالپی واکنش در آن‌ها بسیار منفی است. ب) در این دسته، واکنش در طی عملیات حرارتی بعد از فرایند مکانیکی، اتفاق می‌افتد و آنتالپی واکنش در آن‌ها متوسط است. هرگاه واکنش به شدت گرمازا باشد، به طور ناگهانی و پس از گذشت مدت زمان مشخصی از آسیاب سیاره‌ای رخ می‌دهد و سپس به صورت خودکار ادامه می‌یابد. در این

بور نیتريد شش ضلعی، اکسیدهای فلزی و هیدروکسیدها و غیره شناخته شده است [۳]. مکسین‌ها<sup>۱</sup> گروه تازه‌ای از نانو مواد با ساختار لایه‌ای هستند که به تازگی به دنیای مواد دوبعدی افزوده شده‌اند. این دسته از مواد برای نخستین بار توسط گروهی از محققان دانشگاه درکسل آمریکا در سال ۲۰۱۱ کشف و معرفی شدند. مکسین‌ها با فرایند اچینگ شیمیایی از پیش ماده مکس<sup>۲</sup> (خانواده‌ای از نیتريد‌ها و کاربیدهای فلزهای واسطه با فرمول شیمیایی  $M_{n+1}AX_n$ ) به دست می‌آیند (شکل ۲). در فرمول شیمیایی مکس‌ها، M بیانگر یک فلز واسطه (مانند Sc, Ti, Zr, HF, V, Nb, Ta, Cr, Mo) و A یک عنصر از (بیشتر گروه‌های ۱۳ و ۱۴) جدول تناوبی و X کربن یا نیتروژن است. طی فرایند اچینگ، فرمول شیمیایی مکسین به صورت  $M_{n+1}X_nT_x$  خواهد شد که عنصر A جای خود را به گروه عاملی سطحی همچون -OH، -O و -F که با نماد T نمایش داده شده است، می‌دهد [۴]. n نیز می‌تواند عددهای ۱، ۲ و ۳ را اختیار کند، به دلیل تغییر n از ۱ تا ۳، ورقه‌های مکسین به ترتیب از ۳، ۵ یا ۷ لایه اتمی با فرمول شیمیایی  $M_2X$ ،  $M_3X_2$  و  $M_4X_3$  تشکیل می‌شوند [۵].

به منظور تهیه‌ی مواد دوبعدی، در فرایند اچینگ یک یا چند لایه‌ی اتمی از مواد لایه‌ای را جدا می‌کنند، که در این دسته از مواد پیوند لایه به لایه بسیار ضعیف‌تر از پیوند درون لایه‌ها است [۶]. محققان در سال ۲۰۱۷ نشان دادند که می‌توان اچینگ شیمیایی مکس را با استفاده از مخلوط اسید هیدروکلریک (HCl) با لیتیوم فلوراید (LiF) و یا با غلظت‌های گوناگونی از اسید هیدروفلوئوریک (HF) انجام داد [۷]. گروه‌های عاملی سطح که پس از مرحله اچینگ شیمیایی بر روی سطح ایجاد می‌شوند (همچون -OH، -O و -F) تا حد زیادی به روش اچینگ بستگی دارند. به عنوان مثال،  $Ti_3C_2T_x$  به دست آمده از روش اچینگ به وسیله‌ی اسید HF حاوی چهار برابر گروه عاملی -F بیش‌تر از مواردی است که توسط مخلوط HCl/LiF اچینگ می‌شوند [۸]. همچنین این گروه‌های عاملی، نقش زیادی در تعیین ویژگی‌های الکترونیکی مکسین‌ها ایفا می‌کنند. به عنوان مثال، نشان داده شده است که گروه‌های عاملی -OH و -F بر روی سطح  $Ti_3C_2$  باعث رفتار نیمه هادی با گاف نواری ۰/۰۵ و ۰/۱ الکترون ولت در آن‌ها می‌شود در حالی که  $Ti_3C_2$  بدون گروه عاملی سطح، رفتار فلزی دارد [۹]. تا به امروز ۲۰ عضو از خانواده مکسین‌ها شناسایی شده‌اند و ده‌ها عضو دیگر هم پیش بینی شده است، این خانواده به سرعت در حال

(۱) MXene

(۳) Hot isostatic pressing

(۵) Combustion synthesis

(۷) Spark plasma sintering

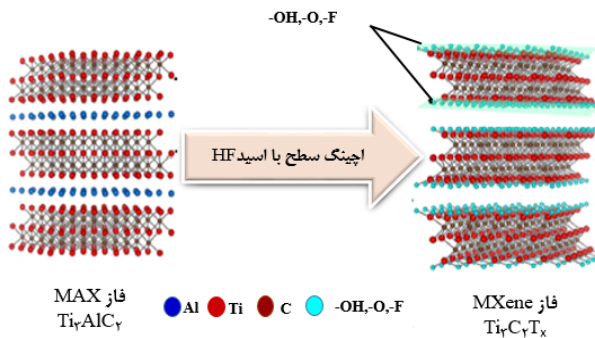
(۲) MAX

(۴) Self-propagation high-temperature synthesis

(۶) Hot pressing

جدول ۱: مواد مصرفی در سنتز فاز مکس

مواد واکنش دهنده	درصد خلوص	اندازه دانه	کشور	CAM number
Al	۹۹٪	$< 63 \mu m$	آلمان	۹۰۱۰۲۳
Ti	۹۹٪	$< 63 \mu m$	بلژیک	۹۰۴۰۰۳
TiC	۹۹٪	$< 100 \mu m$	بلژیک	۹۰۴۱۰۱



شکل ۲: شماتیکی از ماده مکس و تبدیل آن به مکسین [۲۰]

### بخش تجربی

#### مواد و روش‌ها

برای ساخت  $Ti_3AlC_2$  از عنصر پودری آلومینیوم (Al)، عنصر تیتانیوم (Ti)، تیتانیوم کاربید (TiC) و گرافیت (C) مطابق با جدول ۱ به عنوان مواد اولیه و در مرحله دوم از هیدروفلوئوریک اسید ۴۰٪ (HF) برای اچ کردن عنصر آلومینیوم (Al) از پودر  $Ti_3AlC_2$  که فرآورده سنتز مرحله اول است، استفاده شد.

#### سنتز فاز مکس $Ti_3AlC_2$

برای سنتز هر نمونه  $Ti_3AlC_2$  مخلوط پودری TiC:Ti:Al با نسبت استوکیومتری ۱:۱:۲ انتخاب شد. پس از وزن کردن، این مواد باهم مخلوط شده و در دو مدت زمان متفاوت ۳ و ۹ ساعت در آسیاب سیاره‌ای گلوله‌ای با سرعت  $52/33 \text{ rad/s}$  قرار داده شد. آسیاب مورد استفاده دارای دو کاپ از جنس پلی اتیلن به حجم  $10^{-3} \times 33 \text{ m}^3$  و گلوله‌هایی از جنس زیرکونیا با قطرهای ۵ و  $10 \text{ mm}$  با نسبت جرم پودر به گلوله ۱:۱۰ است. در این مرحله از سنتز  $Ti_3AlC_2$ ، پودرها به‌طور کامل همگن و اندازه ذره‌ها کم‌تر از  $38 \mu m$  شدند. سپس پودر همگن شده در کوره با دمای  $1470^\circ C$  به مدت ۲ ساعت در جو آرگون با شدت جریان  $50 \text{ mL/min}$  قرار گرفت و سرانجام از الک با مش ۴۰۰ عبور داده شد [۲۴-۲۱].

حالت واکنش برای شروع به مدت زمان مشخصی نیاز دارد. شاهین و همکاران<sup>۱</sup> [۱۶]، زینگ هوا و همکاران<sup>۲</sup> [۲] و جوئل و همکاران<sup>۳</sup> [۱۷] به این روش به سنتز  $Ti_3AlC_2$  پرداختند. آلومینیوم تیتانیوم کاربید ( $Ti_3AlC_2$ ) عضوی از خانواده مکسها است که ترکیبی غیرمعمول از خواص سرامیک و فلز دارد و برخلاف سرامیک‌های شکننده معمولی، انعطاف پذیری بهتری در دمای اتاق را نشان می‌دهد. همچنین، این ماده دارای سختی و مقاومت خمشی نسبتاً کمی است که کاربرد آن را به عنوان یک جز ساختاری محدود می‌کند [۱۷].

پژوهش‌های بی‌شماری در جهت بهینه سازی پارامترهایی نظیر مواد اولیه متفاوت، مدت زمان آسیاب، دمای کوره در سنتز مکس و پارامترهایی مانند غلظت اسید مورد استفاده و مدت زمان اسیدشویی در مرحله تولید مکسین انجام شده است. به طور مثال، لی و همکاران<sup>۴</sup> [۱۸]، سنتز ماده مکسین  $Ti_3C_2$  را با اچینگ شیمیایی  $Ti_3AlC_2$  توسط اسید هیدروفلوئوریک با غلظت‌های ۴۰٪ و ۴۹٪ و در دماهای  $0^\circ C$ ،  $15^\circ C$  و  $60^\circ C$  به مدت متفاوت مورد بررسی قرار دادند. آنها شرایط مناسب سنتز مکسین  $Ti_3C_2$  را اچینگ با HF ۴۹٪ در دمای  $60^\circ C$  و به مدت ۲۴ ساعت برآورد کردند.

شاهین و همکاران<sup>۵</sup> [۱۶]، سنتز فاز مکس  $Ti_3AlC_2$  با مواد اولیه با زمان‌های ۳، ۵ و ۱۰ ساعت آسیاب مورد تحقیق قرار دادند و اظهار داشته‌اند که بعد از  $33/1$  ساعت آسیاب مخلوط پودر مشتعل شده و واکنش سریع تکمیل می‌شود لذا در ۱۰ ساعت آسیاب نمونه با خلوص بالاتری سنتز شد. سنتز مکسین  $Ti_3C_2$  از روش اچینگ شیمیایی مکس  $Ti_3AlC_2$  در محلول  $HCl-NH_4F$  توسط کواشینا و همکاران<sup>۶</sup> [۱۹] مورد مطالعه قرار گرفت. در این تحقیق پارامترهای غلظت  $NH_4F$  و زمان اچینگ بررسی شدند و نتایج نشان داد غلظت  $10^{-3} \times 3 \text{ mol/m}^3$  از  $NH_4F$  و مدت زمان اچینگ ۱۶۰ ساعت، مطلوب‌ترین شرایط برای سنتز از این روش می‌باشد.

با توجه به اینکه این ماده جدید در جهان توجه زیادی را به خود جلب کرده است و سنتز آن راه‌های بیشماری دارد لذا ما در این پژوهش تلاش کرده‌ایم تا شرایطی بهینه برای سنتز مکس و مکسین ارایه دهیم. به این منظور پارامتر مدت زمان آسیاب را در سنتز مکانیکی شیمیایی  $Ti_3AlC_2$  از پودرهای تیتانیوم کاربید، آلومینیوم و مورد بررسی قرار دادیم. و سپس با حذف لایه‌ی Al به روش اچینگ شیمیایی، ماده مکسین  $Ti_3C_2Tx$  به دست آمد و تأثیر این پارامتر بر ریخت شناسی سطح و ویژگی‌های ساختاری ماده مورد بررسی قرار گرفت.

(۱) N. Shahin et al

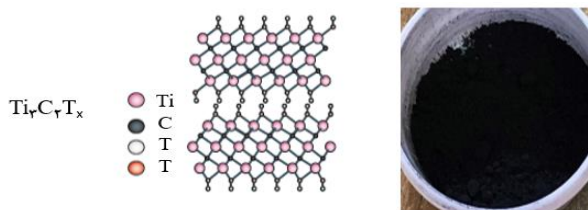
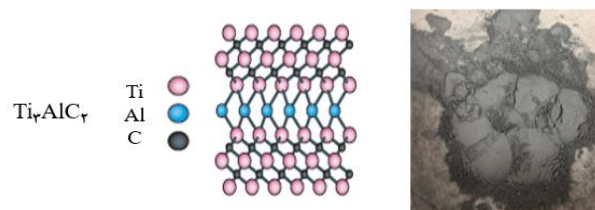
(۳) Joel E

(۵) Shahin et al.

(۲) Xinghua Su

(۴) Li et al

(۶) Kvashina et al.

شکل ۴: پودر به دست آمده از مرحله سنتز فاز مکسین  $Ti_3C_2T_x$ شکل ۳: پودر به دست آمده از مرحله سنتز فاز مکس  $Ti_3AlC_2$ 

### ارزیابی مواد

در این مطالعه، به منظور تجزیه و تحلیل فازها و بررسی خواص ساختاری از آنالیز طیف سنجی پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> (XRD) (با گسیل خط طیفی  $CuK\alpha$  (A)  $1/54.06$ ) شرکت سازنده PANalytical سال ۲۰۰۹- کشور سازنده هلند) و به منظور بررسی ریخت شناسی سطح نمونه‌ها از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۲</sup> (FESEM) (مدل Zeiss Sigma 300 HV) استفاده شد.

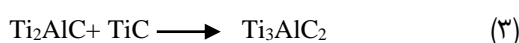
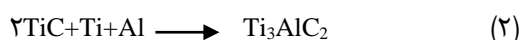
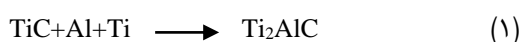
### نتیجه‌ها و بحث

#### بررسی آنالیز طیف سنجی پراش پرتو ایکس

آنالیز طیف سنجی پراش پرتو ایکس از نمونه‌های  $Ti_3AlC_2$  و  $Ti_3C_2T_x$  به منظور بررسی خواص ساختاری انجام شد. شکل ۵ این آنالیز را برای مخلوط پودر Ti، Al و TiC را در زمان‌های آسیاب گوناگون ۳ و ۹ ساعت نشان می‌دهد. پس از ۳ ساعت آسیاب ترکیب پودری، قله‌های مواد اولیه حذف شده و سه قله از ماده  $Ti_3AlC_2$  تشکیل شد. با افزایش زمان آسیاب به ۹ ساعت، همه‌ی قله‌های پراش الگوی استاندارد  $Ti_3AlC_2$ ، به ویژه قله  $9/14$  که مهم‌ترین قله در فاز  $Ti_3AlC_2$  است، پدید آمدند. زاویه‌های این قله‌ها عبارتند از  $9/14$ ،  $18/74$ ،  $33/64$ ،  $36/36$ ،  $38/62$ ،  $41/4$ ،  $48/1$ ،  $56/12$  و  $59/86$  درجه، که به ترتیب متناظر با صفحه‌های (۰۰۲)، (۰۰۴)، (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۱۰۴)، (۱۰۵)، (۱۰۷)، (۱۰۹) و (۱۱۰) است [۲۴]. این نتیجه‌ها گویای آن است که نمونه‌ی  $Ti_3AlC_2$  سنتز شده در زمان آسیاب ۹ ساعت با توجه به الگوی استاندارد آن مطابق با نتیجه دیگر پژوهش‌ها مانند ژائو و همکاران<sup>۳</sup> [۲۴]، لی و همکاران<sup>۴</sup> [۱۸]، در ساختار شش وجهی رشد پیدا کرده است.

پس از عملیات اچینگ شیمیایی، قله‌های پراش نمونه  $Ti_3AlC_2$  به ویژه قله ترجیحی (۱۰۴) وابسته به فلز آلومینیوم کاهش یافت و از سوی دیگر باعث جابه‌جایی به زاویه‌های کم‌تر و عریض شدن

با توجه به مواد اولیه‌ی مورد استفاده در این پژوهش انتظار می‌رود واکنش‌های زیر انجام شوند:



طبق معادله‌های (۱) و (۲) TiC می‌تواند با تیتانیوم و آلومینیوم واکنش دهد تا به ترتیب  $Ti_2AlC$  و  $Ti_3AlC_2$  تشکیل شوند. پس از تشکیل  $Ti_2AlC$ ، این ماده می‌تواند با TiC واکنش دهد و دوباره باعث تشکیل  $Ti_3AlC_2$  شود. همچنین حضور آلومینیوم باعث سرعت بخشیدن به واکنش‌ها می‌شود.

#### سنتز فاز مکسین $Ti_3C_2T_x$

به منظور دستیابی به مواد دوعدی، یک یا چند لایه‌ی اتمی از مواد لایه‌ای را جدا می‌کنند، که در آن پیوند لایه به لایه بسیار ضعیف‌تر از پیوند درون لایه‌ها است بنابراین در مرحله اچینگ شیمیایی لایه‌ی Al از بین می‌رود و گروه‌های عاملی روی سطح ایجاد می‌شود. برای سنتز مکسین  $Ti_3C_2T_x$ ، یک گرم از پودر  $Ti_3AlC_2$  به  $10^{-10} \times 15/3$  m<sup>3</sup> و  $10^{-10} \times 4/7$  m<sup>3</sup> آب دی‌یونیزه به آرامی (در طی ۱۵ دقیقه) اضافه شد و محلول روی دستگاه همزن مغناطیسی با سرعت  $31/4$  rad/s با دمای  $35^\circ C$  به مدت ۳ ساعت قرار داده شد. سپس محلول به طور مساوی در ۶ فالکن  $10^{-5}$  ریخته و بقیه حجم فالکن از آب دی‌یونیزه پر شد و در سانتریفیوژ با سرعت  $366/33$  rad/s و به مدت ۵ دقیقه قرار گرفت و این عمل چندین بار تکرار شد تا pH محلول به حدود ۶ و یا ۷ برسد و خاصیت اسیدی محلول به صورت کامل از بین برود. سپس پودر ته نشین شده در انتهای فالکن‌ها جمع‌آوری و در  $80^\circ C$  به مدت ۱۶ ساعت قرار داده شد. در طی این مرحله، لایه آلومینیوم حذف و گروه عاملی سطح جایگزین آن می‌شود [۲۲].

(۱) X-Ray Diffraction

(۳) Chongjun Zhao

(۴) Zhengyang Li

(۲) Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (۴)$$

$$d_{hkl} = \left[ (h^2 \frac{4}{3a^2} + k^2 + l^2) + hk \frac{2}{c^2} \right]^{-1/2} \quad (۵)$$

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (۶)$$

در این معادله‌های  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس و  $n$  عدد صحیحی است که نشانگر مرتبه قله‌ی پراش می‌باشد. همچنین (hkl) معرف اندیس‌های میلر و  $\beta$  همان  $FWHM^3$  یعنی مقدار تمام پهنا در نیمه شدت بیشینه با واحد رادیان است.

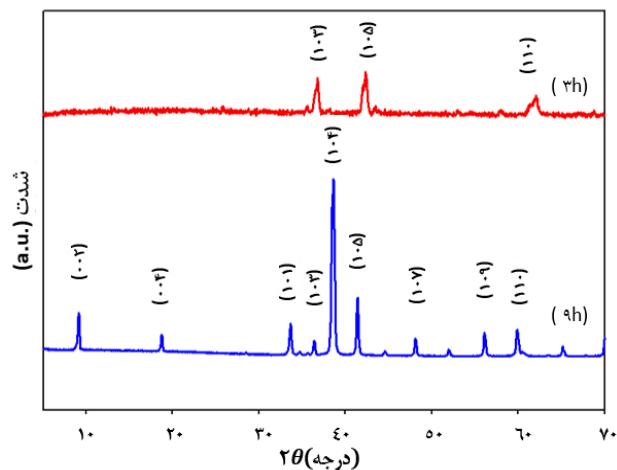
سیر تکاملی پارامتر شبکه C و فاصله‌ی صفحه‌های (فاصله بین لایه‌ای) نشان دهنده‌ی افزایش موفقیت آمیز فاصله‌ی بین لایه‌ای در ساختار مکسین  $Ti_3C_2Tx$  است که پس از حذف لایه‌ی Al در مرحله اچینگ نسبت به پیش ماده‌ی  $Ti_3AlC_2$  به دست می‌آید. همچنین با محاسبه اندازه بلورک دیده شد که پس از اچینگ شیمیایی و تشکیل فاز مکسین  $Ti_3C_2Tx$  بلوریندگی ماده کمتر می‌شود.

### بررسی طیف سنجی رامان

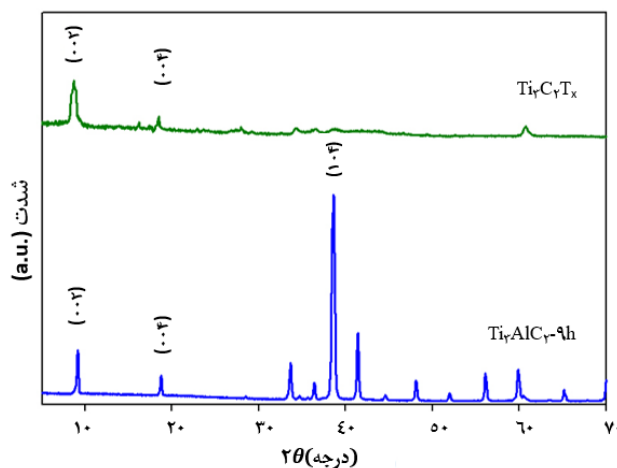
آنالیز طیف سنجی رامان از نمونه‌های  $Ti_3C_2Tx$  و  $Ti_3AlC_2$  به منظور بررسی خواص ساختاری انجام شد. شکل ۷ طیف رامان نمونه‌های مورد بررسی را در بازه ۱۰۰ تا ۲۰۰۰ ( $1/cm$ ) نشان می‌دهد. قله‌های به دست آمده در طیف رامان نمونه‌ی  $Ti_3AlC_2$ ، نشان دهنده تشکیل فازهای  $TiO_2$  و  $Ti_3AlC_2$  در این لایه‌ها است. قله واقع در  $\sim 400 (1/cm)$  نشان دهنده پیوندهای اکسیژن و تیتانیوم ( $TiO_2$ ) در فاز rutile و تأیید بر حضور اکسید در لایه‌ها می‌باشد. از طرفی قله‌های واقع در  $270$  و  $610 (1/cm)$  بیانگر مد ارتعاش  $Ti_3AlC_2$  می‌باشند [۲۸]. همچنین دیده می‌شود که قله‌های مربوط به  $Ti_3AlC_2$  پس از مرحله اچینگ به تقریب از بین می‌روند و در طیف نمونه‌ی، دو قله مهم در  $1358 (1/cm)$  و  $1597 (1/cm)$  به ترتیب برای باند D و باند G کربن و قله‌ای در  $149 (1/cm)$  مربوط به  $TiO_2$  دیده می‌شود [۲۴].

### بررسی آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از نمونه‌های مکس  $Ti_3AlC_2$  و مکسین  $Ti_3C_2Tx$  به منظور بررسی ریخت شناسی سطح‌شان انجام شد. با توجه به شکل ۸ می‌توان دریافت که نمونه‌ی  $Ti_3AlC_2$  با ساختار لایه‌ای سنتز شده است و در نمونه‌ی  $Ti_3C_2Tx$



شکل ۵: طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌ی  $Ti_3AlC_2$  سنتز شده با زمان آسیاب متفاوت



شکل ۶: طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های  $Ti_3C_2Tx$  و  $Ti_3AlC_2$

قله‌های  $(002)$  و  $(004)$  شد. قله‌ی ترجیحی  $(002)$  در نمونه‌ی  $Ti_3AlC_2$  در زاویه‌ی  $9/14$  درجه بوده و پس از اچینگ شیمیایی و تشکیل فاز  $Ti_3C_2Tx$ ، به زاویه‌ی  $8/67$  درجه انتقال یافت. این نتیجه‌ها نشان دهنده‌ی حذف موفقیت آمیز لایه‌ی Al و تشکیل فاز  $Ti_3C_2Tx$  است [۲۲] که به خوبی توسط طیف سنجی پراش پرتو ایکس در شکل ۶ نشان داده شده است.

برای بررسی دقیق‌تر ویژگی‌های ساختاری این نمونه‌ها فاصله صفحات  $(d_{hkl})$ ، ثابت شبکه (C)  $^1$  (ثابت شبکه C: فاصله بین لایه‌ای + ضخامت تک لایه  $^2$ ) و اندازه بلورکها (D) با استفاده از رابطه‌های زیر محاسبه شد که نتیجه‌ها، در جدول ۲ ارایه شده‌اند [۲۵،۲۶].

(۱) (c) lattice parameter

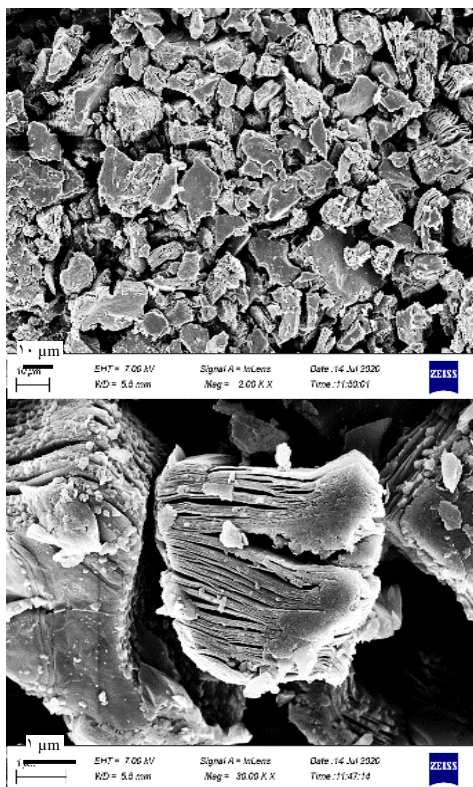
(۳) Full-Width at Half-Maximum

(۲)  $LP\ c = d\text{-spacing} + \text{thickness of 2D sheet}$



جدول شماره ۲: پارامترهای ساختاری  $Ti_3AlC_2$  و  $Ti_3C_2Tx$  به ازای قله ترجیحی (۰۰۲)

نمونه	$\theta_2(^{\circ})$		D (nm)	FWHM	$d_{(hkl)}$ (nm)	ثابت شبکه C(nm)	
	یسایی و همکاران [۳۷]	محاسبه شده				یسایی و همکاران [۳۷]	محاسبه شده
$Ti_3AlC_2$	۹/۵	۹/۱۴	۳۸/۷۱	۰/۲۱	۰/۹۶۸	۱/۸۶	۱/۹۳۷
$Ti_3C_2Tx$	۶/۶	۸/۶۷	۱۱/۵۸	۰/۶۹	۱/۰۱۹	۲/۶۶	۲/۰۳۸

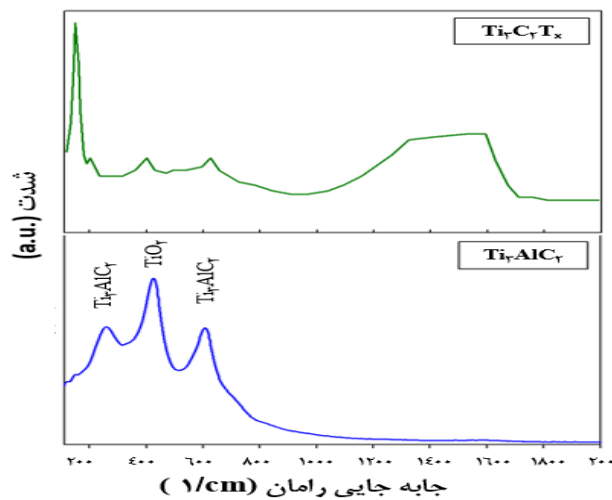


شکل ۹: تصاویرهای FESEM نمونه‌ی  $Ti_3C_2Tx$  در دو مقیاس ۱ و ۱۰ μm

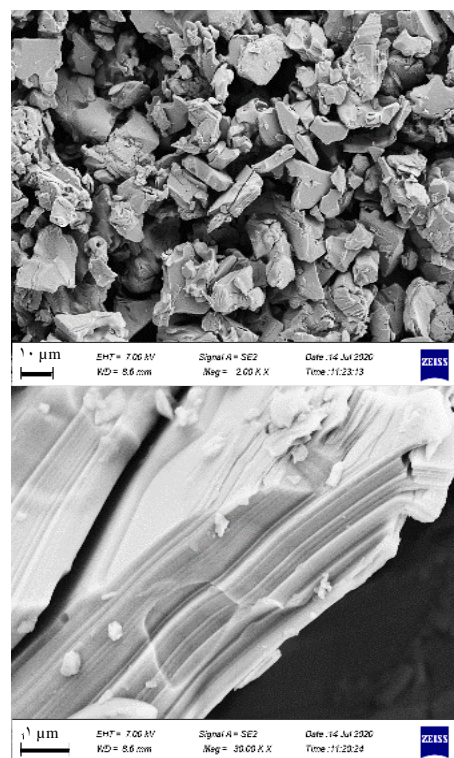
(شکل ۹)، بعد از مرحله اچینگ شیمیایی، لایه‌ی Al از پیش ماده‌ی  $Ti_3AlC_2$  حذف شد و باعث شد تا فاصله‌ی بین لایه‌ها و ساختار لایه‌ای ماده بهتر مشخص شود که این ساختار از توده‌ای مرتب از تک لایه‌های  $Ti_3C_2Tx$  تشکیل شده است [۲۹]. در شکل ۱۰ تصویر از مکسین  $Ti_3C_2Tx$  دیده می‌شود که اندازه‌ی فاصله‌ها بین توده‌های مرتب از لایه‌ها مشخص شده است. ولی شایان ذکر است که فاصله‌ها بین تک لایه‌ها که با عنوان فاصله‌ی بین لایه‌ای از آن یاد می‌شود با آنالیز TEM قابل اندازه گیری است.

### نتیجه گیری

در این پژوهش، سنتز فاز  $Ti_3AlC_2$  با ترکیب پودری  $2TiC/Al/Ti$



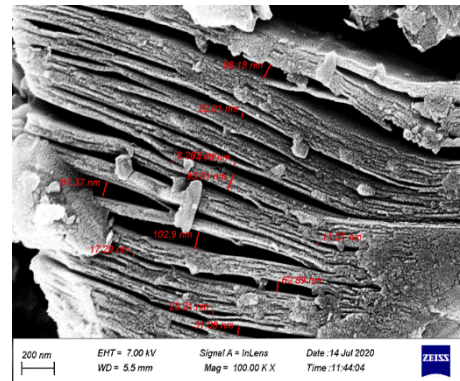
شکل ۷: طیف رامان نمونه‌های  $Ti_3AlC_2$  و  $Ti_3C_2Tx$



شکل ۸: تصاویر FESEM نمونه‌ی  $Ti_3AlC_2$  در دو مقیاس ۱ و ۱۰ μm

(۱) Yasaei et al

تشکیل ضعیف ساختار ماده بوده است و با افزایش زمان آسیاب سیاره‌ای گلوله‌ای به ۹ ساعت و قرار گیری در کوره با دمای  $1470^{\circ}C$ ، در آنالیزهای طیف سنجی پراش پرتو ایکس و طیف سنجی رامان قله‌های مربوط به ماده ظاهر شد و نمونه‌ی  $Ti_3AlC_2$  با توجه به الگوی استاندارد خود در پژوهش‌های دیگر، به خوبی سنتز و نمونه‌ی خالصی ایجاد شد و همچنین نشان داد که بعد از اچینگ شیمیایی توسط اسید HF لایه‌ی آلومینیوم با موفقیت حذف گردید و تا حدودی باعث افزایش فواصل بین لایه‌ها شده و به تشکیل  $Ti_3C_2Tx$  منجر شد. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نیز این نتیجه‌ها را تأیید کرده است و ساختار لایه‌ای از توده‌های مرتب از تک لایه‌های  $Ti_3C_2Tx$  را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰: تصویر FESEM نمونه‌ی  $Ti_3C_2Tx$  در مقیاس ۲۰۰ nm

توسط زمان‌های متفاوت آسیاب سیاره‌ای گلوله‌ای با انرژی بالا مورد بررسی قرار گرفت. پژوهش‌ها نشان داد واکنش گرمازا است و پس از مدت زمان مشخصی در آسیاب، واکنش‌ها شروع می‌شوند. از نتیجه‌ها آنالیزهای ساختاری نتیجه‌گیری شد که در مدت زمان ۳ ساعت آسیاب مواد اولیه باهم واکنش کمی داشته که نشان دهنده‌ی

تاریخ دریافت: ۱۷/۰۸/۱۳۹۹؛ تاریخ پذیرش: ۲۰/۱۱/۱۳۹۹

## مراجع

- [۱] کریمی، پویا؛ سنچولی، محمود؛ مطالعه‌ی قابلیت نانوساختارهای بر پایه‌ی گرافن به عنوان باتری‌های یون سدیم، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۸(۴): ۲۳ تا ۳۰ (۱۳۹۸).
- [2] Su X, Zhang J, Mu H, Zhao J, Wang Zh, Zhao Zh, Han Ch, Ye Z, [Effects of Etching Temperature and Ball Milling on the Preparation and Capacitance of  \$Ti\_3C\_2\$  MXene](#), *Alloys and Compounds*, **752**: 32-39 (2018).
- [3] Zhang H., [Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials](#), *ACS Nano*, **9**: 9451-9469 (2015).
- [4] Lakhe P, Prehn E M, Habib T, Lutkenhaus J L, Radovic M, Mannan M. S, Green M J., [Process Safety Analysis for  \$Ti\_3C\_2Tx\$  MXene Synthesis and Processing](#), *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **58**: 1570-1579 (2019).
- [5] Anasori B, Lukatskaya M R., Gogotsi Y, [2D Metal Carbides and Nitrides \(MXenes\) for Energy Storage](#), *Nature Reviews Materials*, **2** (2017).
- [6] Sun W, Shah S. A., Chen Y., Tan Z., Gao H., Habib T., Radovic M., Green M. J., [Electrochemical Etching of  \$Ti\_2AlC\$  to  \$Ti\_2CT\_x\$  \(MXene\) in Low-Concentration Hydrochloric Acid Solution](#), *Materials Chemistry A*, **5**: 21663-21668 (2017).

- [7] Alhabeb M, Maleski K, Anasori B, Lelyukh P, Clark L, Sin S, Gogotsi Y, [Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide \( \$Ti\_3C\_2Tx\$  MXene\)](#), *Chemistry of Materials*, **29**: 7633-7644 (2017).
- [8] Hope Michael A., Forse Alexander C., Griffith Kent J., Lukatskaya Maria R., Ghidui M., Gogotsi Y., Grey C P., [NMR Reveals the Surface Functionalisation of  \$Ti\_3C\_2\$  MXene](#), *Royal Society of Chemistry*, **18**: 5099–5102 (2016).
- [9] Ahmed B, Anjum D H., Gogotsi Y, Alshareef H N., [Atomic Layer Deposition of  \$SnO\_2\$  on MXene for Li-ion Battery Anodes](#), *Nano Energy.*, **34**: 249–256 (2017).
- [10] Verger L, Natu V., Carey M., Barsoum M.W., [MXenes: An Introduction of Their Synthesis, Select Properties, and Applications](#), *Trends in Chemistry*, **1**: 656–669 (2019).
- [11] Meng-Qiang Zh, Chang E. R, Zheng L, Maria R.L, Chuanfang Zh ,Katherine L. Van A, Michel W. Barsoum, Yury G, [Flexible MXene/Carbon Nanotube Composite Paper with High Volumetric Capacitance](#), *Advanced Materials*, **27**: 339–345 (2015).
- [12] Ran J, Gao G, Li Fa T, Ma T Y, Du A, Qiao S Zh,  [\$Ti\_3C\_2\$  MXene Co-Catalyst on Metal Sulfide Photo-Absorbers for Enhanced Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Production](#), *Nature Communications*, **8**: 1–10 (2017).
- [13] Ren Chang E., Hatzell Kelsey B., Alhabeb M., Ling Zh., Mahmoud Khaled A., Gogotsi, Yury, [Charge- and Size-Selective Ion Sieving Through  \$Ti\_3C\_2Tx\$  MXene Membranes](#), *Physical Chemistry Letters*, **6**: 4026–4031 (2015).
- [14] Chen J., Chen Ke, Tong D., Huang Y., Zhang J., Xue J., Huang Q., Chen T.,  [\$CO\_2\$  and Temperature Dual Responsive “Smart” MXene Phases](#), *The Royal Society of Chemistry.*, **51**: 314–317 (2015).
- [15] Liu H, Wang Y, Yang L, Liu R, Zeng Ch, [Synthesis and Characterization of Nanosized  \$Ti\_3AlC\_2\$  Ceramic Powder by Elemental Powders of Ti, Al and C in Molten Salt](#), *Journal of Materials Science and Technology*, **37**: 77–84 (2020).
- [16] Shahin N., Kazemi Sh, Heidarpour A., [Mechanochemical Synthesis Mechanism of  \$Ti\_3AlC\_2\$  MAX Phase from Elemental Powders of Ti, Al and C](#), *Advanced Powder Technology*, **27**: 1775–1780 (2016).
- [17] Joel E. von T, Konstantin L. Firestein, Joseph F.S. Fernando, Chao Zh., Dumindu P.. Siriwardena, Courtney-Elyce M. Lewis, Dmitri V. Golberg, [The Effect of  \$Ti\_3AlC\_2\$  MAX Phase Synthetic History on the Structure and Electrochemical Properties of Resultant  \$Ti\_3C\_2\$  MXenes](#), *Materials & Design*, 108947 (2020).
- [18] Li Zhengyang, W.L., Sun D., Zhang Y., Liu B., Hu Q., Zhou A., [Synthesis and Thermal Stability of Two-Dimensional Carbide MXene  \$Ti\_3C\_2\$](#) , *Materials Science and Engineering B.* **191**: 33–40 (2015).



- [19] Kvashina T.S., Uvarov N.F., Korchagin M.A., Krutskiy Yu L., Ukhina A.V., [Synthesis of MXene  \$Ti\_3C\_2\$  by Selective Etching of MAX-Phase  \$Ti\_3AlC\_2\$](#) , *Materials Today: Proceedings.*, **31**: 592–594 (2020).
- [20] Kumar S, Lei Y, Alshareef Niman H., Quevedo-Lopez M.A., Salama Khaled N., [Biofunctionalized Two-Dimensional  \$Ti\_3C\_2\$  MXenes for Ultrasensitive Detection of Cancer Biomarker](#), *Biosensors and Bioelectronics*, **121**: 243–249 (2018).
- [21] Shuck Christopher E., Han M., Maleski K., Hantanasirisakul K., Kim S.J., Choi J., Reil William E.B., Gogotsi Y, [Effect of  \$Ti\_3AlC\_2\$  MAX Phase on Structure and Properties of Resultant  \$Ti\_3C\_2Tx\$  MXene](#), *ACS Applied Nano Materials*, **2**: 3368–3376 (2019).
- [22] Lian P., Dong Y., Wu Zhong Sh., Zheng Sh., Wang S., Sun Ch., Qin J., Shi X., Bao X., [Alkalized  \$Ti\_3C\_2\$  MXene Nanoribbons with Expanded Interlayer Spacing for High-Capacity Sodium and Potassium Ion Batteries](#), *Nano Energy.*, **40**: 1–8 (2017).
- [23] Wang Y., Wang J., Han G., Du Ch., Deng Q., Gao Y., Yin G., Song Y., [Pt Decorated  \$Ti\_3C\_2\$  MXene for Enhanced Methanol Oxidation Reaction](#), *Ceramics International.*, **45**: 2411–2417 (2019).
- [24] Zhao Ch., Wang Q., Zhang H., Passerini S., Qian X., [Two-Dimensional Titanium Carbide/RGO Composite for High-Performance Supercapacitors](#), *ACS Applied Materials and Interfaces.*, **8**: 15661–15667 (2016).
- [25] Paul R., Gayen R. N., Biswas S., Bhat S. Venkataprasad, Bhunia R., [Enhanced UV Detection by Transparent Graphene Oxide/ZnO Composite Thin Films](#), *RSC Advances.*, **6**: 61661–61672 (2016).
- [26] Ismai, M.A., Taha K.K., Modwi A., Khezami L., [ZnO Nanoparticles: Surface and X-Ray Profile Analysis](#), *Ovonic Research*, **14**: 381–393 (2018).
- [27] Yasaei P., Hemmat Z., Foss Cameron J., Li Shixuan J., Hong L, Behranginia A, Majidi L, Klie Robert F., Barsoum Michel W., Aksamija Z, Salehi-Khojin A, [Enhanced Thermal Boundary Conductance in Few-Layer  \$Ti\_3C\_2\$  MXene with Encapsulation](#), *Advanced Materials.*, **30**: 10–20 (2018).
- [28] Yu H, Suo X, Gong Y, Zhu Y, Zhou J, Li H, Eklund P, Huang Q,  [\$Ti\_3AlC\_2\$  Coatings Deposited by Liquid Plasma Spraying](#), *Surface and Coatings Technology*. **299**: 123–128 (2016).
- [29] Yali Y., Dainan Z., Quanjun X., [Plasma-Modified  \$Ti\_3C\_2Tx\$ /CdS Hybrids with Oxygen-Containing Groups for High-Efficiency Photocatalytic Hydrogen Production](#), *Nanoscale*. **3**: 10715–10722 (2019).