

بررسی اثر روش فرآوری بر خواص ساختاری و نورتابی ماده دوبعدی $Ti_3C_2T_x$: مقایسه روش‌های HF مستقیم و درجا

خشایار بیرامی^۱، مرجان رجبی^۲

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی مواد پیشرفته، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران
^۲ دانشیار، پژوهشکده مواد پیشرفته و فناوری‌های نوین، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران



نویسنده اول:

آقای خشایار بیرامی

نویسنده مسئول:

دکتر مرجان رجبی

سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی

ایران

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۵۹ تا ۶۷

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱

شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۳۰۹۷

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳/۰۷/۲۸

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۳/۱۰/۲۷

DOR: 20.1001.1.17353351.1403.20.2.3.7

چکیده: در این مقاله میزان تأثیر دو روش حکاکی شیمیایی HF مستقیم و درجا بر ترکیب شیمیایی، خواص ساختاری و نورتابی مکسین $Ti_3C_2T_x$ بررسی و مقایسه شده است. نتایج حاصل از بررسی ریزساختار نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) بیانگر ریخت‌شناسی آکاردئونی به همراه ترک‌های سطحی مکسین $Ti_3C_2T_x$ فرآوری‌شده به روش HF مستقیم و ریخت‌شناسی چنددار به همراه سطوح صاف و فاقد ترک نمونه فرآوری‌شده به روش HF درجا است. نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) بیانگر زدایش کارآمدتر اتم‌های آلومینیم از فاز مکس اولیه Ti_3AlC_2 طی فرایند حکاکی HF درجا و افزایش فواصل d ساختار شبکه بواسطه نفوذ یون‌های Li^+ بین لایه‌های $Ti_3C_2T_x$ است. آنالیز عنصری نیز بیانگر زدایش موفق اتم‌های Al در هر دو روش و ایجاد پایانه‌های سطحی حاوی F^- ، Cl^- و O^- می‌باشد. سطح ویژه به‌وسیله آنالیز BET برای مکسین‌های فرآوری‌شده به روش‌های حکاکی HF مستقیم و درجا به ترتیب معادل $(4/4489 \text{ g/m}^2)$ و $(4/6964 \text{ g/m}^2)$ اندازه‌گیری شده است. اگرچه براساس ساختار نوار الکترونی مکسین $Ti_3C_2T_x$ ماده فلزی است که خاصیت نورتابی ندارد، اما بررسی خواص نورتابی در دمای اتاق گسیل‌هایی در طول موج‌های تقریبی ۳۷۶، ۴۳۰ و ۵۹۰ نانومتر را نشان می‌دهد که به انرژی برانگیختگی بستگی دارند. مقایسه طیف‌های نورتابی حاصل از برانگیختگی با دو طول موج ۲۷۵ و ۳۷۵ نانومتر در دمای اتاق، وجود مقادیر متفاوتی از نقائص TiO_x را بر روی سطح مکسین‌های فرآوری‌شده به دو روش را نشان می‌دهد. کلمات کلیدی: $Ti_3C_2T_x$ ، Ti_3AlC_2 ، فرایند حکاکی HF مستقیم، فرایند حکاکی HF درجا، نورتابی.

۱- مقدمه

کربید تیتانیوم (Ti_3C_2) نخستین ماده از مجموعه مواد دوبعدی شامل کربیدها، نیتريدها و یا کربونیتريد‌های فلزات واسطه است که با نام عمومی مکسین^۱ و فرمول شیمیایی $M_{n+1}X_nT_x$ (M معرف فلزات واسطه (مانند Ti, Ta, Nb, Mo)، X معرف کربن و نیتروژن، T_x مربوط به گروه‌های سطحی (مانند Cl, F, OH, O) و n مقداری بین ۱ تا ۴) شناخته شده‌اند [۱-۴]. مکسین چندلایه $Ti_3C_2T_x$ با حذف اتم‌های آلومینیم از ساختار لایه‌ای هگزاگونال موسوم به فاز مکس^۲ Ti_3AlC_2 به روش حکاکی شیمیایی^۳ با محلول اسید هیدروفلوئوریک (HF)، مخلوط HCl/LiF، NaOH، NH_4HF_2 ، اسید لوئیس، نمک‌های مذاب، الکترولیت‌های غنی از فلوئور و غیره

^۱ MXene

^۲ MAX Phase

^۳ Chemical Etching



تهیه می‌شود [۵-۶]. مکسین Ti_3C_2Tx که در سال ۲۰۱۱ کشف شده است مانند دیگر مکسین‌ها به دلیل ساختار لایه‌ای و ویژگی‌های منحصر به فردی مانند زیست‌سازگاری، مساحت سطح زیاد با قابلیت اصلاح سطح، گروه‌های سطحی فراوان، رسانایی الکتریکی در بازه 6000 تا $15000 S cm^{-1}$ ، استحکام مکانیکی بالا (مقدار مدول یانگ $TPa \pm 0.3/0.33$ برای یک لایه)، جذب در بازه گسترده از ناحیه فرابنفش تا فروسرخ نزدیک (NIR) و مقادیر تابع کار قابل تنظیم در بازه $1/6$ تا $5/8$ الکترون‌ولت بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۷]. با توجه به این خواص، این دسته از مواد دوبعدی کاربردهای گسترده‌ای در ساخت نانومولدها [۸]، ابرخازن‌ها [۹]، فوتوکاتالیست‌ها [۱۰]، باتری‌های لیتیومی [۱۱]، مواد محافظ تداخل الکترومغناطیس EMI [۱۲]، حسگرها [۱۳] و بیومواد [۱۴] یافته‌اند. در میان روش‌های تولید، استفاده مستقیم از محلول غلیظ HF متداول‌ترین روشی است که امروزه به واسطه مخاطرات زیستی استفاده از آن بسیار کاهش یافته است. یک روش کاربردی جایگزین برای فرآوری مکسین استفاده از روش حکاکی HF درجا^۱ می‌باشد. فرآوری مکسین Ti_3C_2Tx طی فرآیند حکاکی HF درجا در مقایسه با روش HF مستقیم دارای مزایایی همچون افزایش اندازه دانه‌ها و فاصله بین صفحات بلوری و کاهش میزان عیوب می‌باشد [۱۵].

طیف‌سنجی نورتایی روشی غیرمخرب برای بررسی ساختار نوار الکترونی و نقائص ماده است. مکسین Ti_3C_2Tx ساختار لایه‌ای و اندروالس دارد که نوار رسانش و ظرفیت آن در جهت‌های $\Gamma - M - K - M$ ناحیه اول بریلوئن هم‌پوشانی دارند. براساس چنین ساختار نوار الکترونی و مقادیر گزارش شده انرژی نوار ممنوعه ($0 - 1/eV$) مشاهده نورتایی در این ماده دور از انتظار می‌باشد. اما گزارش‌هایی از نورتایی مرئی تحت برانگیختگی‌هایی در ناحیه فرابنفش و مرئی، ناشی از اثر محدودیت کوانتومی در نقاط کوانتومی Ti_3C_2 یا وجود نقائص TiO_2 بر روی سطح Ti_3C_2 منتشر شده است. علاوه بر این تغییر در گروه‌های سطحی مکسین Ti_3C_2Tx از طریق فرآیند اصلاح سطح عامل ایجاد تغییر در طیف نورتایی است [۱۶]. از آنجایی که مکسین‌های فرآوری شده به روش‌های حکاکی HF مستقیم و درجا دارای گروه‌های سطحی متفاوتی می‌باشند [۳، ۱۷]، بنابراین انتظار می‌رود که خواص نورتایی متفاوتی داشته باشند.

در این پژوهش مکسین Ti_3C_2Tx به دو روش حکاکی HF مستقیم و درجا فرآوری شد و سپس ریزساختار و خواص نورتایی آن‌ها بررسی شده است. زدایش اتم‌های Al از فاز مکس Ti_3AlC_2 به وسیله آزمون‌های پراش پرتو ایکس و پراش انرژی پرتو ایکس برای دو روش حکاکی HF مستقیم و درجا سنجیده و مقایسه شده است. ریخت‌شناسی پودرهای مکسین Ti_3C_2Tx حاصل و عیوب ریزساختاری بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مطالعه شده است. بررسی سطح ویژه پودرهای مکسین فرآوری شده به وسیله آنالیز BET انجام شده است. همچنین امکان استفاده از طیف‌سنجی نورتایی در دمای اتاق برای تشخیص نقائص TiO_x ، گروه‌های سطحی و تمایز مکسین‌های Ti_3C_2Tx حاصل از دو روش سنجیده شده است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- تهیه مواد اولیه

در این پژوهش فاز مکس Ti_3AlC_2 تهیه شده ساخت شرکت شانگ‌های شینگلوی کشور چین با خلوص ۹۹٪ می‌باشد. دیگر مواد مصرفی در این تحقیق همگی ساخت شرکت مرک آلمان با خلوص بالا می‌باشند.

۲-۲- فرآوری مکسین Ti_3C_2Tx

در این پژوهش مکسین Ti_3C_2Tx به دو روش حکاکی شیمیایی HF مستقیم و درجا فرآوری و مشخصه‌یابی شده است.

۲-۲-۱- فرآوری مکسین Ti_3C_2Tx به روش حکاکی HF مستقیم

در این روش، ابتدا محلول HF با غلظت ۴۸ درصد وزنی تهیه شده است. سپس ۱ گرم پودر Ti_3AlC_2 به آرامی به ۱۰ میلی‌لیتر محلول HF در ظرف تفلون دردار اضافه شده است. لازم به ذکر است به واسطه گرم‌آزاد بودن واکنش ذرات فاز مکس با اسید HF، ذرات فاز مکس به آهستگی به محلول اسیدی افزوده شده است. در مرحله بعد مخلوط حاصل بر روی همزن مغناطیسی تحت

¹ In-Situ HF etching

شرایط دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت و با سرعت ۸۰۰ دور در دقیقه قرار گرفته و پس از مدت زمان مشخص، ذرات حکاکی‌شده به‌وسیله سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ rpm هر بار به مدت ۵ دقیقه تا زمان دستیابی به PH بالای ۶ شست‌وشو شده است. در پایان رسوبات جمع‌آوری شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شده‌اند.

۲-۲-۲- فرآوری مکسین $Ti_3C_2T_x$ به روش حکاکی HF درجا

در این روش، ابتدا محلول HCl با غلظت مولی ۹ مولار تهیه شده است. در مرحله بعد ۰/۵ گرم نمک LiF به محلول HCl در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی حل شده است. سپس پودر فاز مکس Ti_3AlC_2 به آرامی به محلول اضافه و در ظرف تفلون دردار و با سرعت ۸۰۰ rpm به مدت ۲۴ ساعت و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شده است. ذرات حکاکی شده تا زمان دستیابی به PH بالای ۶ شست‌وشو و هر بار با سرعت ۴۰۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شده‌اند. در مرحله آخر، رسوبات حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شده‌اند.

۲-۲-۳- روش‌های مشخصه‌یابی

بررسی ساختار بلوری پودرها به روش پراش پرتو ایکس (XRD) به‌وسیله دستگاه Philips با لامپ مس ($k_{\alpha} = 1/54.060 \text{ \AA}$) انجام شده است. ریخت‌شناسی $Ti_3C_2T_x$ با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FESEM مدل MIRA2 تولید شرکت TESCAN کشور جمهوری چک و مجهز به آنالیز عنصری EDX مطالعه شده است. سطح ویژه مکسین‌های $Ti_3C_2T_x$ فرآوری‌شده به روش‌های HF درجا و مستقیم نیز به روش تخلخل‌سنجی جذب و واجذب گاز نیتروژن (BET) اندازه‌گیری و مقایسه شده است. خواص نورتایی محلول آبی حاوی نانوذرات مکسین $Ti_3C_2T_x$ با دستگاه طیف‌سنج نوری فلورسانس (Varian Carry Eclipse) در طول موج‌های تابشی ۲۷۵ و ۳۷۵ نانومتر اندازه‌گیری شده است.

۳- نتایج و بحث

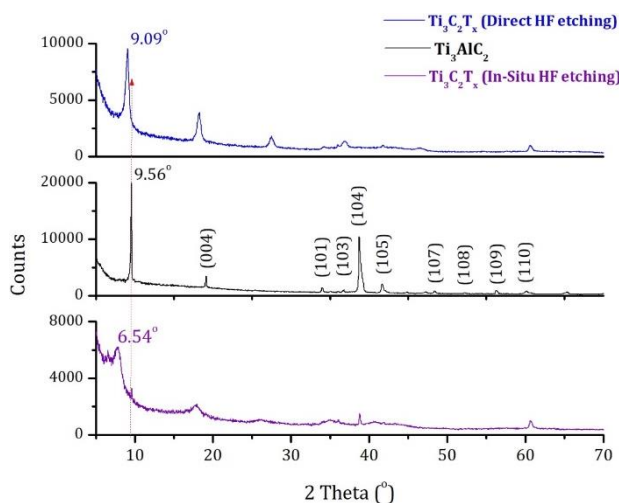
شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس ماده اولیه فاز مکس Ti_3AlC_2 و مکسین‌های $Ti_3C_2T_x$ فرآوری‌شده به روش‌های حکاکی شیمیایی HF مستقیم و درجا را نشان می‌دهد. صفحات بلوری متناظر با قله‌های موجود در فاز مکس اولیه براساس اطلاعات مرجع [۱۹] مشخص شده‌اند. مقایسه این الگوها تاثیر روش فرآوری بر موقعیت و شدت قله‌های پراش را نشان می‌دهد. کاهش شدید در شدت قله‌های مکسین $Ti_3C_2T_x$ فرآوری‌شده به روش حکاکی HF درجا در مقایسه با فاز مکس Ti_3AlC_2 نشان‌دهنده حذف موفق اتم‌های Al از فاز مکس اولیه می‌باشد [۳]. همچنین پیک (۰۰۲) بعد از فرایند حکاکی HF درجا از زاویه $9/56$ (برای فاز مکس Ti_3AlC_2) به $6/54$ منتقل شده است که دلیل آن افزایش فواصل d و پارامتر شبکه c می‌باشد. در خصوص مکسین حکاکی‌شده به روش HF مستقیم پیک‌های (۰۰۲) و (۰۰۴) فاز مکس Ti_3AlC_2 به ترتیب از زوایای $9/56$ و $19/13$ درجه به $9/09$ و $18/23$ درجه انتقال یافته است. علت جابه‌جایی پیک‌ها به سمت چپ افزایش فواصل d و پارامتر شبکه است. همچنین پیک‌های مشخصه بعد از فرایند حکاکی به روش HF مستقیم یا ناپدید شدند و یا به پیک‌های وسیع‌تری^۱ تبدیل شدند، که علت این پدیده زدایش اتم‌های Al می‌باشد. کاهش شدت پیک‌های مکسین فرآوری‌شده به روش حکاکی HF درجا در مقایسه با مکسین فرآوری‌شده به روش حکاکی HF مستقیم نشان‌دهنده زدایش بهتر اتم‌های Al و همچنین افزایش بیش‌تر فواصل d به واسطه نفوذ یون‌های لیتیوم^۲ مابین صفحات مکسین در روش حکاکی HF درجا می‌باشد [۳، ۱۸]. فاصله بین لایه‌های فاز مکس Ti_3AlC_2 و مکسین‌های $Ti_3C_2T_x$ حکاکی‌شده به روش‌های HF مستقیم و درجا برای پیک (۰۰۲) با کمک رابطه براگ به ترتیب برابر $9/24$ ، $9/72$ و $13/51$ انگستروم می‌باشد.

شکل ۲ تصویر (الف) ساختار لایه‌ای ذرات فاز مکس Ti_3AlC_2 را قبل از فرایند حکاکی و زدایش اتم‌های Al نشان می‌دهد که در آن ساختار لایه‌ای فاز مکس Ti_3AlC_2 به خوبی قابل مشاهده است. در تصویر (ب) ذرات مکسین $Ti_3C_2T_x$ فرآوری‌شده به روش حکاکی شیمیایی HF درجا، ریخت‌شناسی چروک مانند^۳ نشان‌دهنده حذف اتم‌های Al و همچنین آزادسازی گاز و حرارت است.

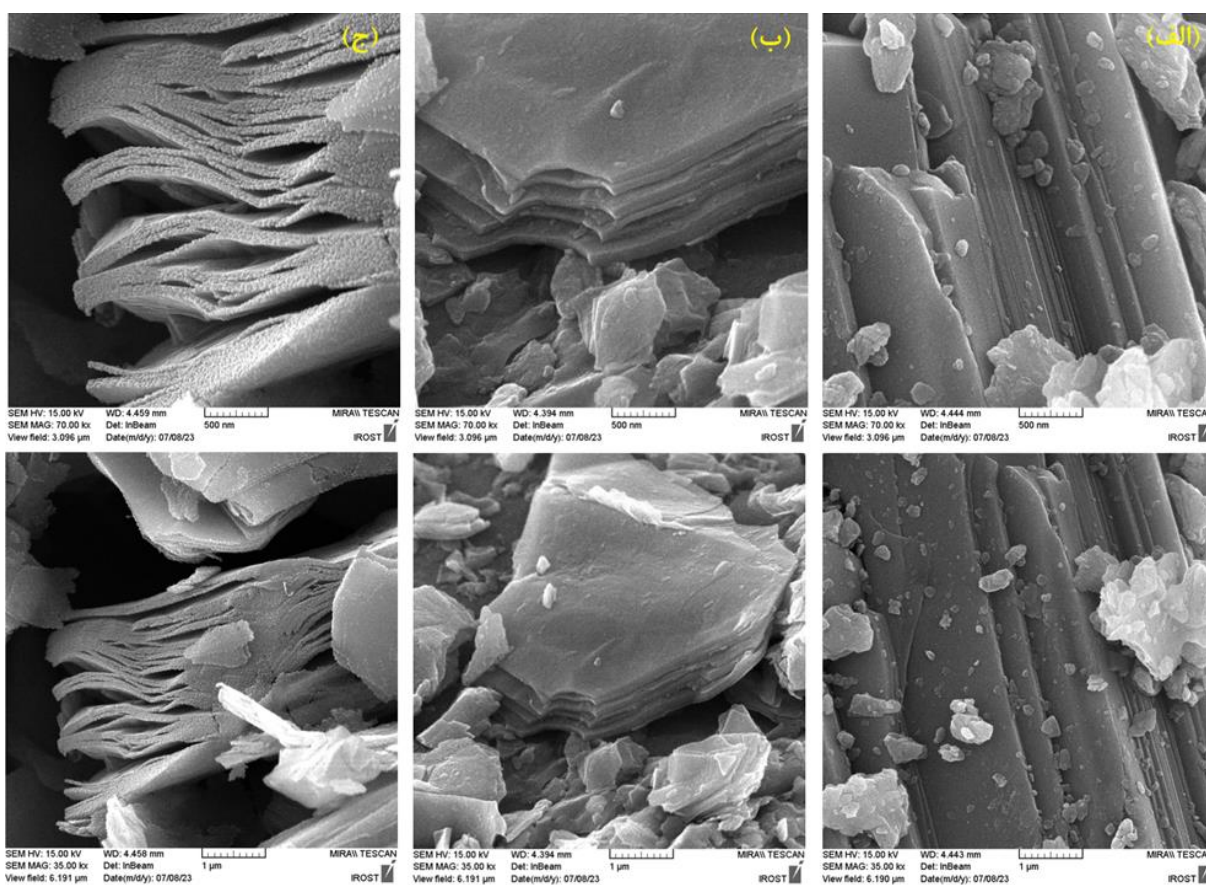
¹ Broader Peak

² Intercalation of Li⁺ ions

³ Crinkle-like morphology



شکل ۱: اثر روش حکاکی شیمیایی HF بر الگوی پراش اشعه ایکس

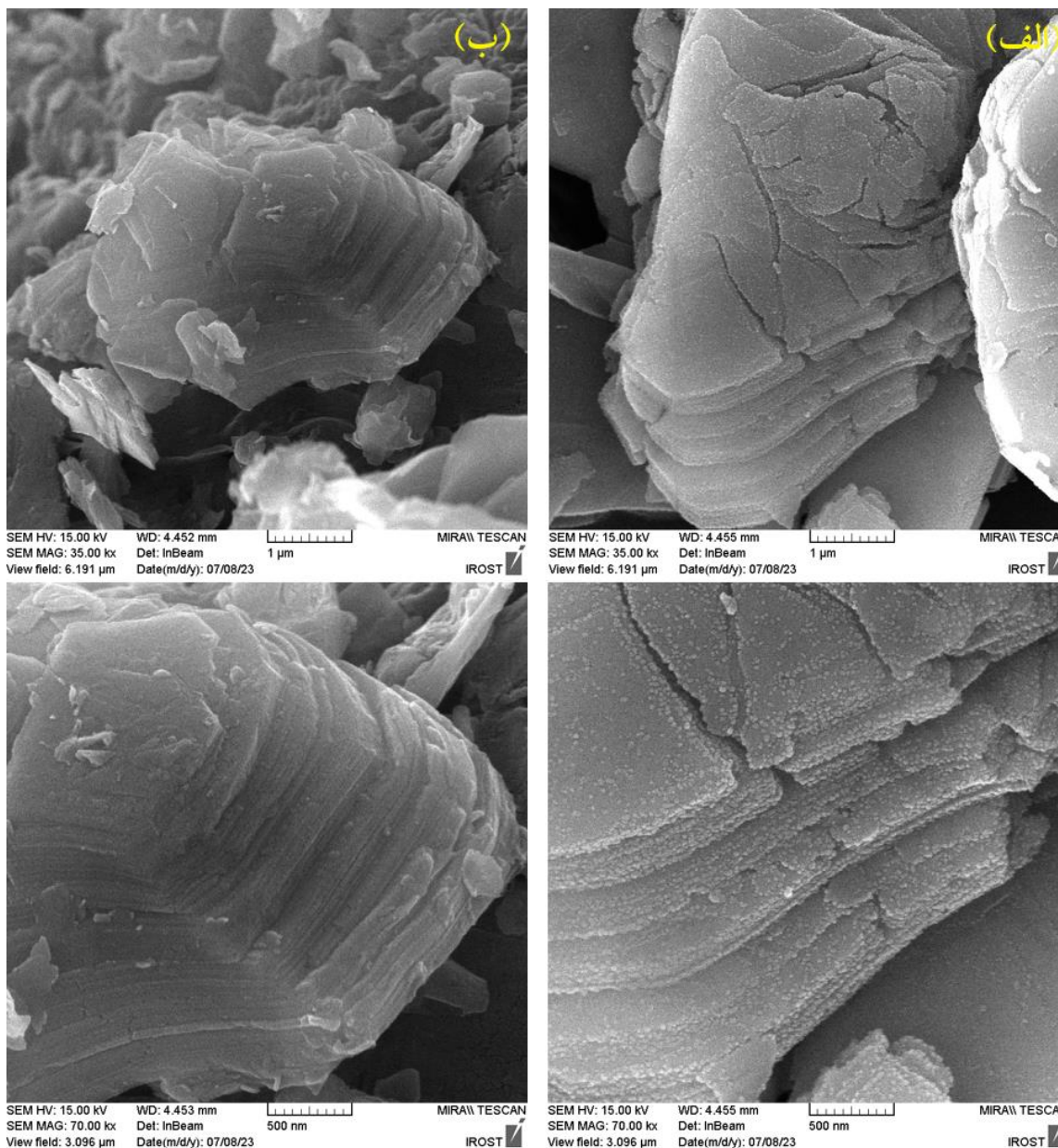


شکل ۲: تصاویر SEM از (الف) پودر فاز مکس Ti_3AlC_2 ، (ب) پودر مکسین $Ti_3C_2T_x$ فراوری شده به روش حکاکی شیمیایی HF در جا و (ج) پودر مکسین $Ti_3C_2T_x$ فراوری شده به روش حکاکی HF مستقیم (خطوط مقیاس معرف ۵۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر می باشند)

در ضمن ساختار صاف حاصل نشان دهنده آزاد شدن گاز شدید حاصل از واکنش و شکافته شدن ذرات با ابعاد بزرگ تر می باشد. تصویر (ج) نیز ریخت شناسی آکاردئونی مانند^۱ حاصل نشان دهنده زدایش موفق اتم های Al از فاز مکس Ti_3AlC_2 می باشد. ریخت شناسی چروک مانند تصویر (ب) در مقایسه با ریخت شناسی آکاردئونی مانند تصویر (ج) نشان دهنده قدرت بالای حکاکی شیمیایی به روش HF در جا در مقایسه با روش مستقیم به واسطه ایجاد واکنش های شدید است [۳]. مطابق با شکل ۳، تصویر (الف) مکسین $Ti_3C_2T_x$

^۱ Accordion-like morphology

حکاکی شده به روش HF مستقیم دارای ترک‌های فراوان می‌باشد، در حالی که تصویر (ب) مکسین $Ti_3C_2T_x$ حکاکی شده به روش HF درجا فاقد ترک می‌باشد.



شکل ۳: تصاویر SEM از (الف) پودر مکسین $Ti_3C_2T_x$ فراوری شده به روش حکاکی شیمیایی HF مستقیم و (ب) پودر مکسین $Ti_3C_2T_x$ فراوری شده به روش حکاکی HF درجا (خطوط مقیاس معرف ۵۰۰ نانومتر و ۱ میکرومتر می‌باشند)

در جدول ۱ نتایج حاصل از آنالیز عنصری EDX پودر فاز مکس Ti_3AlC_2 و مکسین‌های $Ti_3C_2T_x$ فراوری شده به روش حکاکی HF درجا و مستقیم برحسب درصد اتمی عناصر گزارش شده است. تیتانیوم، آلومینیم، کربن و اکسیژن عناصر تشکیل دهنده فاز مکس Ti_3AlC_2 می‌باشند. حضور عناصر کلر و فلئور به واسطه تشکیل گروه‌های عاملی^۱ بعد از فرایند حکاکی شیمیایی است. نتایج حاصل از آنالیز عنصری EDS نشان می‌دهد که پس از فرایند حکاکی به دو روش HF مستقیم و درجا درصد اتمی Al از ۱۸/۶۳ درصد به ترتیب به ۰/۷۹ و ۰/۳۸ درصد کاهش یافته است، که این امر نشان دهنده زدایش موفق اتم Al از فاز مکس اولیه Ti_3AlC_2 بعد از فرایند حکاکی شیمیایی می‌باشد.

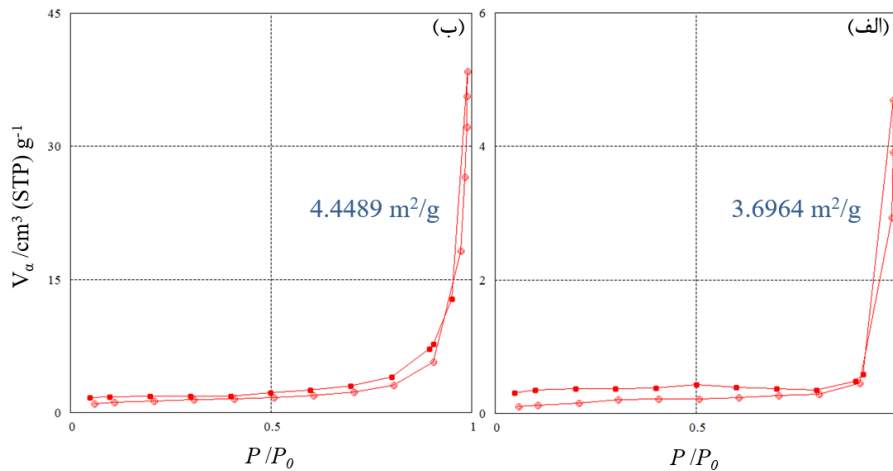
^۱ Functional groups



جدول ۱: نتایج حاصل از آنالیز عنصری EDX (درصد اتمی)

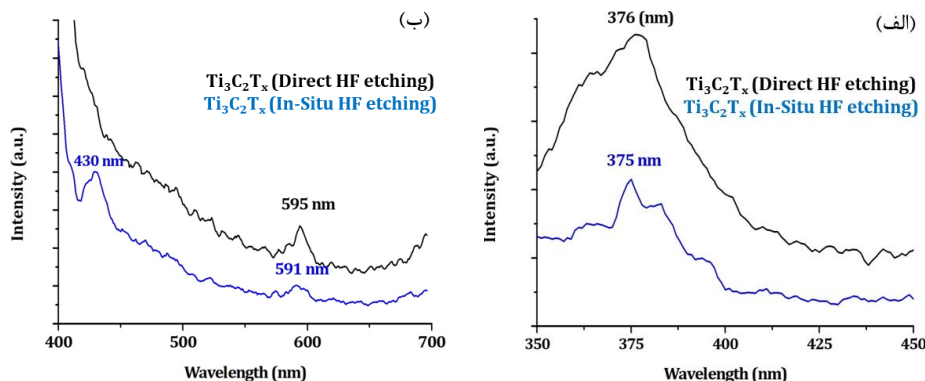
Cl	F	C	O	Al	Ti	ماده
-	-	۴۲/۵۴	۱۳/۴۳	۱۸/۶۳	۲۵/۴۰	Ti ₃ AlC ₂
۲/۳۶	۸/۴۸	۴۰/۹۸	۲۲/۸۸	۰/۳۸	۲۴/۹۲	Ti ₃ C ₂ T _x (In-Situ)
۰/۰۵	۱۷/۷۷	۳۹/۸۶	۲۰/۶۱	۰/۷۹	۲۰/۹۲	Ti ₃ C ₂ T _x (Direct)

سطح ویژه مکسین‌های Ti₃C₂T_x فرآوری شده به روش‌های HF درجا و مستقیم به روش تخلخل‌سنجی جذب و واجذب گاز نیتروژن (BET) به ترتیب برابر ۳/۶۹۶۴ (m²/g) و ۴/۴۴۸۹ (m²/g) اندازه‌گیری شده است (شکل ۴). مکسین Ti₃C₂T_x حکاکی شده به روش HF مستقیم به واسطه ساختار آکاردئونی مانند دارای سطح ویژه بیش‌تری در مقایسه با مکسین Ti₃C₂T_x حکاکی شده به روش HF درجا می‌باشد. همچنین میانگین قطر منافذ^۱ مکسین‌های فرآوری شده به روش‌های حکاکی HF مستقیم و درجا به ترتیب ۵۱/۳۸۸ و ۴۵/۵۲۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. حجم کل منافذ^۲ مکسین‌های فرآوری شده به روش‌های حکاکی HF مستقیم و درجا به ترتیب برابر ۵/۸۸۳۷ (cm³g⁻¹) و ۴/۲۳۱۹ (cm³g⁻¹) به دست آمد.



شکل ۴: آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن برای نمونه‌های مکسین فرآوری شده به روش‌های حکاکی HF (الف) درجا و (ب) مستقیم

شکل ۵، طیف‌های نورتابی مکسین‌های فرآوری شده به روش‌های حکاکی شیمیایی HF مستقیم و درجا تحت برانگیختگی با طول موج‌های (الف) ۲۷۵ و (ب) ۳۷۵ نانومتر را نشان می‌دهد.



شکل ۵: طیف‌های نورتابی مکسین‌های فرآوری شده به روش‌های حکاکی شیمیایی HF مستقیم و درجا تهیه شده در طول موج‌های (الف) ۲۷۵ و (ب) ۳۷۵ نانومتر

¹ Mean pore diameter² Total pore volume



با تهییج مکسین‌های $Ti_3C_2T_x$ در طول موج‌های ۲۷۵ و ۳۷۵ نانومتر، پیک‌های نشری در طول موج‌های ۳۷۵ و ۵۹۰ نانومتر مشاهده می‌شوند. علت ایجاد طیف نشر به پیوندهای سطحی حاصل بر روی سطوح مکسین‌ها بستگی دارد [۱۶]. پیک‌های نشری حاصل در طول موج‌های تهییج مختلف بواسطه تشکیل نقائص ناشی از TiO_x بر روی سطوح مکسین‌های فراوری‌شده به هر دو روش است. در روش حکاکی شیمیایی HF مستقیم، نقائص بیشتری در مکسین $Ti_3C_2T_x$ ایجاد می‌شود. بنابر این پیک‌های نشری مکسین فراوری‌شده به روش HF مستقیم شدیدتر از پیک‌های نشری مکسین فراوری‌شده به روش HF درجا است. در روش حکاکی شیمیایی HF درجا به دلیل کنترل بهتر شرایط حین فرآیند سنتز و کاهش نقائص، پیک‌های نشری شدت کمتری دارند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش مکسین $Ti_3C_2T_x$ از فاز مکس Ti_3AlC_2 به دو روش حکاکی شیمیایی HF مستقیم و درجا فراوری و خواص شیمیایی، نورتابی و ریزساختاری آن‌ها بررسی و مقایسه شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، ریخت‌شناسی‌های چندار و آکاردئونی مکسین‌های $Ti_3C_2T_x$ فراوری‌شده به روش HF درجا و مستقیم را به ترتیب نشان داد. همچنین در مطالعات ریخت‌شناسی مشخص شد که ذرات $Ti_3C_2T_x$ فراوری‌شده به روش HF درجا دارای سطوح صاف و فاقد عیوب سطحی می‌باشند، در حالی که ذرات مکسین $Ti_3C_2T_x$ تهیه‌شده به روش HF مستقیم دارای ترک‌های فراوان می‌باشند. آنالیز BET نشان‌دهنده سطح ویژه بیش‌تر مکسین $Ti_3C_2T_x$ فراوری‌شده به روش HF مستقیم در مقایسه با مکسین $Ti_3C_2T_x$ فراوری‌شده به روش HF درجا است. بررسی آنالیز عنصری بیانگر زدایش موفق اتم‌های Al برای هر دو روش و ایجاد پایانه‌های سطحی حاوی F، Cl و O می‌باشد. بررسی طیف‌های نورتابی در دمای اتاق با طول موج‌های تهییج مختلف، وجود نقائص ناشی از TiO_x بر روی سطوح مکسین‌های فراوری‌شده به هر دو روش را نشان می‌دهد. همچنین در بررسی آنالیز PL مشخص شده که کم‌ترین شدت پیک‌های نشری مربوط به مکسین $Ti_3C_2T_x$ فراوری‌شده به روش HF درجا است. بنابر این در فرآیند حکاکی شیمیایی HF درجا به واسطه کنترل بهتر شرایط حین فرآیند سنتز، مکسین حاصل از نقائص کم‌تری برخوردار است.

مراجع

- [1]. M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu and J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, "Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 ", *Advanced Materials*, 2011, 23 [37] 4248–4253.
- [2]. M. Mozafari, M. Soroush, "Surface functionalization of MXenes", *Materials Advances*, 2021, 2 7277–7307.
- [3]. X. Zhang, W. Zhang, H. Zhao, "Comparative study on fabrication and energy storage performance of $Ti_3C_2T_x$ MXene by using hydrofluoric acid and in situ forming of hydrofluoric acid-based approaches", *International Journal of Energy Research*, 2022, 46 15559-15570.
- [4]. Y. Wei, P. Zhang, R. A. Soomro, Q. Zhu, B. Xu, "Advances in the Synthesis of 2D MXenes", *Advanced Materials*, 2021, 33 [39] 2103148.
- [5]. A. VahidMohammadi, J. Rosen, Y. Gogotsi, "The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes)", *Science*, 2021, 372 [6547] Article eabf1581.
- [6]. Y. Tian, Y. An, B. Xu, "MXene-based materials for advanced nanogenerators", *Nano Energy*, 2022, 101 107556.
- [7]. X. Chen, Z. Shi, Y. Tian, P. Lin, D. Wu, X. Li, B. Dong, W. Xu, X. Fang, "Two-dimensional Ti_3C_2 MXene-based Nanostructures for Emerging Optoelectronic Applications", *Materials Horizons*, 2021, 8 [11] 2929–2963.
- [8]. S. Ghorbanzadeh, W. Zhang, "Advances in MXene-based triboelectric nanogenerators", *Nano Energy*, 2024, 125 109558.
- [9]. N. Darmiani, F. Hashemifar, A. Irajizad, A. Esfandiari, "Facile Fabrication of Highly Oriented Dense Ti_3C_2 Fibers with Enhanced Strength and Supercapacitance Performance by Coagulation Condition Tuning", *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6 [4] 2276–2285.
- [10]. X. Li, Y. Bai, X. Shi, N. Su, G. Nie, R. Zhang, H. Nie, L. Ye, "Applications of MXene ($Ti_3C_2T_x$) in photocatalysis: a review", *Materials Advances*, 2021, 2 [5] 1570–1594.
- [11]. Y. Li, S. Vallem, J. Bae, "MXene-based composites for high-performance and fire-safety lithium-ion battery", *Current Applied Physics*, 2023, 53 142-164.
- [12]. M. Han, C. E. Shuck, R. Rakhmanov, D. Parchment, B. Anasori, C. M. Koo, G. Friedman, Y. Gogotsi, "Beyond $Ti_3C_2T_x$: MXenes for Electromagnetic Interference Shielding", *ACS Nano*, 2020, 14 [4] 5008–5016.
- [13]. H. Riazi, G. Taghizadeh, M. Soroush, "MXene-Based Nanocomposite Sensors", *ACS Omega*, 2021, 6 [17]



- 11103–11112.
- [14]. J. Huang, Z. Li, Y. Mao, Z. Li, "Progress and biomedical applications of MXenes", *Nano Select*, 2021, 2 1480–1508.
- [15]. S. Nam, J. N. Kim, S. Oh, J. Kim, C. W. Ahn, I. K. Oh, "Ti₃C₂T_x MXene for wearable energy devices: Supercapacitors and triboelectric nanogenerators", *APL Materials*, 2020, 8 110701.
- [16]. L. Zhang, W. Su, H. Shu, T. Lu, L. Fu, K. Song, X. Huang, J. Yu, C. T. Lin, Y. Tang, "Tuning the photoluminescence of large Ti₃C₂T_x MXene flakes", *Ceramics International*, 2019, 45 [19] 11468–11474.
- [17]. S. Xu, G. Wei, J. Li, W. Han, Y. Gogotsi, "Flexible MXene–graphene electrodes with high volumetric capacitance for integrated co-cathode energy conversion/storage devices", *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5 [33] 17442–17451.
- [18]. H. Cai, M. Rong, Q. Meng, Z. Liu, Y. Zhao, C. Chen, L. Yang, "Two-dimensional lithium-intercalated Ti₃C₂T_x MXene for highly selective neodymium (III) adsorption", *Separation and Purification Technology*, 2024, 331 125612.
- [19]. J. Fan, M. Zhang, M. Yang, Sh. Liu, "Theoretical and Experimental Insights into the Mechanism for Gas Separation through Nanochannels in 2D Laminar MXene Membranes", *Processes*, 2019, 7 751.



Investigating the Effect of the Processing Method on the Structural and Photoluminescent Properties of the Two-Dimensional $Ti_3C_2T_x$ Material: Comparison of Direct and in Situ HF Etching Methods

Kh. Beirami¹, M. Rajabi^{2*}

¹ PhD Candidate, Department of Advanced Materials and New Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology

² Associate Professor, Department of Advanced Materials and New Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology

* mrajabi@irost.ir

Abstract: In this article, the effect of two direct and in-situ HF etching on the chemical composition, structural properties and luminescence of $Ti_3C_2T_x$ Mxene has been investigated and compared. The results of examining the microstructure of the samples with FE-SEM showed the accordion-like morphology with surface cracks of $Ti_3C_2T_x$ synthesized by direct HF etching and the crinkle-like morphology with smooth, crack-free surface of $Ti_3C_2T_x$ synthesized by In-situ HF etching. The results of XRD analysis showed more efficient removal of Al atoms from the primary Ti_3AlC_2 Max phase during the in-Situ HF etching and the increase of the d-spacing of the network structure due to the intercalation of Li^+ ions between the $Ti_3C_2T_x$ layers. EDX analysis also showed the successful removal of Al atoms in both methods and the creation of -F, -Cl and -O functional groups. The specific surface area was measured by BET analysis for $Ti_3C_2T_x$ Mxene synthesized by direct and in situ HF etching methods, equal to 4.4489 (m^2/g) and 3.6964 (m^2/g), respectively. Although $Ti_3C_2T_x$ Mxene is a metallic material and based on its electronic band structure, it does not have luminescent properties, but the investigation of luminescent properties at room temperature shows emissions at ~376, 430 and 590 nm wavelengths, which depend on the excitation energy. Investigating the luminescence spectra at room temperature under different excitation wavelengths of 275 and 375 nm showed the presence of defects caused by TiO_x on the surfaces of MXenes synthesized by both methods.

Keywords: Ti_3AlC_2 , $Ti_3C_2T_x$, Direct HF etching, In-Situ HF etching, Photoluminescence.