

مروری بر سنتز نانوصفحات مکسین کربید تیتانیم و بکارگیری آن در الکترو د ابرخازن

سمیه محمدی*

دانشکده علوم مهندسی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

چکیده

در این مقاله مروری، به نحوه سنتز پیش ماده و زدایش آن برای دستیابی به نانوصفحات کربید تیتانیم، روش های جلوگیری از انباشتگی صفحات آن، بکارگیری این نانوصفحات در الکترو د ابرخازن و روش های بهبود عملکرد آن با استفاده از افزودن نانوساختارهای مناسب پرداخته شده است. از جمله مواد پیشنهادی برای ساخت الکترو د ابرخازن، نانوصفحات متشکل از کربید یا نیتريد گروه های ابتدایی فلزات واسطه (تحت نام کلی مکسین) هستند. این مواد نوظهور دوبعدی به دلیل سطح موثر بالا و امکان ذخیره یون با چگالی و سرعت بالا مورد توجه قرار گرفته اند. نخستین عضو سنتز شده از این خانواده، کربید تیتانیم دو بعدی ($Ti_3C_2T_x$) است که در سال ۲۰۱۱ توسط ناگویی و همکارانش در دانشگاه درکسل معرفی شد. این ماده دارای بیشترین هدایت الکتریکی در بین اعضای خانواده مکسین است و در نتیجه، جذابیت بیشتری برای بکارگیری در ساخت الکترو د باتری و ابرخازن را داراست. کربید تیتانیم دوبعدی، خود از زدایش آلومینیم از پیش ماده کربید تیتانیم-آلومینیم (Ti_3AlC_2)، (تحت نام کلی MAXPhase) با کمک زداینده هایی از جمله HF یا LiF/HCl بدست می آید. در ادامه، ابتدا به نحوه سنتز پیش ماده و زدایش آن برای دستیابی به نانوصفحات کربید تیتانیم و روش های جلوگیری از انباشتگی صفحات آن می پردازیم و به روش های بهبود کیفیت لایه از جمله حذف یون فلئور و ایجاد فاصله بین صفحات با مولکول های ارگانیک اشاره می کنیم. همچنین، در مورد بکارگیری این نانوصفحات در الکترو د ابرخازن و روش های بهبود عملکرد آن با استفاده از افزودن نانوساختارهای مناسب صحبت خواهیم کرد.

واژه های کلیدی: مکسین، کربید تیتانیم دو بعدی، فاز مکس، نانو صفحه، ابرخازن

ایمیل نویسنده مسئول: so.mohammadi@ut.ac.ir

۱-مقدمه

مکسین ها یک دسته گسترده از نانومواد نوظهور دوبعدی با ترکیب غیر ارگانیک سه سطحی $M_{n+1}X_nT_x$ هستند که در آن M یک فلز واسطه ابتدایی، X کربن یا نیتروژن و T یک گروه عاملی مانند یون هیدروکسید، کربوکسیل و فلئور است [۱-۲]. از جمله خصوصیات منحصر به فرد مکسین ها، ساختار لایه لایه ناشی از نانوصفحات انباشته شده، هدایت الکتریکی بالا ناشی از ساختار کربید فلزی و آبدوستی ناشی از یون های کربوکسیل و اکسیژن سطحی و از همه مهمتر وجود عناصر فلزات واسطه روی سطح نانوصفحات است [۳-۴]. لایه لایه بودن ساختار، قابلیت جایگیری سریع بین صفحه های یون ها و هدایت الکتریکی بالا، قابلیت شارژ با جریان بالا را افزایش می دهند که در مجموع سبب ذخیره انرژی زیاد و سرعت شارژ بالا خواهند شد. آبدوستی قابلیت پركندگی در آب را افزایش می دهد که به نوبه خود سبب ساده شدن فرایند ساخت الکترو د خواهد شد. اتم های فلزات واسطه بر سطح نیز آماده انجام واکنش های کاهشی با یون های روی سطح و در نتیجه بروز خاصیت شبه خازنی در این مواد هستند [۵-۶]. افزون بر این ویژگی، استحکام مکانیکی بالا نیز آنها را به گزینه مناسبی برای به کارگیری در ساخت الکترو د خازن ها تبدیل کرده است. این گروه از مواد افزون بر این که دارای ظرفیت خازنی بسیار بالا

هستند در مقایسه با دی کالوژنیدها دارای هدایت الکتریکی بهتری نیز هستند. مکانیزم عملکرد ابرخازن ها برپایه این ساختارها بیشتر به صورت شبه خازنی است و چالش اصلی در به کارگیری آنها در ساخت الکترو د ها همان چالش اشاره شده در مورد مواد برپایه مواد دو بعدی کربنی یعنی انباشتگی صفحات روی یکدیگر است. کربید تیتانیم دوبعدی ($Ti_3C_2T_x$)، اولین مکسین ساخته شده است که در سال ۲۰۱۲ معرفی شد. هدایت الکتریکی بسیار بالا (در حد فلزات)، قیمت مناسب، دمای ذوب نسبتاً پایین در مقایسه با فلزات واسطه دیگر و الکترون گاتیوی بالا، تیتانیم گزینه مناسبی برای ساخت یک مکسین قابل قبول، هم از جهت ساخت و هم از نظر عملکرد به شمار می رود [۱]. کربید تیتانیم دوبعدی خود با زدایش آلومینیم از پیش ماده کربید تیتانیم-آلومینیم (Ti_3AlC_2) (تحت نام کلی MAXPhase) با کمک زداینده هایی از جمله HF و یا از LiF/HCl بدست می آید. پیش ماده مذکور نیز خود از ترکیب نانو ذرات حاوی تیتانیم، آلومینیم و کربن با استفاده از فرایند آسیاب گلوله ای و سپس یک عملیات حرارتی دما بالا مانند SPS، SHS، HP و ... بدست می آید. انتخاب مناسب مواد اولیه و فرایند عملیات حرارتی در تهیه پیش ماده و کربید تیتانیم نهایی بسیار مهم بوده و بر کیفیت الکترو د ساخته شده و عملکرد مناسب آن تاثیر گذار خواهد بود. همچنین، استفاده از

اتم‌های تیتانیوم (به عنوان یک فلز واسطه) در لایه‌ها، قابلیت بسیار مناسبی برای انجام واکنش‌های اکسایش کاهش دارند. در کنار مزیت‌های بالا، یکی از اساسی‌ترین خاصیت‌های مشترک بین نانومواد دو بعدی که پیشتر به آن اشاره شد یعنی سطح ویژه بسیار زیاد، در این مواد نیز یافت می‌شود. به طور کلی، با توجه موارد اشاره شده، مکسین‌ها دارای قابلیت ذخیره یون از طریق هر دو مکانیسم دولایه الکترواستاتیکی و شبه خازنی هستند که به نوبه خود سبب افزایش قدرت ذخیره بار الکتریکی می‌شود [۸].

کربید تیتانیوم دو بعدی، اولین مکسین ساخته شده (معرفی شده در سال ۲۰۱۱) است [۱] و همانطور که پیش تر اشاره شد دارای بیشترین هدایت الکتریکی است. همچنین، سنتز آن، فرآیند ساده‌تری داشته و مواد اولیه مورد استفاده برای ساخت آن نیز ارزان‌تر است. بنابراین، انتخاب آن برای ساخت الکتروود گزینه مناسب و معقولی به نظر می‌رسد. در این مقاله، به نحوه ساخت پیش ماده (کربید تیتانیوم-آلومینیم) و مکسین زدایش شده (کربید تیتانیوم دو بعدی) و شناسایی آنها و روش‌های بهبود عملکرد و افزایش ظرفیت خازنی این نانوماده دو بعدی پرداخته می‌شود.

۲- بخش تجربی

در این بخش، به مواد اولیه مورد نیاز و تجهیزات لازم جهت سنتز نانو صفحات کربید تیتانیوم دو بعدی و روش سنتز این نانو ماده اشاره می‌شود.

۲-۱- مواد اولیه مورد نیاز

متعارف‌ترین مواد اولیه برای ساخت مکسین $Ti_3C_2T_x$ پودر تیتانیم، پودر گرافیت و پودر آلومینیم با ابعاد میکرومتری با نسبت (۳: ۱/۹: ۱/۴) هستند [۳-۱]. هر چند برخی گروه‌ها به جای استفاده از پودر گرافیت، برای منبع کربن از TiC و کربن سیاه و به جای استفاده از پودر تیتانیم برای منبع تیتانیوم از TiH_2 و TiO_2 نیز استفاده کرده‌اند. برای زدایش فاز مکس اولیه و تبدیل آن به مکسین نیز عموماً از اسید هیدروفلوریک ۴۰٪ یا ترکیب اسید HCl و نمک LiF استفاده می‌شود.

۲-۲- دستگاه‌های مورد نیاز

برای ترکیب پودرهای اولیه از دستگاه آسیاب گلوله‌های و در ادامه برای تشکیل پیش ماده Ti_3AlC_2 عموماً از دستگاه پلاسمای جرقه‌ای، سنتز خود انتشاری و کوره دما بالا استفاده می‌شود. همچنین، برای زدایش پیش ماده نیاز به همزن مغناطیسی و برای شستشوی مکسین بدست آمده نیاز به دستگاه سانتریفیوژ است.

برای شناسایی فاز مکس و مکسین زدایش شده نیز عموماً از SEM ، TEM ، XRD و XPS استفاده می‌شود. برای انجام تست‌های الکتروشیمیایی برای بررسی عملکرد ابرخازنی نیز از دستگاه ولتامتری چرخه‌ای، دستگاه EIS و شارژ و دشارژ استفاده می‌شود.

روش‌های مناسب برای جلوگیری از انباشتگی نانوصفحات روی یکدیگر و استفاده از افزودنی‌هایی همچون یون‌های فلزی، مواد کربنی، بسپارها و ... برای ایجاد جدایش بیشتر صفحات از یکدیگر سبب افزایش قابلیت ذخیره یون در این نانو ماده و در نتیجه افزایش ظرفیت و بهبود عملکرد خازنی آن می‌شود.

به طور کلی، ابرخازن‌ها ادوات انرژی نوظهوری هستند که به دلیل چگالی توان بالا و قابلیت دفعات شارژ و دشارژ بسیار زیاد در حوزه ذخیره انرژی مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند. ابرخازن‌ها را می‌توان بر اساس مکانیزم عملکردشان به دو دسته کلی تقسیم کرد: ۱- خازن دولایه الکترواستاتیکی ($EDLC$)^۱، در این نوع خازن در حالت ایده‌آل هیچ الکترونی از فصل مشترک الکتروودها عبور نکرده و ذخیره بار و انرژی الکتریکی به صورت الکترواستاتیک در فصل مشترک الکتروود/الکترولیت صورت می‌گیرد. در واقع رفتار سیستم در این حالت غیر فارادیک است. ۲- شبه‌خازن ($pseudocapacitor$): در این نوع ابرخازن بار الکتریکی از طریق یک فرایند اکسیداسیون/احیا، ذخیره می‌شود و بنابراین، انتقال بار از نوع فارادیک است. موادی که در این نوع ابرخازن‌ها به کار می‌روند، باید قابلیت اکسایش و کاهش را به صورت برگشت‌پذیر داشته باشند. مکانیسم $EDLC$ به صورت مستقیم با مساحت در تماس با محلول، متناسب است. امکان ذخیره‌سازی انرژی بیشتری با مکانیسم دوم، رفتار شبه‌خازنی، نسبت به $EDLC$ وجود دارد. با این وجود رفتار شبه‌خازنی چگالی توان پایین و پایداری چرخه‌ای کمتری دارد. موادی شامل اکسیدها و نیتریدها مانند MnO_x ، RuO_x و VN و نیز بسپارهای هادی مانند پلی‌آنیلین دارای رفتار شبه‌خازنی هستند. به طور کلی، مکانیسم عملکرد ابرخازن‌ها به نوع ماده الکتروود بستگی دارد [۱]. در سال‌های اخیر، تحقیقات گسترده‌ای برای بهبود عملکرد ابرخازن‌ها انجام شده است. در این راستا، برای افزایش چگالی انرژی همزمان با حفظ چگالی توان بالا از مواد نوظهور نانومتری برای ساخت الکتروودها استفاده شده‌است. این مواد نانومتری نوظهور را میتوان به چند دسته کلی زیر تقسیم‌بندی کرد: بر پایه کربن، بر پایه فلزات واسطه، فلزات واسطه، دی‌کالوژنیدها و مکسین‌ها. مکسین‌ها به طور کلی دارای خصوصیات منحصر به فردی هستند که استفاده از آنها را در ساخت الکتروود ابرخازن و هیبرید ابرخازن-باتری جذاب می‌سازد: ۱- به دلیل وجود الکترون‌های آزاد روی سطوح لایه‌ها (مشابه گرافن)، نانوصفحات دوبعدی مکسین دارای رسانایی الکتریکی مناسبی هستند و به عنوان مواد رسانا به شمار می‌آیند. در این میان، کربید تیتانیوم دو بعدی ($Ti_3C_2T_x$) دارای بیشترین رسانندگی است [۷]. ۲- به دلیل شرایط خاص ایجاد شده در فرآیند ساخت مکسین، روی سطح لایه‌ها گروه‌های عاملی آبدوست قرار می‌گیرد، که علاوه بر افزایش ترشده‌گی الکتروود نهایی در الکترولیت، قابلیت تعامل با یونهای موجود در الکترولیت را نیز بهبود می‌دهند. ۳- به دلیل وجود

^۱ Electric double layer capacitor

۳- روش متعارف ساخت کربید تیتانیم دو بعدی

متعارف‌ترین روش بدست آوردن کربید تیتانیم دوبعدی زدایش آلومینیم از پیش‌ماده کربید تیتانیم آلومینیم (Ti_3AlC_2) است. برای ساخت پیش‌ماده، ابتدا پودرهای تیتانیم، آلومینیم و گرافیت با استفاده از آسیاب گلوله‌ای به مدت ۱۰-۲۰ ساعت با سرعت ۳۵۰-۶۰۰ دور بر دقیقه مخلوط می‌شوند. در ادامه، پودرهای مخلوط شده در محفظه مخصوص دستگاه پلاسمای جرقه ای قرار داده می‌شوند. دمای نمونه در این دستگاه تا ۱۰۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتیگراد بالا برده می‌شود و نمونه به مدت ۱۰-۱۵ دقیقه با اعمال فشار حدود ۸ مگا پاسکال و عبور همزمان جریان الکتریکی نگه داشته می‌شود. پیش‌ماده حاصل خرد شده در اسید HF یا $HCl+LiF$ به مدت ۳۰-۴۰ ساعت قرار داده شده و با همزن مغناطیسی هم‌زده می‌شود. در نهایت، با استفاده از سانتریفیوژ، نانوصفحات مکسین از محلول جدا می‌شوند. پودر حاصل چندین مرتبه با آب دیونیزه شسته شده سانتریفیوژ می‌شود تا اثری از اسید در ساختار آن باقی نماند [۷-۱].

۴- سنتز پیش‌ماده کربید تیتانیم- آلومینیم (Ti_3AlC_2)

از زمان معرفی کربید تیتانیم دوبعدی در سال ۲۰۱۲ [۱]، روش‌ها و فرایندهای متفاوتی برای ساخت پیش‌ماده (Ti_3AlC_2) و زدایش آن و رسیدن به کربید تیتانیم دو بعدی ($Ti_3C_2T_x$)، برای افزایش ظرفیت و رسانندگی این ماده برای استفاده در الکترواد ابرخازن انجام شده‌است. هر چند، قدمت ساخت پیش‌ماده حدود ۱۵ سال پیش از قدمت ساخت کربید تیتانیم زدایش شده است. اولین پیش‌ماده در سال ۱۹۹۴ توسط پیترکا^۲ و شوستر^۳ با ترکیب Al_4C_3 و $TiAl$ و کربن در دمای $1300^\circ C$ تحت اتمسفر هیدروژن ساخته شد [۹]. سپس در سال ۲۰۰۰، تزنف^۴ و بارسم^۵ با مواد اولیه تیتانیم و گرافیت و Al_4C_3 به روش پرس همسانگرد دما بالا^۶ (HIP) در دمای $1400^\circ C$ و فشار ۷۰MPa موفق به سنتز این ماده شدند [۱۰]. بعد از آن در سال ۲۰۰۲، ونگ^۷ و ژو^۸ با همان روش پیشین اما با استفاده از مواد اولیه تیتانیم، گرافیت و آلومینیم در دمای $1500^\circ C$ و فشار ۲۵MPa سنتز این ماده را انجام دادند (شکل ۱-الف) [۱۱]. در سال ۲۰۰۳ تا ۲۰۰۵ استفاده از دو روش تف جوشی با پلاسمای جرقه‌ای^۹ (SPS) و سنتز خود انتشاری دما بالا^{۱۰} (SHS) امکان ساخت پیش‌ماده را در دماهای پایین‌تر

($1100-1000^\circ C$) به جای TiC است [۷ و ۱۲]. در شکل ۱-ب)، پیش‌ماده ساخته شده با استفاده از روش SPS نشان داده شده است [۱۳]. افزون بر فرایند ساخت، انتخاب مواد اولیه متفاوت نیز عامل مهمی در تعیین کیفیت مکسین نهایی است. برای تامین آلومینیم موجود در ترکیب معمولاً از پودر فلز آلومینیم استفاده می‌شود اما برای تامین تیتانیم و کربن موجود در پیش‌ماده، منابع اولیه متنوعی به کار گرفته می‌شوند. برای تیتانیم، پودر فلز تیتانیم، TiO_2 و TiH_2 و برای کربن، پودر گرافیت، کربن سیاه و TiC مورد استفاده قرار می‌گیرد. در یک کار پژوهشی که توسط گاکوتسی و همکارانش در سال ۲۰۱۹ انجام شد، پیش‌ماده کربید تیتانیم- آلومینیم با استفاده از علمیات حرارتی دما بالا، بدون اعمال فشار و استرس در محیط آرگون در دمای $1650^\circ C$ درجه سانتیگراد تهیه شد. در این پژوهش، اثر استفاده از سه ماده متفاوت گرافیت، کربن سیاه و TiC به عنوان منبع تامین کربن، بر کیفیت مکسین نهایی بررسی شد. مشاهده شد که کربید تیتانیم ساخته شده با استفاده از گرافیت دارای بالاترین هدایت الکتریکی (4400 s/cm) و دارای بیشترین پایداری (با طول عمر ۱۰ روز در معرض هوا) است (شکل ۱-ج) [۸].

انجام عملیات آسیاب گلوله‌ای احتمال تشکیل پیش‌ماده را در فرایند حرارتی بالا می‌برد. انجام عملیات آسیاب گلوله ای از چند جهت دارای اهمیت است: ۱- کاهش اندازه ذرات مواد اولیه و تشکیل پودرهای نانومتری و در نتیجه افزایش واکنش‌پذیری و احتمال ترکیب بیشتر در عملیات حرارتی [۱۴ و ۱۵]، ۲- تشکیل فازهای میانی مانند Al_3Ti و TiC که وجود آنها در فرایند عملیات حرارتی در نهایت احتمال تشکیل پیش‌ماده Ti_3AlC_2 را به شدت افزایش خواهد داد [۷ و ۱۴]، و ۳- تشکیل درصد کمی (حدود ۲۰-۱۰٪) پیش‌ماده Ti_3AlC_2 که این درصد کم به عنوان هسته برای دانه بندی پیش‌ماده در عملیات حرارتی بسیار موثر خواهد بود. البته، تشکیل پیش‌ماده در این مرحله منوط به استفاده از آسیاب گلوله‌ای با انرژی بالاست [۱۴-۱۶]. به دلیل وجود آلومینیم، عملیات آسیاب گلوله ای باید در اتمسفر خنثی (مانند آرگون) یا در مایع غیر فعال (مانند الکل) انجام گیرد. در غیر اینصورت، به دلیل افزایش دما در طول فرایند آسیاب و همچنین، افزایش واکنش‌پذیری ذرات آلومینیم، به دلیل ترکیب با اکسیژن، آلومینیم به طور کامل خواهد سوخت و حتی منجر به انفجار خواهد شد.

² Pietzka

³ Schuster

⁴ Tzenov

⁵ Barsoum

⁶ Hot Isostatic Pressing

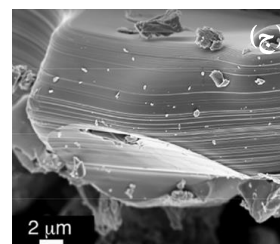
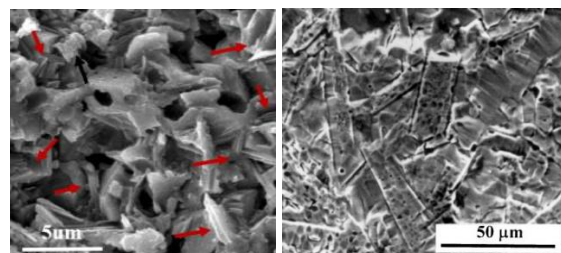
⁷ Wang

⁸ Zhou

⁹ Spark Plasma Sintering

¹⁰ Self-propagating High temperature Synthesis

کاهش هدایت الکتریکی در ساختار می‌شود. یکی از راه‌های کاهش یون فلئوئور بر سطح لایه‌ها و در نتیجه افزایش هدایت الکتریکی استفاده از نمک فلئوئور دار به جای اسید HF برای زدایش آلومینیم است. برای مثال، در سال ۲۰۱۴ بجای اسید قوی HF از برخی ترکیبات دیگر مانند LiF/HCl برای زدایش آلومینیم استفاده شد که منجر به کاهش مقدار قابل ملاحظه‌ای از یون‌های فلئوئور شد. همچنین، به دلیل وجود یون لیتیوم و جایگزینی آن بین لایه‌ها هنگام زدایش آلومینیم، از درصد یون‌های فلئوئور روی سطح کاسته شده همچنین، جداسازی لایه‌ها در طول فرآیند زدایش خودبه‌خود انجام شده نیازی به عملیات سونیکیشن وجود ندارد. بنابراین، استفاده از این مواد علاوه بر کاهش یون‌های فلئوئور روی سطح باعث ایجاد صفحات صاف و بزرگتری می‌شود (شکل ۳-ب)) که به نوبه خود سبب افزایش رسانایی خواهند شد [۲۰ و ۱۸]. افزون بر استفاده از نمک فلئوئور دار، تا کنون روش‌های دیگری نیز برای جداسازی لایه‌ها و افزایش ظرفیت ذخیره یون پیشنهاد شده است. برای مثال، در سال ۲۰۱۲، مواد آلی مانند DMSO، TMAOH بین صفحات این ماده لایه نشانی شد تا فاصله صفحات و در نتیجه ظرفیت افزایش یابد [۱۸]. در سال ۲۰۱۵ نیز، از ماده TBAOH برای لایه نشانی بین صفحات کاربید تیتانیم در مقیاس بزرگ استفاده شد [۲۰]. در سال ۲۰۱۶ روش استفاده از LiF/HCl بهبود داده شد که تحت عنوان روش MILD از آن یاد می‌شود. در این روش، با تغییر در میزان و غلظت اسید و نمک به‌کار برده شده تفاوت به نسبت محسوسی در کیفیت ماده تولید شده مشاهده شد [۲۱]. از آن سال تاکنون بهبودها و تغییراتی در جزییات روش‌های مورد استفاده انجام شده و همچنان چالش‌های این ماده در حال بررسی است.



شکل ۱. پیش ماده سنتز شده به روش (الف) HIP، (ب) SPS و (ج) عملیات حرارتی دما بالا بدون فشار.

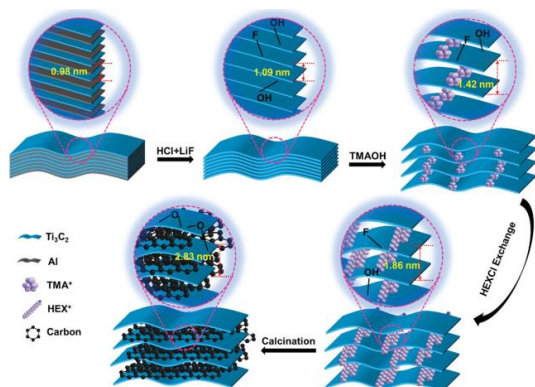
۵- بدست آوردن $Ti_3C_2T_x$ از Ti_3AlC_2 و بهبود کیفیت آن پس از آماده شدن پیش ماده، نوبت به زدایش آلومینیم و آزاد شدن لایه‌های دو بعدی کربیدتیتانیم است. در سال ۲۰۱۱ اولین بار کاربید تیتانیم با زدایش آلومینیم به وسیله HF به مدت دو ساعت و انجام عملیات سونیکیشن حاصل شد [۱۷]. اسید HF موجب زدایش آلومینیم می‌شود و در ادامه یون‌های فلئوئور، اکسیژن و هیدوکسیل موجود در محلول زداینده جایگزین اتم‌های آلومینیم در ساختار می‌شوند. بنابراین، به جای استفاده از فرمول Ti_3C_2 برای بیان ساختار کربید تیتانیم دوبعدی از فرمول $Ti_3C_2T_x$ استفاده می‌شود که در آن T_x معرف یون F^- ، O^- و OH^- است [۱۷ و ۱۵ و ۱۸ و ۱۹]. در شکل ۲، شماتیکی از نحوه زدایش پیش ماده و تبدیل آن به مکسین کربید تیتانیم و در شکل ۳-الف)، تصویر SEM از صفحات $Ti_3C_2T_x$ به دست آمده ارائه شده است [۱۹]. خصوصیات کربید تیتانیم دو بعدی، از جمله هدایت الکتریکی، قابلیت جذب یون و آبدوستی به شدت به نوع و درصد گروه‌های عاملی موجود روی سطح لایه‌ها وابسته است [۱۷ و ۱۸]. وجود یون فلئوئور به شدت سبب کاهش هدایت الکتریکی و در نتیجه عملکرد نامناسب الکترودهای خازنی ساخته شده از آن خواهد شد. بنابراین تلاش می‌شود تا با حذف این یون‌های فلئوئور و همچنین، اکسیژن هدایت الکتریکی مکسین مورد نظر افزایش یابد. از طرف دیگر، هرچند، عملیات سونیکیشن برای جداسازی^{۱۱} لایه‌های دوبعدی از هم و افزایش قابلیت جذب یون انجام شده به نوبه خود سبب خرد شدن لایه‌ها و ایجاد نقص در لبه‌ها و در نتیجه

^{۱۲}Intercalation

^{۱۱} Destacking

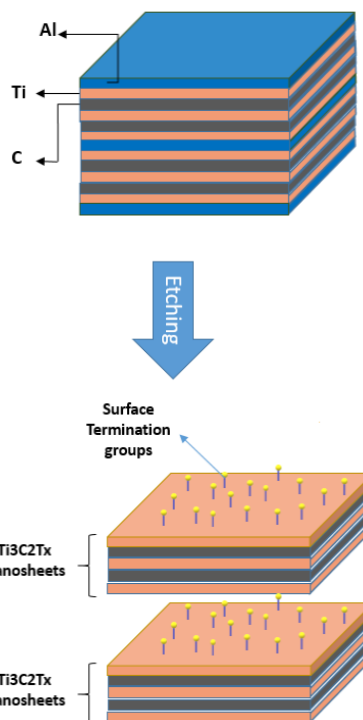
از این نقص‌ها، به هم چسبیدن (استک شدگی) لایه‌های آن‌هاست که موجب کاهش سرعت پخش یونها و همچنین مقدار انرژی ذخیره شده در الکتروده می‌شود [۶]. برای غلبه بر این چالش، روش‌های متنوعی مورد استفاده قرار گرفته‌است: افزودن مولکول‌های ارگانیک بر روی سطح، جای دادن یونها و نانوذرات بین لایه‌ها به عنوان اینترکلنت و لایه‌نشانی نانومواد بین صفحات که خود دارای ظرفیت خازنی هستند مانند نانولوله‌های کربنی، گرافن و بسپارهای هادی. در ادامه، به برخی از فعالیت‌های پژوهشی انجام شده در زمینه رفع چالش انباشتگی صفحات کربید تیتانیوم دوبعدی و استفاده از آنها به عنوان الکتروده ابرخازن پرداخته می‌شود.

در سال ۲۰۱۸، شن^{۱۵} و همکارانش توانستند با قرار دادن ساختارهای کربنی بین صفحات مکسین به ظرفیتی حدود ۳۶۵ فاراد بر گرم دست یابند. در این کار پژوهشی، ابتدا مولکول‌های آمین با طول بلند بین صفحات $Ti_3C_2T_x$ قرار داده شدند و سپس، با انجام عملیات حرارتی طولانی مدت، ساختارهای کربنی بین صفحات تشکیل شدند (شکل ۴) [۲۳]. ظرفیت بدست آمده پس از جدایش لایه‌ها با استفاده ساختارهای کربنی ۵ برابر ظرفیت لایه‌ها در حالت انباشته است.

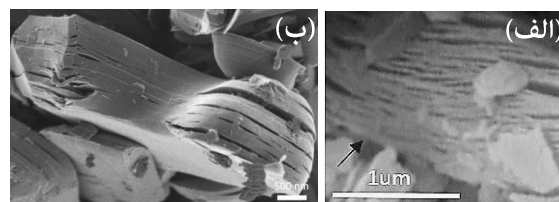


شکل ۴. طرح‌واره از نحوه ایجاد ساختارهای کربنی بین نانوصفات کربید تیتانیوم [۲۳].

دو مثال دیگر از قرار دادن نانوساختارهای کربنی بین صفحات مکسین به منظور افزایش ظرفیت و بهبود عملکرد تحقیقات انجام شده توسط زی^{۱۶} [۲۴] و لی^{۱۷} [۲۵] و همکارانشان است که از نانولوله‌های کربنی برای جدایش صفحات کربید تیتانیوم استفاده کردند. در شکل ۵، تصاویر SEM مربوط به نانو صفحات مکسین جدا شده با استفاده از نانولوله‌های کربنی نشان داده شده‌است.



شکل ۲. (الف) طرح‌واره از نحوه زدایش پیش ماده Ti_3AlC_2 و تبدیل آن به صفحات سه سطحی مکسین $Ti_3C_2T_x$ [۱۹].



شکل ۳. تصویر SEM از صفحات مکسین $Ti_3C_2T_x$ با استفاده از اسید (الف) HF [۱۹] و (ب) ترکیب اسید HCl و نمک LiF [۲۰].

۶- استفاده از نانوصفات $Ti_3C_2T_x$ در الکتروده ابرخازن

$Ti_3C_2T_x$ که نخستین عضو معرفی شده از خانواده مکسین‌هاست، از همان ابتدا (سال ۲۰۱۲) توجه محققین حوزه ذخیره انرژی را به عنوان ماده مناسب جهت به کارگیری در الکتروده ابرخازن و باتری‌های قابل شارژ به خود جلب کرد. در سال ۲۰۱۲، ناگویب^{۱۳} و همکارانش برای اولین بار Ti_3C_2 دو بعدی را به عنوان آند در باتری‌های لیتیم-یون به کار بردند [۱] و در سال ۲۰۱۳، ماشتالیر^{۱۴} و همکارانش، موفق به ساخت ورقه‌های Ti_3C_2 با ظرفیت خازنی بالا شدند [۲۲]. مکسین‌ها، مانند هر ماده دیگری دارای نقص‌هایی قابل بهبود هستند. یکی

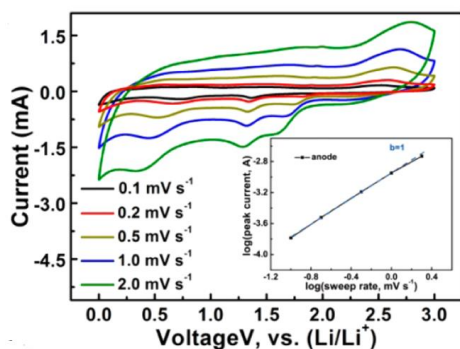
^{۱۵} Shen

^{۱۶} Xie

^{۱۷} Li

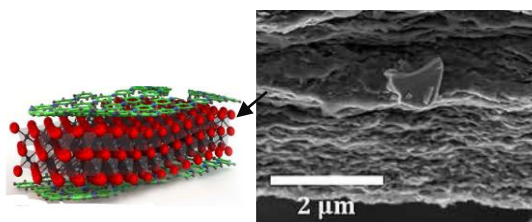
^{۱۳} Naguib

^{۱۴} Mashtalir

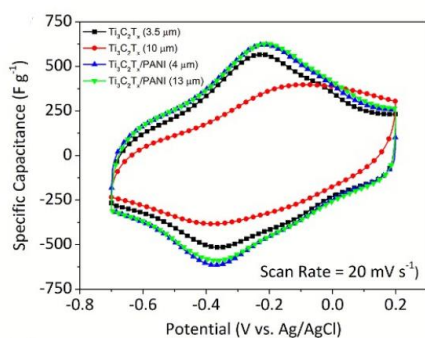


(ب)

شکل ۶. (الف) طرحواره از نحوه ایجاد فاصله بین نانوصفحات کربید تیتانیم با استفاده مولکولهای CTAB و یونهای قلع (Sn⁴⁺)، (ب) نمودار ولتامتری چرخه‌ای الکترود ساخته شده با استفاده از این نانوصفحات [۲۶].



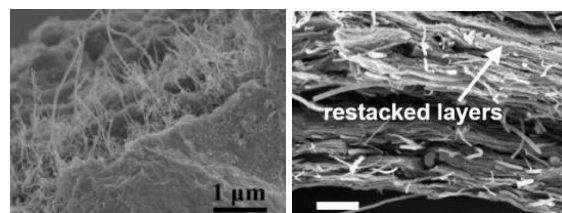
(الف)



(ب)

شکل ۷- (الف) تصویر SEM از صفحات مکسین پوشیده شده با پلی انیلین، (ب) نمودار ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکترودهای [۲۹].

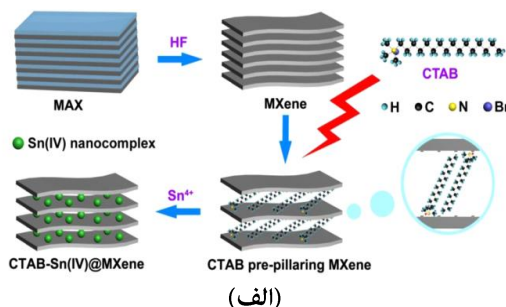
علاوه بر بسپارهای هادی، گزارش‌هایی نیز مبنی بر استفاده از بسپارهای غیر هادی بر روی صفحات مکسین گزارش شده است. طی یک بررسی در سال ۲۰۱۹ گروهی از محققان با استفاده از ترکیب بسپار غیر رسانای پلی آکریلونیتریل (PAN) با مکسین Ti₃C₂T_x و کربونیزه کردن شبکه الیافها موفق شدند الکترود نمدمانندی از ترکیب نانوفیبرهای کربنی و MXene تولید کنند (شکل ۸). این ترکیب دارای ظرفیتی حدود 205 mF cm⁻² در 50 mV s⁻¹ بود که حدود سه برابر ظرفیتی است که PAN به صورت کربونیزه شده و جداگانه می‌تواند داشته باشد. با به



شکل ۸. تصاویر SEM مربوط به نانو صفحات مکسین جدا شده با استفاده از نانولوله‌های کربنی (الف) توسط گروه زی [۲۴]، (ب) با گروه لی [۲۵].

در کار پژوهشی دیگری، با استفاده از مولکولهای ارگانیک CTAB و یونهای قلع (Sn⁴⁺) ستون‌هایی بین صفحات مکسین Ti₃C₂T_x ایجاد کردند (شکل ۶-الف)) که باعث ایجاد فاصله بسیار بزرگ بین صفحات شد و فاصله آنها را از ۰.۹۷۷ نانومتر به ۲.۷۰۸ نانومتر تغییر داد. استفاده از این نانوصفحات در ابرخازن لیتیم یونی منجر به دستیابی چگالی انرژی ۲۳۹.۵ وات ساعت بر کیلو گرم و چگالی توان ۱۰.۸ کیلو وات بر کیلو گرم شد. در شکل ۶-ب)، نمودار ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکترود ساخته شده از این نانوصفحات در سرعت‌های جاروی ولتاژ متفاوت نشان داده شده است [۲۶].

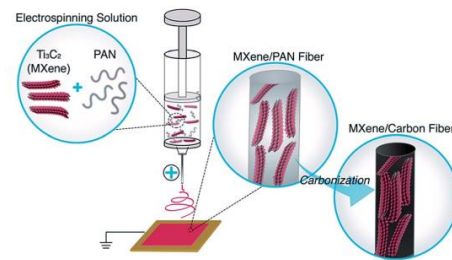
کامپوزیت‌های برپایه مکسین، بخصوص کامپوزیت‌های بسپاری، افزون بر ظرفیت بالای ذخیره بار الکتریکی، قابلیت به‌کارگیری در ساخت الکترودهای ابرخازنی منعطف که یکی از خواستگاه‌های مهم صنایع الکترونیکی امروزه است را نیز دارا هستند. در این میان، بسپارهای رسانا مانند پلی‌پایرول (PPy)، پلی انیلین (PANI) و پلی تافین (PT) به دلیل داشتن هدایت الکتریکی و در نتیجه قابلیت انتقال بار و همچنین قابلیت ذخیره یون، مواد جذابی برای ترکیب و قرار گیری بین صفحات مکسین هستند [۲۷ و ۲۸]. در دو کار پژوهشی اخیر، پلی انیلین و پلی پایرول بین صفحات مکسین Ti₃C₂T_x لایه نشانی شدند که تقریباً منجر به دو برابر شدن ظرفیت خازنی این نانوصفحات شد [۲۹-۳۰]. در شکل ۷-الف) تصویر SEM از صفحات مکسین پوشیده شده با پلی انیلین و در شکل ۷-ب)، نمودار ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکترودهای بدون پایه از این نانوساختارها با ضخامت‌های متفاوت نشان داده شده است [۲۹].



(الف)

- [6] Z. Ling, C. Ren, M. Zhao, J. Yang, J. Giammarco, J. Qiu, Y. Gogotsi, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(47), 16676-16681, (2014).
- [7] C. Li, S. Kota, C. Hu, M. Barsoum, J. Ceram. Sci. Technol., 7, 301-306, (2016).
- [8] C. E. Shuck, M. Han, M. Maleski, K. Hantanasirisakul, et.al. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2, 3368-3376, (2019).
- [9] M. A. Pietzka, J. C. Schuster, *Phase Equilib.*, 15, 392, (1994).
- [10] N.V. Tzenov, M.W. Barsoum, *Ceram. Soc.*, 83, 825, (2000).
- [11] X. H. Wang, Y.C. Zhou, *ceramic. Chem.*, 12, 455, (2012).
- [12] A. G. Zhou, C.A. Wang, Y. Huang, *Mater. Sci.*, 38, 3111, (2003).
- [13] S. Mohammadi, B. Ronnasi, M. Mahmoodian, 9th *iMat.* (2020).
- [14] C. Yang, S.Z. Jin, B. Y. Liang, S. S. Jia, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2, 3368-3376, (2019).
- [15] M. Johnson, Q. Zhang, D. Wang, *Nanomater. and Nanotech.*, 9, 1-9, (2019).
- [16] S. B. Li, H. X. Zhai, G. P. Bei, Y. Zhou, Z. L. Zhang, *Ceramics International*, 33, 169-173, (2007).
- [17] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Adv. Mater.* (2011).
- [18] M. Alhabeb, M. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, S. Sin, Y. Gogotsi, *Chem. Mater.*, 29, 7633-7644 (2017).
- [19] B. Ronnasi, S. Mohammadi, M. Mahmoodian, Z. Sanaee, *Int. Conf. of Nanotech. & nano science*, 30th December (2020).
- [20] M. Ghidui, M.R. Lukatskaya, M. Q. Zhao, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Nature*, 516, 78-81, (2014).
- [21] O. Mashtalir, O. M. R. Lukatskaya, M. Q. Zhao, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Adv. Mater.*, 27, 3501-6 (2015).
- [22] O. Mashtalir, M. Naguib, V. N. Mochalin, Y. Dall'Agnese, M. Heon, M. W. Barsoum, & Y. Gogotsi, *Nature communications*, 4, 1716, (2013).
- [23] L. Shen, X. Zhou, X. Zhang, Y. Zhang, Y. Liu, W. Wang, W. Si, X. Dong, *J. Mater. Chem. A*, 6, 23513-23520, (2018).
- [24] X. Xie, M.Q. Zhao, B. Anasori, K. Maleski, C.E. Ren, J. Li, B.W. Byles, E. Pomerantseva, G. Wang, Y. Gogotsi, *Nano Energy*, 26, 513-523 (2016).
- [25] L. Li, F. Wang, J. Zhu, W. Wu, *Dalt. Trans.* 46, 14880 14887 (2017).
- [26] J. Luo, W. Zhang, H. Yuan, C. Jin, L. Zhang, H. Huang, C. Liang, Y. Xia, J. Zhang, Y. Gan, X. Tao, *ACS Nano* 2017, 11, 2459-2469, (2016).
- [27] A. M. Bryan, L. M. Santino, Y. Lu, S. Acharya, J. M.

کارگرفتن این روش، افزون بر افزایش ظرفیت، مشکل ریزش ذرات مکسین که پیش از این در الیاف پوشش داده شده با مکسین رخ داده بود نیز برطرف شد و امکان وجود مقدار نسبتاً زیادی از پودر آن در الیاف فراهم شد. استفاده از این روش، همچنین، تولید کامپوزیت را از مصرف مواد افزودنی و binder بی‌نیاز کرد [۳۱].



شکل ۸- طرحواره از نحوه الکتروریسی محلول مکسین و پلی آکریلونیتریل و ایجاد نانوالیاف [۳۱].

۷. نتیجه گیری

در این مقاله، پس از معرفی خانواده مکسین‌ها و به طور خاص مکسین کربید تیتانیوم دو بعدی ($Ti_3C_2T_x$)، روش‌های ساخت فاز مکس Ti_3AlC_2 به عنوان پیش‌ماده و در ادامه روش‌های زدایش آن برای رسیدن به مکسین $Ti_3C_2T_x$ و نحوه افزایش کیفیت لایه‌های دوبعدی کربیدتیتانیوم به دست آمده توضیح داده شد. برای افزایش کیفیت لایه‌ها از جمله افزایش هدایت الکتریکی به روش‌های کاهش یون فلئور در سطح با استفاده از زداینده‌هایی همچون $LiF+HCl$ و NH_4HF_2 پرداخته شد. همچنین، برای ایجاد فاصله بین لایه‌ها به لایه‌نشانی مواد آلی مانند DMSO و TMAOH بر سطح اشاره شد. در ادامه، در مورد کاربرد این نانوصفحات در ساخت الکترود ابرخازن صحبت شد و روش‌های متنوعی که پژوهشگران برای غلبه بر چالش انباشتگی این نانوصفحات و افزایش ظرفیت و بهبود عملکرد از جمله افزودن نانومواد کربنی، نانوذرات فلزی و بسپارها مورد استفاده قرار داده‌اند، بررسی و بحث شد.

۸. منابع

- [1] M. Naguib, J. Come, B. Dyatkin, V. Presser, P.L. Taberna, P. Simon, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Electrochem. Commun.* 16, 61-64, (2012).
- [2] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, *ACS Nano*, 6, 1322-1331 (2012).
- [3] B. Anasori, M.R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, *Nat. Rev. Mater.* 2, 12-19, (2017).
- [4] M. Ghidui, M.R. Lukatskaya, M.Q. Zhao, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, *Conductive, Nature*, 516, 78-81 (2015).
- [5] Q. Tang, Z. Zhou, P. & Shen, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (40), 16909-16916, (2012).



- D'Arcy, Chem. Mater. 28, 5989–5998, (2016).
- [28] J. Cao, Y. Wang, J. Chen, X. Li, F.C. Walsh, J. H. Ouyang, D. Jia, Y. Zhou, 12, 5-42, (2015).
- [29] A. Vahidmohammadi, J. Moncada, H. Chen, E. Kayali, J. Orangi, C.A. Carrero, M. Beidaghi, J. Mater. Chem. A. 6 22123–22133, (2018).
- [30] M. Boota, Y. Gogotsi, Adv. Energy Mater. 9, 1–8, (2019).
- [31] A.S. Levitt, M. Alhabeb, C. B. Hatter, C. B. Sarycheva, A. Dion, Y. Gogotsi, Journal of Materials Chemistry A, 7(1), 269-277, (2019).

A review on the fabrication of $Ti_3C_2T_x$ MXene and its application as a supercapacitor electrode

Somayeh Mohammadi*

School of engineering science, College of engineering, Univetsity of Tehran, Tehran, Iran.

Abstract:

In this review paper, we discuss about the synthesis of Ti_3AlC_2 precursor and the etching process to reach to the $Ti_3C_2T_x$ layers and present different methods to delaminate the stacked nano-sheets. Early transition metal carbides or nitride nano-sheets (Generally called as MXenes) are one of the promising candidates for use in supercapacitor electrodes. These novel two-dimensional materials are attracted great attention due to their high surface area and charge storage capability with high density and velocity. The first introduced member of the MXene family is two-dimensional Titanium Carbide ($Ti_3C_2T_x$) which was presented by Naguib in 2011 at the Drexel University. This nano material has the highest electrical conductivity among the members of the MXene family and consequently, is more appealing to be used in battery and supercapacitor electrodes. Normally, Two-dimensional Titanium carbide is achieved by Aluminum etching from titanium-aluminum carbide precursor (Ti_3AlC_2) with the general name of MAXPhase by acidic etchants such as HF or LiF/HCl. Here, we discuss about the synthesis of Ti_3AlC_2 precursor and the etching process to reach to the $Ti_3C_2T_x$ layers and present different methods to delaminate the stacked nano-sheets. We also present the methods to improve the quality of the MXene layers such as removing F ions from the surface and delaminating the layers by introduction of organic molecules on the surface. In addition, we talk about the utilization of these nano-sheets as the active material in supercapacitor electrodes and review the introduced methods for enhancing the electrochemical performance of them by adding convenient nanostructures.

Keywords: MXene, Two-dimensional Titanium Carbide, MAX phase, Nano-sheet, supercapacitor