

بسم الله الرحمن الرحيم



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

پایان‌نامه کارشناسی ارشد فیزیک اتمی و مولکولی

بررسی اثر پردازش پلاسمای سرد بر خواص فیزیکی و

شیمیایی نانو لایه دو بعدی مکسین

نگارنده:

فائزه ذبیحی

اساتید راهنما:

دکتر سید ایمان حسینی

دکتر ماشاءالله رضا کاظمی

مهر ۱۳۹۹

شکر و قدردانی

حمد و سپاس خدای را که توفیق کسب دانش و معرفت را به ما عطا فرمود. در اینجا بر خود لازم می‌دانم از تمامی کسانی که در این راه پشتیبان، یار و یاور من بوده‌اند تقدیر و تشکر کنم.

از استاد گرامی و بزرگوار جناب آقای دکتر سید ایمان حسینی که از ابتدای راه با سعه صدر فراوان در کلیه مراحل پژوهش پامان نامه دلسوزانه هدایت نموده‌اند، نهایت تشکر و سپاس گزاری را دارم.

بجانب از استاد ارجمند و فرهیخته جناب آقای دکتر ماشاءالله رضا کاظمی که به عنوان راهنمای دوم مرا با راهنمایی و تسکینایی خود مورد لطف قرار داده‌اند قدردانی می‌نمایم.

سپاس بی‌دریغ از پدر و مادر مهربانم و خواهران دلسوزم که در تمامی مراحل پشتیبان، مشوق و همراهم بوده‌اند.

در پامان لازم می‌دانم از تمامی افرادی که به طور مستقیم و غیر مستقیم در به ثمر نشستن این پژوهش مرا همراهی و مساعدت و بخاری خود نموده‌اند و ویژه استاد گرامی جناب آقای دکتر منصور بزرگ، جناب آقایان علی عسکری، محمد مهدی شهیدی و سرکار خانم ناهید فرزانة صمیمانه تشکر و قدردانی کنم.

تهدنام

اینجانب **فائزه ذبیحی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک پلاسما دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه بررسی اثر پردازش پلاسمای سرد بر خواص فیزیکی و شیمیایی نانو لایه دو بعدی مکسین تحت راهنمایی جناب دکتر سید ایمان حسینی و دکتر ماشالله رضا کاظمی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده‌است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

هدف از این پژوهش، سنتز نانوذرات دو بعدی $Ti_3C_2T_x$ و بررسی اثر پارامتر توان دستگاه پلاسمای اسپاترینگ با اتمسفر آرگون بر مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، شیمیایی و الکتروشیمیایی نمونه‌های $Ti_3C_2T_x$ سنتز شده قبل و بعد از پردازش پلاسمایی است. در این راستا، ماده با ساختار فازی مکس با نام Ti_3AlC_2 از ترکیب پودری $2TiC/Al/Ti$ طی مراحل نظیر آسیاب سیاره‌ای و کوره با دمای بالا تولید شده و سپس، ماده با ساختار فاز مکسین به نام $Ti_3C_2T_x$ از پیش ماده Ti_3AlC_2 ، با استفاده از اسید هیدروفلوئوریک (HF) ۴۰٪ ساخته شد.

به منظور بررسی تاثیر پردازش پلاسمایی بر این ماده از تست‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش پرتوی ایکس (XRD)، طیف سنجی رامان (Raman)، طیف سنجی مادون قرمز (FTIR-ATR)، طیف سنجی نشر نوری (OES) و ولتامتری چرخه‌ای (CV) استفاده شد. نتایج نشان داد که تغییر پارامتر توان پلاسما تاثیر زیادی بر خواص ساختاری، شیمیایی و در نهایت الکتروشیمیایی $Ti_3C_2T_x$ دارد. در نمونه‌ها پس از پردازش پلاسمای آرگون، تغییراتی نظیر افزایش فاصله‌ی بین لایه‌ای و تغییر در گروه‌های عاملی سطح ایجاد شد که باعث افزایش عملکرد الکتروشیمیایی نمونه می‌شود.

کلمات کلیدی: $Ti_3C_2T_x$ ، پردازش پلاسمای آرگون، دستگاه اسپاترینگ، فاصله‌ی بین لایه‌ای، گروه-

های عاملی سطح

فصل اول: معرفی مکسین، ساختار خصوصیات و کاربردهای آن و همچنین توضیح پلازما و کاربردهایش

- ۱-۱ مقدمه..... ۲
- ۲-۱ مواد دوبعدی ۲
- ۳-۱ معرفی ۴
- ۱-۳-۱ ساختار ۴
- ۲-۳-۱ گروه‌های عاملی سطحی مکسین ۶
- ۳-۳-۱ سنتز مکسین ۷
- ۴-۱ خصوصیات و ویژگی‌های مکسین ۹
- ۵-۱ کاربردهای مکسین ۱۰
- ۱-۵-۱ تصفیه آب ۱۰
- ۲-۵-۱ باتری و ذخیره‌سازی انرژی ۱۰
- ۳-۵-۱ پوشش‌های رسانا ۱۱
- ۴-۵-۱ سنسورهای شیمیایی ۱۱
- ۶-۱ تاریخچه پلازما ۱۲
- ۱-۶-۱ پلازما چیست؟ ۱۲

۱۴	 ۲-۶-۱ تولید پلاسما
۱۵	 ۳-۶-۱ طبقه بندی پلاسما
۱۶	 ۱-۳-۶-۱ پلاسمای تعادلی
۱۷	 ۲-۳-۶-۱ پلاسمای غیر تعادلی
۱۷	 ۷-۱ دستگاه‌های پلاسمای سرد
۱۷	 ۱-۷-۱ تخلیه سد دی الکتریک (DBD)
۱۹	 ۲-۷-۱ پلاسما جت (APPJ)
۲۰	 ۳-۷-۱ رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما (PECVD)
۲۱	 ۴-۷-۱ گلایدینگ آرک (Gliding Arc)
۲۲	 ۵-۷-۱ اسپاترینگ (sputtering)
۲۳	 ۸-۱ پردازش پلاسمایی سطوح
۲۴	 ۹-۱ مروری بر مقالات

فصل دوم: معرفی روش‌های تشخیصی نانو ذرات و بعدی مکسین

۲۸	 ۱-۲ مقدمه
۲۸	 ۲-۲ طیف سنجی رامان (Raman)
۳۰	 ۳-۲ طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)
۳۲	 ۴-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

۳۳	۵-۲ طیف سنجی مادون قرمز (FTIR-ATR)
۳۵	۶-۲ طیف سنجی نشر نوری (OES)
۳۶	۷-۲ تست‌های الکتروشیمیایی پتانسیواستات-گالوانواستات (Galvanostat - Potentiostat) ...
۳۷	۱-۷-۲ ولتامتری چرخه‌ای (CV)

فصل سوم: جزئیات مراحل و چیدمان آزمایشگاهی

۴۲	۱-۳ مقدمه
۴۲	۲-۳ مواد اولیه
۴۳	۳-۳ تجهیزات مورد استفاده آزمایشگاهی
۴۳	۱-۳-۳ ترازوی دیجیتال
۴۳	۲-۳-۳ آسیاب سیاره‌ای
۴۴	۳-۳-۳ کوره تیوبی با دمای بالا
۴۵	۴-۳-۳ سانتریفیوژ
۴۵	۵-۳-۳ لایه نشانی به روش چرخشی (spin coating)
۴۶	۶-۳-۳ اسپاترینگ
۴۹	۴-۳ روش پژوهش
۴۹	۱-۴-۳ سنتز Ti_3AlC_2
۵۱	۲-۴-۳ اسید شویی و سنتز $Ti_3C_2T_x$

۳-۴-۳ پردازش پلاسمایی $Ti_3C_2T_x$ ۵۲

۳-۴-۱ آماده سازی زیرلایه و روش لایه نشانی ۵۲

۳-۴-۲ پارامترهای پلاسمای اسپاترینگ (Sputtering) ۵۲

فصل چهارم: بحث و نتایج مربوط به بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی نانوذرات دو بعدی مکسین

۱-۴ مقدمه ۵۶

۲-۴ بررسی اثر پارامترهای مختلف بر خواص ساختاری در سنتز Ti_3AlC_2 ۵۶

۱-۲-۴ بررسی تغییر در مواد اولیه در سنتز Ti_3AlC_2 ۵۶

۲-۲-۴ بررسی اثر زمان آسیاب سیاره‌ای در سنتز Ti_3AlC_2 ۵۷

۳-۴ بررسی اثر پارامتر توان در پردازش پلاسمایی مکسین با دستگاه اسپاترینگ

.....(sputtering) ۵۹

۱-۳-۴ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ۶۰

۲-۳-۴ طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) ۶۲

۳-۳-۴ طیف سنجی رامان (Raman) ۶۶

۴-۳-۴ طیف سنجی مادون قرمز (FTIR-ATR) ۶۹

۵-۳-۴ طیف سنجی نشر نوری (OES) ۷۰

۶-۳-۴ ولتامتری چرخه‌ای (CV) ۷۵

فصل پنجم: جمع‌بندی، تجربه‌گیری و پیشنهادات برای پژوهش‌های آینده

۷۸ ۱-۵ نتیجه‌گیری

۷۹ ۲-۵ پیشنهادات برای پژوهش‌های آینده

۸۱ مراجع

فهرست اشکال

شکل ۱-۱: رابطه بین ساختار گرافیت و گرافن ۳

شکل ۲-۱: جدول تناوبی عناصر تشکیل دهنده فاز MAX، M: فلز انتقالی (قرمز)، A: عنصر گروه

A (آبی)، و X: C و/یا N (سیاه) ۴

شکل ۳-۱: سنس لایه‌های Al از فاز مکس و ایجاد مکسین با گروه‌های سطحی ۵

شکل ۴-۱: سنتز مکسین از فاز MAX و غیر MAX ۹

شکل ۵-۱: حالت‌های ماده بر اساس دما و انرژی ۱۳

شکل ۶-۱: نمایی شماتیک از دستگاه DBD (با ساختار الکتروود صفحه‌ای) ۱۹

شکل ۷-۱: نمایی شماتیکی از دستگاه پلاسما جت ۲۰

شکل ۸-۱: تصویری از دستگاه PECVD ۲۱

شکل ۹-۱: نمایی شماتیکی از دستگاه گلایدینگ آرک ۲۲

شکل ۱۰-۱: فرآیند اسپاترینگ ۲۳

شکل ۱-۲: دستگاه رامان استفاده شده واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۲۹

شکل ۲-۲: (الف) دستگاه پراش پرتو ایکس واقع در دانشگاه صنعتی شریف، (ب) نمایی شماتیک از

- پراش پرتو ایکس منعکس شده در یک بلور ۳۰
- شکل ۲-۳: (الف) میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بکار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه‌ها و (ب) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه ۳۳
- شکل ۲-۴: دستگاه FTIR-ATR استفاده شده واقع در دانشگاه تهران ۳۴
- شکل ۲-۵: تصویری از دستگاه طیف سنج نشر نوری (OES) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۵
- شکل ۲-۶: آزمایش سه الکترودی با استفاده از پتانسیواستات ۳۸
- شکل ۲-۷: ولتاموگرام چرخه‌ای برای یک واکنش برگشت پذیر ۳۹
- شکل ۲-۸: دستگاه گالوانواستات/پتانسیواستات استفاده شده واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۳۹
- شکل ۳-۱: آسیاب سیاره‌ای پرانرژی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۴
- شکل ۳-۲: کوره تیوبی ۱۶۰۰ واقع در پژوهشکده مواد و انرژی کرج ۴۴
- شکل ۳-۳: دستگاه سانتریفیوژ یونیورسال با سرعت بالا واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۵
- شکل ۳-۴: دستگاه لایه نشانی چرخشی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۶
- شکل ۳-۵: شماتیکی از فرآیند اسپاترینگ ۴۷
- شکل ۳-۶: دستگاه اسپاترینگ ۳ کاتده به همراه تبخیر حرارتی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود ۴۸
- شکل ۳-۷: نمایی از چیدمان دستگاه اسپاترینگ جهت پردازش پلاسمایی نمونه ۴۸
- شکل ۳-۸: شماتیک مراحل انجام شده در بخش اول پژوهش ۴۹
- شکل ۳-۹: شماتیک مراحل انجام شده در بخش دوم پژوهش ۴۹
- شکل ۳-۱۰: شماتیک مراحل انجام شده در بخش سوم پژوهش ۴۹
- شکل ۴-۱: طیف XRD نمونه ی Ti_3AlC_2 با مواد اولیه متفاوت ۵۷

شکل ۲-۴: طیف XRD نمونه‌ی Ti_3AlC_2 سنتز شده با زمان آسیاب متفاوت	۵۸
شکل ۳-۴: تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده قبل و بعد از پردازش پلاسمای آرگون در	
مقیاس‌های مختلف	۶۱
شکل ۴-۴: طیف XRD نمونه‌های $Ti_3C_2T_x$ و Ti_3AlC_2	۶۲
شکل ۵-۴: طیف XRD نمونه‌ی $Ti_3C_2T_x$ پردازش نشده به همراه نمونه‌هایی با پردازش پلاسمایی در	
توان‌های مختلف	۶۴
شکل ۶-۴: طیف‌های رامان نمونه‌های $Ti_3C_2T_x$ قبل و بعد از پردازش پلاسمایی با توان‌های متفاوت	
	۶۷
شکل ۷-۴: طیف‌های FTIR-ATR نمونه‌های $Ti_3C_2T_x$ قبل و بعد از پردازش پلاسمایی با توان‌های	
متفاوت	۶۹
شکل ۸-۴: طیف نشر نوری پلاسما	۷۱
شکل ۹-۴: نمودار بولتزمن برای گونه‌های گاز آرگون Ar(I)	۷۴
شکل ۱۰-۴: منحنی ولتاژمتری چرخه‌ای نمونه‌های $Ti_3C_2T_x$ قبل و بعد از پردازش پلاسمایی	۷۵

فهرست جداول

جدول ۱-۱: روش‌های مختلف سنس مکس	۸
جدول ۲-۱: پارامترهای مهم پردازش پلاسمایی در مقالات	۲۶
جدول ۱-۳: مواد مصرفی در سنتز فاز مکس	۴۲
جدول ۲-۳: فهرست عناصر بر پایه جرم اتمی	۵۰
جدول ۳-۳: شرایط کوره در مرحله‌ی سنتز فاز Ti_3AlC_2	۵۰

- جدول ۴-۳: مواد اولیه متفاوت با شرایط یکسان برای سنتز فاز Ti_3AlC_2 ۵۱
- جدول ۴-۱: پارامترهای یکسان سنتز با دو مخلوط پودری متفاوت ۵۶
- جدول ۴-۲: شرایط یکسان سنتز با زمان آسیاب متفاوت ۵۸
- جدول ۴-۳: پارامترهای یکسان در پردازش پلاسمایی با دستگاه sputtering ۵۹
- جدول ۴-۴: FWHM و 2θ دو قله ترجیحی (۰۰۲) و (۰۰۴) ۶۳
- جدول ۴-۵: آنالیز ساختاری وابسته به ترکیب $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ با ساختار شش وجهی در نمونه‌های پردازش شده با پلاسما در توان‌های مختلف به ازای قله ترجیحی (۰۰۲) ۶۵
- جدول ۴-۶: FWHM طیف رامان برای نمونه‌های قبل و بعد از پردازش پلاسمایی ۶۷
- جدول ۴-۷: مشخصات گونه‌های فعال موجود در پلاسما در محدوده ۴۰۰-۶۹۰ nm ۷۲
- جدول ۴-۸: اطلاعات گونه‌های آرگون جهت اندازه‌گیری دما ۷۳

فصل اول

معرفی مکسین، ساختار، خصوصیات و کاربردهای آن و همچنین توضیح پلاسماد

کاربردهایش

۱-۱ مقدمه

مواد دو بعدی (2D) در دهه گذشته به دلیل کاربردهای بسیار زیاد و ویژگی‌های فوق‌العاده خود برای پرداختن به برخی از موضوعات مهم جامعه مانند ذخیره‌سازی انرژی، کمبود آب آشامیدنی و غیره مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. این توجه با جداسازی تک لایه‌ای از کربن (گرافن) و تعیین ویژگی‌های الکترونیکی آن آغاز شد [۱]. گرافن به علت داشتن خواص فوق‌العاده در رسانندگی الکتریکی و گرمایی، چگالی بالا و تحرک‌پذیری حامل‌های بار، رسانندگی اپتیکی و خواص مکانیکی به ماده‌ای منحصر به فرد تبدیل شده است.

یکی از جدیدترین و بزرگ‌ترین خانواده‌های مواد دوبعدی (2D) کاربیدهای فلزات انتقالی و نیتrideها به نام مکسین^۱ هستند که این پایان‌نامه به معرفی این ماده نسبتاً جدید می‌پردازد که شاید آینده درخشانی همچون گرافن، در انتظار آن باشد. البته باید خاطرنشان نمود که کشف این ماده نسبتاً جدید بوده و در مراحل نخستین توسعه و بسط ویژگی‌ها و کاربردها قرار دارد.

در فصل اول این پایان‌نامه مروری کوتاه بر معرفی، ساختار، کاربردها و ویژگی‌های مکسین‌ها داریم و در ادامه به توضیح مختصری از پلاسما، کاربردها و ویژگی‌هایش و همچنین تاثیر آن بر مکسین‌ها می‌پردازیم.

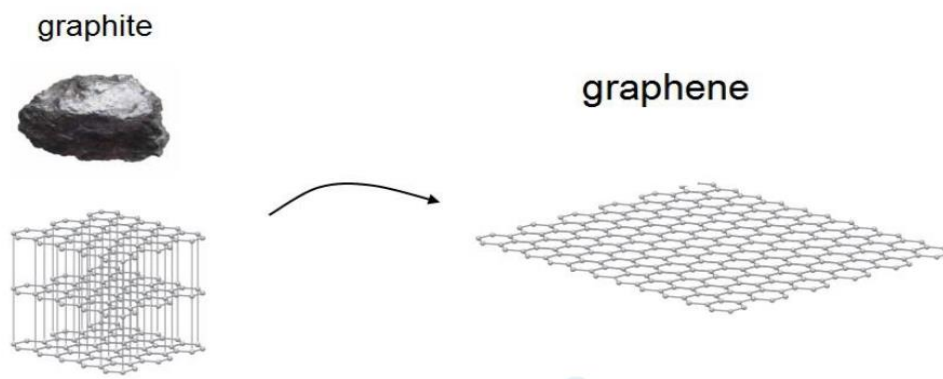
۱-۲ مواد دوبعدی

پایه اصلی نانوتکنولوژی بر استفاده از مواد است. هر ماده‌ای در فضا دارای سه بعد طول، عرض و ارتفاع است. اگر در ماده‌ای حداقل یکی از این سه بعد در محدوده‌ی نانومتری باشد به آن ماده، یک نانوساختار گویند. یک تقسیم‌بندی رایج در نانو مواد (نانو ساختارها)، تقسیم آن‌ها بر مبنای تعداد ابعادی است که در محدوده

^۱ MXene

نانومتری قرار دارند. اگر هر سه بعد یک ماده در محدوده نانومتری باشد به آن نانوساختار صفر بعدی گویند. به همین ترتیب اگر دو بعد ماده در محدوده نانو باشد به آن نانوساختار یک بعدی و اگر یک بعد در محدوده نانومتری باشد به آن نانوساختار دو بعدی گویند. در این نام‌گذاری چون بعد نانومتری در مقایسه با ابعاد دیگر طول کمتری دارد آن بعدی که در محدوده‌ی نانو قرار دارد بدون بعد (بدون طول) در نظر می‌گیرند [۲].

گرافن ورقه‌ای دو بعدی (2D) از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) است. اتم‌های کربنی در گرافن با هیبرید SP^2 به هم متصل شده‌اند. همان طور که در شکل ۱-۱ مشاهده می‌شود اگر یک تک لایه گرافیت را به طور مجزا در نظر بگیریم این تک لایه را گرافن (Graphene) می‌نامند [۳]. همچنین مواد 2D در بسیاری از برنامه‌ها مانند دستگاه‌های الکترونیکی (سنسورها، ترانزیستورها و غیره)، الکترودهای ذخیره انرژی الکتروشیمیایی و تقویت در کامپوزیت‌ها کاربرد دارند.



شکل ۱-۱: رابطه بین ساختار گرافیت و گرافن [۳].

۱-۳ معرفی

۱-۳-۱ ساختار

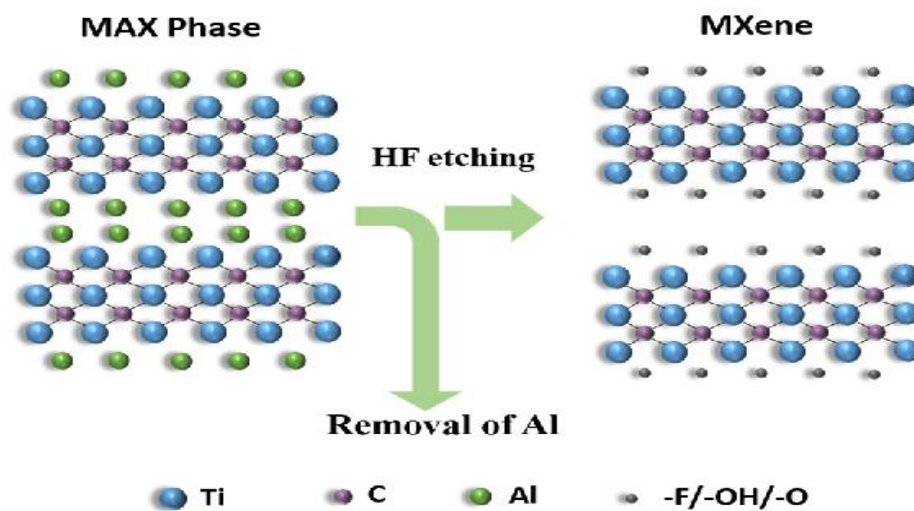
مکسین‌ها نوع جدیدی از مواد دوبعدی (2D) هستند و ساختار لایه‌ای دارند که توسط سنش لایه‌های A از فاز مکس^۱ ایجاد می‌شوند که این مکس فازها به نوبه‌ی خود، از یک خانواده بزرگ کاربیدهای فلزات انتقالی، نیتریدها و کربونیت‌ریدها تشکیل شده‌اند که دارای فرمول شیمیایی $M_{n+1}AX_n$ هستند، با n+1 لایه از M که بیانگر یک فلز انتقالی اولیه (مثل Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo) و A یک عنصر از (اغلب گروه‌های ۱۳ و ۱۴) جدول تناوبی و n لایه X که کربن و/یا نیتروژن است [۴-۶] که در شکل ۱-۲ تمامی عناصر تشکیل دهنده‌ی فاز مکس با رنگ‌های متفاوت مشخص شده است.

H																He			
Li	Be	Early transition metal					Group A element		C and/or N					B	C	N	O	F	Ne
Na	M													Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo		

شکل ۱-۲: جدول تناوبی عناصر تشکیل دهنده فاز MAX، M: فلز انتقالی (قرمز)، A: عنصر گروه A (آبی)، و X: C و/یا N (سیاه) [۶]

n می‌تواند اعداد 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 برای M_2X ، M_3X_2 و M_4X_3 تشکیل شده‌اند [۷].

^۱ MAX



شکل ۳-۱: سنش لایه‌های Al از فاز مکس و ایجاد مکسین با گروه‌های سطحی [۸]

همانطور که در شکل ۳-۱ مشخص شده است طی فرآیند سنش، عنصر گروه A از فاز مکس با استفاده از مواد شیمیایی مناسب جای خود را بدون از بین بردن لایه‌های MX، به گروه‌های خاتمه سطح همچون اکسیژن (-O)، هیدروکسیل (-OH) و فلوئور (-F) می‌دهد [۸]، همچنین در چند پژوهش، $Ti_3C_2T_x$ با گروه خاتمه سطح -Cl دیده شد و فرمول کلی به صورت $M_{n+1}X_nT_x$ خواهد شد که در آن T نماد گروه‌های سطحی می‌باشد [۹، ۱۰].

مکس‌ها ساختار لایه‌ای دارند، که در آن پیوندهای بین لایه‌ای بسیار ضعیف‌تر از پیوندهای درون لایه‌ای است [۱۱]، به عبارت دیگر پیوندهای بین M و X ترکیبی از پیوندهای یونی، فلزی و کووالانسی است که بسیار قوی‌تر از پیوندهای بین M و A می‌باشد [۱۲]. در نتیجه پیوند M و A در درجه حرارت بالا، تجزیه می‌شود و ساختار دوبعدی $M_{n+1}X_n$ حاصل می‌شود. در هنگام تغییر شکل، ورقه ورقه می‌شوند و ترکیبی از خواص غیر معمول و گاه منحصر به فردی بین خواص فلزات و سرامیک‌ها را نشان می‌دهند. به عنوان مثال، مشابه با فلزات، گرما و الکتریسیته را هدایت می‌کنند و مانند سرامیک‌ها، سخت، قوی، شکننده و مقاوم در برابر حرارت هستند [۱۳].

علاوه بر این، آن‌ها در برابر عوامل شیمیایی و شوک حرارتی مقاوم هستند. با این حال، این سرامیک‌ها به عنوان مواد سه بعدی تولید شده و یکی از اولین تجارب در تولید دو بعدی آن‌ها، به نانو صفحات " Ti_3C_2 " باز می‌گردد. محققان در تلاش برای حذف آلومینیوم از پودر تیتانیوم آلومینیوم کاربید " Ti_3AlC_2 "، آن را در دمای اتاق در اسید هیدروفلوئوریک قرار دادند. در نتیجه این فرآیند شیمیایی، که به آن لایه لایه کردن^۱ گفته می‌شود، نانو صفحات " Ti_3C_2 " دو بعدی حاصل شد. از همان موقع، به این مواد به عنوان یکی از خوپشاوندان گرافن، مکسین گفته شد و اینگونه مکسین برای نخستین بار، طی همکاری‌های تحقیقاتی پرفسور برسوم^۲ و همکارانش کشف و توسعه یافت [۴] و از آن زمان تا کنون تقریباً ۳۰ ترکیب جدید دیگر [۱۴] و حداقل هشت مسیر سنتز مختلف گزارش شده است.

نکته جالب در مورد مکسین، نام‌گذاری این ماده است. این ماده، از نوعی کریستال توده‌ای به نام مکس تولید شده و پسوند «ene» مشابه با Graphene به انتهای آن افزوده شده است [۱۵].

۱-۳-۲ گروه‌های عاملی سطحی مکسین

در مورد ساختار مکسین، دو تا چهار لایه از M با لایه‌های کربن و یا نیتروژن در هم آمیخته شده‌اند. همانطور که قبلاً گفته شد، سنش شیمیایی فاز مکس برای تولید مکسین‌ها منجر به جایگزینی لایه‌های A با گروه‌های خاتمه سطح می‌شود که O-، OH- و / یا F- می‌باشند. برخلاف گرافن، گروه‌های عاملی سطحی O- و یا OH-، باعث آبدوستی سطح این دسته از مواد می‌شود و تا حد زیادی این گروه‌های سطحی به روش سنش بستگی دارد [۱۶]. به عنوان مثال، $Ti_3C_2T_x$ به دست آمده از روش سنش به وسیله‌ی اسید HF حاوی چهار برابر گروه عاملی F- بیشتر از مواردی است که توسط مخلوط HCl/LiF سنش می‌شوند [۱۷].

^۱ Exfoliation

^۲ Barsoum

همچنین این گروه‌های عاملی، نقش زیادی در تعیین خصوصیات 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 $0.5/0$ و $1\text{eV}/0$ در آن‌ها می‌شود در حالی که Ti_3C_2 بدون خاتمه سطح، رفتار فلزی دارد [۱۸].

علاوه بر این، گروه‌های عاملی سطح می‌توانند بر کاربرد ذخیره سازی انرژی مکسین‌ها تاثیر گذار باشند. به عنوان مثال، مطالعات تئوری عملکردی چگالی (DFT^1) تایید کردند که Ti_3C_2 های بدون گروه‌های عاملی، یون‌های لیتیوم بیشتری را نسبت به همتای خود با گروه عاملی فلوئور ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2$)، ذخیره خواهند کرد زیرا گروه‌های عاملی سطح باعث مسدود کردن جذب لیتیوم می‌شوند [۱۹].

۳-۳-۱ سنتز مکسین

سنتز مکسین از طریق پیش‌ماده، روش بالا-پایین^۲ نام دارد. از لحاظ نوع پیش‌ماده که می‌تواند فاز مکس یا غیر مکس باشد این روش به دو زیر مجموعه تقسیم‌بندی می‌شود [۱۶, ۱۷].

متداول‌ترین پیش سازهای مکسین متعلق به یک خانواده بزرگ از کاربردهای سه بعدی لایه‌ای و نیتریدها است، که فاز مکس نام دارد [۲۲]. برای پیش‌ماده فاز مکس، مثل $\text{M}_{n+1}\text{AlX}_n$ یا $\text{M}_{n+1}\text{SiX}_n$ با روش‌های مختلف سنس پیوندهای بین لایه‌ای شکسته و به ترتیب تک عنصر Al و Si با گروه‌های سطحی جایگزین می‌شوند [۲۳].

همانطور که قبلاً گفته شد، برای به دست آوردن مواد دوبعدی، یک یا چند لایه‌ای اتمی از مواد لایه‌ای را جدا می‌کنند، که در آن پیوند لایه به لایه بسیار ضعیف‌تر از پیوند درون لایه‌ها است. همچنین در سال

^۱ Density functional theory

^۲ Top-down

۲۰۱۴، گیدیو^۱ و همکارانش [۲۴] نشان دادند که همچنین می‌توان مکس را با استفاده از مخلوطی از اسید هیدروکلریک (HCl) با لیتیوم فلوراید (LiF) و یا با غلظت‌های مختلفی از اسید هیدروفلوئوریک (HF) سنش کرد. روش‌های مختلف سنش در جدول ۱-۱ خلاصه شده است [۱۶].

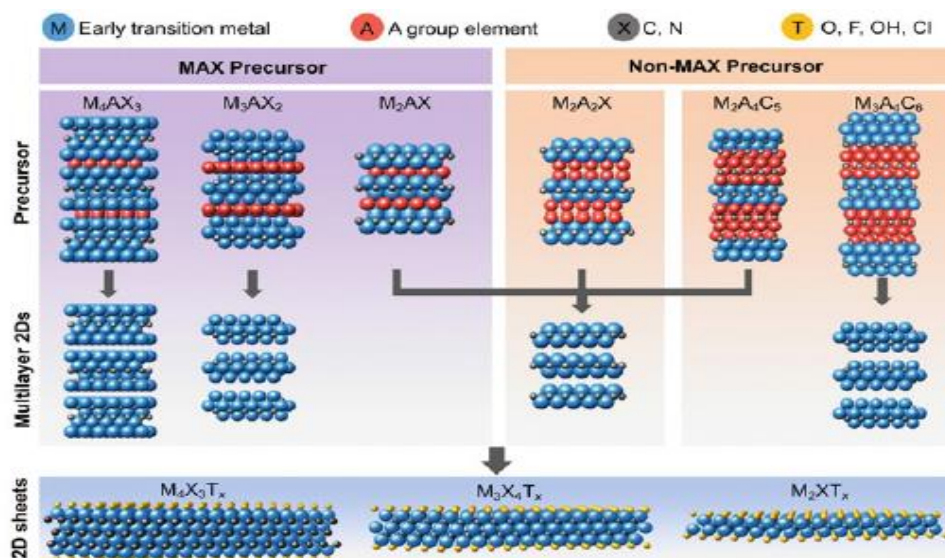
جدول ۱-۱: روش‌های مختلف سنش مکس

روش‌ها	ماده استفاده شده برای سنش	دما (°C)
Acid with fluorine	HF	Room temperature (RT) to ۵۵
	H ₂ O ₂ + HF	۴۰
	HCl + LiF	۳۵-۵۵
	HCl + (Na, K, or NH ₄ F)	۳۰-۶۰
	NH ₄ HF ₂	RT

عموماً، شرایط آزمایشی مانند زمان اچ کردن، درجه حرارت، اندازه ذرات فاز مکس و غلظت اسید مورد استفاده بر دستیابی عملکرد بهتر برای تولید مکسین با کیفیت بالاتر تاثیرگذار است [۲۵].

به تازگی برخی از پیش‌ماده‌های فاز غیر مکس برای تولید مکسین به کار برده شده است. به عنوان مثال، $Zr_3Al_3C_5$ به عنوان پیش‌ماده استفاده شده است، هرچند که عناصر تشکیل دهنده آن، شبیه پیش‌ماده‌های فاز مکس متصل به Al هستند، ولی در این پیش‌ماده لایه‌های Al-C، به جای لایه‌های خالص Al، سنش می‌شود تا مکسین Zr_3C_2 ایجاد شود [۲۶] هر دو پیش‌ماده‌ی فاز مکس و غیر مکس در شکل ۴-۱ نشان داده شده است.

^۱ Ghidui



شکل ۴-۱: سنتز مکسین از فاز MAX و غیر MAX [۲۱]

با توجه به این که عناصر تشکیل دهنده ترکیب و همچنین گروه‌های خاتمه سطح قابل تغییر هستند، خصوصیات و ویژگی‌های مکسین نیز به راحتی قابل تغییر است [۲۷].

۴-۱ خصوصیات و ویژگی‌های مکسین

این ماده ویژگی‌های بسیار جالبی دارد مثلاً، با این که در دسته سرامیک‌ها قرار دارد، برخلاف بسیاری از آن‌ها، رسانایی الکتریکی خوبی داشته و همین ویژگی، برای آن توانمندی و قابلیت فراوانی را در کاربردهای ذخیره‌سازی انرژی ایجاد می‌کند. خواص الکترونیکی مکسین‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است زیرا در اصل می‌توان با تغییر ترکیب عنصری مکسین و یا گروه‌های عاملی سطح، آن‌ها را تنظیم کرد. موارد دیگری همچون گاف نواری می‌تواند بر خصوصیات الکترونیکی مکسین‌ها تأثیر گذار باشند.

برخلاف گرافن آبدوست است و به همین دلیل، در بسیاری از کاربردها، می‌تواند یک ویژگی بسیار مثبت باشد همچنین انعطاف‌پذیر، چکش‌خوار و نرم است [۲۸]. با توجه به این ویژگی، می‌توان آن را به اشکال پیچیده‌ای قالب‌گیری نمود. (استفاده به شکل لوله یا صفحه برای ماده‌ای با رسانایی در حد فلزات،

بسیار مطلوب خواهد بود).

۱-۵ کاربردهای مکسین

مکسین‌ها، به عنوان مواد لایه‌ای رسانا با گروه عاملی سطح قابل تنظیم، در برنامه‌های ذخیره سازی انرژی (باتری‌های لیتیوم یونی، ابرخازن‌ها و غیره)، کامپوزیت‌ها، فوتوکاتالیز، تصفیه آب، سنسورهای گازی و غیره استفاده می‌شوند [۲۹، ۱۶].

محققان همچنین استفاده از آن را به عنوان تقویت کننده در کامپوزیت‌ها بررسی نموده‌اند که مانند خاک رس و گرافن، خواص مکانیکی را بهبود داده و نفوذپذیری گاز در پلیمر را کاهش می‌دهد. این ماده، همچنین به دلیل تنوع در شیمی سطح، حضور اکسید فلزات واسطه و سطح ویژه بالای آن، به طور بالقوه برای کاربردهای کاتالیزوری جذاب است. در ادامه با برخی از این کاربردها آشنا خواهیم شد:

۱-۵-۱ تصفیه آب

خواص قابل توجه مکسین، استفاده از آن را برای شیرین کردن آب و تصفیه پساب، ممکن نموده است. یافته‌ها نشان می‌دهند که Ti_3C_2 می‌تواند با بازدهی بسیار بالا، انرژی نور خورشید را برای خالص سازی آب از طریق تبخیر، استفاده نماید. برای بررسی کاربرد این مواد در تصفیه آب، محققان یک غشای نازک و انعطاف پذیر از آن ساختند که برای جلوگیری از اتلاف حرارتی، حاوی پلی استایرن است. این سیستم، می‌تواند در آب شناور شده و با نور خورشید، بخشی از آب را با راندمان ۸۴ درصد تبخیر نماید [۳۰].

۱-۵-۲ باتری و ذخیره سازی انرژی

مکسین‌های خاصی که به طور کامل لایه لایه شده‌اند، لایه‌هایی با ظرفیت‌های استثنایی برای استفاده در آند باتری تولید می‌کنند. دانشمندان، ترکیب موفقیت آمیزی از این ماده را با چندین مولکول آلی، از جمله دی

متیل سولفوکسید به دست آورده‌اند که به آن‌ها اجازه می‌دهد تا لایه‌های به هم چسبیده را به ورقه‌های کاملاً مجزای مکسین تبدیل نموده و در نهایت، با جدا کردن ورقه‌ها از محلول، کاغذهای مکسین را ایجاد نمایند. این کاغذ انعطاف‌پذیر و رسانا، ظرفیت لیتیوم یونی چهار برابری در مقایسه با مواد مکسین معمولی داشته و در عین حال، با نرخ شارژ بسیار بالاتر از گرافیت که در باتری‌های لیتیوم یونی تجاری استفاده می‌شود، همراه است [۳۱].

۳-۵-۱ پوشش‌های رسانا

مکسین برای تولید پوشش‌های رسانا مورد استفاده قرار گرفته است که از نظر مکانیکی قوی بوده و می‌تواند عملکرد خود را تحت کشش و خمش‌های سنگین حفظ نماید. پوشش‌های چندلایه مکسین، می‌توانند تحت تغییر شکل‌های مکانیکی در مقیاس بزرگ قرار گیرند، در حالی که سطح بالایی از رسانایی را حفظ می‌کنند. محققان به‌طور موفقیت‌آمیزی پوشش‌های چندلایه مکسین را روی ورقه‌های پلیمری قابل‌انعطاف، سیلیکون‌های قابل کشش، فیبر نایلونی، شیشه و سیلیکون، لایه نشانی نموده‌اند [۳۲].

۴-۵-۱ سنسورهای شیمیایی

تحقیقات نشان می‌دهد که مکسین، یکی از حساس‌ترین حسگرهای گازی است که تا کنون گزارش شده است. این مواد، دامنه تشخیص گازها را گسترش داده و ما را قادر می‌سازند تا غلظت‌های بسیار پایین را که قبلاً قادر به تشخیص آن نبودیم، شناسایی کنیم. برای درک بهتر کاربردهای حاصل از این ویژگی منحصربه‌فرد، به این مثال توجه کنید که مکسین می‌تواند گازهایی مانند آمونیاک و استون را که نشانه‌های زخم معده و دیابت هستند، در غلظت‌های بسیار پایین‌تر از حد تشخیص سنسورهایی که در حال حاضر در تشخیص پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند، شناسایی نماید. مزیت مکسین نسبت به مواد سنسوری معمولی، در ساختار متخلخل و ترکیب شیمیایی آن است که اجازه می‌دهد، مولکول‌های گاز را به صورت

انتخابی، بر سطح خود جذب نماید [۳۳].

در این پایان نامه به دنبال آن هستیم به کمک فناوری پلاسما به بررسی تغییرات ساختاری، شیمیایی و الکتروشیمیایی مکسین $Ti_3C_2T_x$ بپردازیم.

۱-۶ تاریخچه پلاسما

حدود ۹۹ درصد ماده تشکیل دهنده جهان در حالت پلاسما می باشد. این تخمین هرچند ممکن است دقیق نباشد، اما قابل قبول است. با توجه به این موضوع که درون ستارگان و جو آنها، سحابی های گازی و اغلب هیدروژن موجود در فضای بین ستارگان، پلاسما می باشد در همسایگی ما به محض اینکه جو زمین را ترک می کنیم با پلاسما روبرو می شویم. این پلاسما شامل بادهای خورشیدی و کمربند تشعشعی ون آلن می باشد. خورشید خود نمونه ای از یک پلاسمای بسیار داغ می باشد. ما در زندگی روزانه خود با تعداد محدودی از پلاسماها سروکار داریم. رعدوبرق، گاز رسانای موجود در لامپ فلئورسنت یا لامپ نئونی و شعله آتش نمونه هایی از پلاسماهای موجود بر روی کره زمین می باشند.

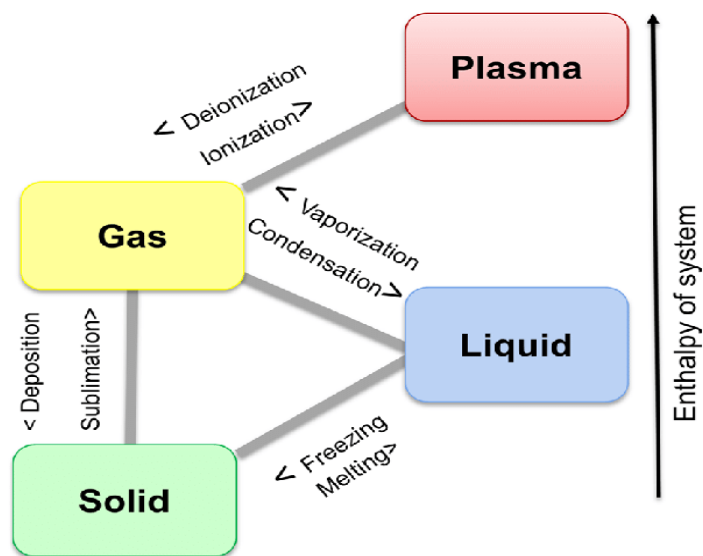
واژه پلاسما اولین بار در سال ۱۹۲۳ توسط لانگمویر^۱ برای توصیف گازی که توسط تخلیه الکتریکی در یک لوله ایجاد شده بود، استفاده شد. در ابتدا پلاسما در ارتباط با تخلیه الکتریکی در گازها و قوس های الکتریکی و شعله ها مورد نظر بود اما اینک در اختر فیزیک نظری، مساله گداخت و راکتورهای هسته ای گرمایی و مهار یون ها هم مورد اهمیت است [۳۴].

۱-۶-۱ پلاسما چیست؟

پلاسما حالت چهارم ماده نامیده می شود. از لحاظ علمی ماده در جهان به چهار دسته تقسیم می شود: جامد،

^۱ Langmuir

مایع، گاز و پلاسما [۳۵]. تمایز اصلی بین جامد و مایع و گاز اختلاف نیروهای چسبندگی مولکول‌های تشکیل دهنده آنها می‌باشد. به طوری که این نیروها در جامدات قوی، در مایعات ضعیف و در گازها تقریباً وجود ندارد. اگر یک جسم جامد (اولین حالت ماده) در معرض گرما قرار گیرد، ذرات تشکیل دهنده‌ی جسم انرژی لازم برای تغییر را دریافت کرده و در نتیجه به صورت مایع (دومین حالت ماده) درمی‌آید، اگر این مایع انرژی کافی دریافت کند، و این انرژی بتواند بر انرژی چسبندگی بین مولکولی غلبه کند، ذرات تشکیل دهنده‌ی مایع فرار کرده و به گاز (حالت سوم ماده) تبدیل می‌شود. متعاقباً، اگر انرژی به اندازه کافی به گاز داده شود انرژی سنتیکی ذرات بالا می‌رود. بر اثر برخورد ذراتی که انرژی سنتیکی آنها بالاتر از انرژی چسبندگی داخل مولکول‌ها می‌باشد، با ذرات گاز مولکول‌های گاز به تدریج انرژی کافی برای غلبه بر نیروهای درون مولکولی را به دست آورده و به اتم‌های تشکیل دهنده تبدیل می‌شوند. در این هنگام اگر انرژی بیشتری به گاز داده شود اتم‌های گازی انرژی مورد نیاز برای غلبه بر نیروهای نگه‌دارنده الکترون‌های بیرونی‌ترین اوربیتال را به دست می‌آورند و در نتیجه تبدیل به گاز یونیزه و یا پلاسما می‌شوند. در شکل ۵-۱ چهار حالت ماده نشان داده شده است [۳۶].



شکل ۵-۱: حالت‌های ماده بر اساس دما و انرژی [۳۵]

بنابراین، پلاسما به گاز یونیزه شده‌ای اطلاق می‌گردد که شامل الکترون‌ها، یون‌های مثبت و منفی، مولکول‌ها و اتم‌های خنثی و برانگیخته، گونه‌های شبه پایدار و رادیکال‌های آزاد می‌باشد که به دلیل نیروهای دور برد کولنی از خود رفتار دسته جمعی نشان می‌دهند [۳۷].

رفتار یک گاز خنثی توسط تئوری سنتیک گازی بیان می‌شود، بر اساس این تئوری نیروی بین مولکولی وجود ندارد و ذرات مسیر مستقیم خود را طی می‌کنند و برخور مولکول‌ها با یکدیگر باعث کنترل حرکت آن‌ها می‌شود و به طور کلی مولکول‌ها دارای حرکت برنولی هستند، در محیط پلاسما این حرکت تصادفی ذرات تشکیل‌دهنده، باعث تجمع محلی بارهای مثبت و منفی می‌شود که بر حرکت ذرات باردار که دور از این ناحیه هستند تاثیر می‌گذارد، بنابراین ذرات تشکیل‌دهنده‌ی پلاسما حتی وقتی از هم دور هستند بر هم اثر گذاشته، که این ویژگی رفتار گروهی یا دسته جمعی در پلاسما نامیده می‌شود [۳۸] بنابراین منظور رفتار گروهی در پلاسما حرکاتی است که نه تنها به شرایط موضعی بلکه به حالت پلاسما در نواحی دور نیز بستگی دارد. با توجه به این که یونیزه شدن در پلاسما بر اثر برخورد ذرات پراثرژی الکترونی با ذرات سنگین‌تر صورت می‌گیرد، اگر به پلاسما به طور کلی دور از نواحی تجمع بار نگاه شود ذرات باردار مثبت و منفی تقریباً برابر هستند و به این دلیل محیطی شبه خنثی ایجاد می‌شود.

۱-۶-۲ تولید پلاسما

پلاسما را می‌توان به صورت مجموعه‌ای از تعداد مساوی حامل‌های بار مثبت و منفی ذرات خنثی از جمله یون‌های دوقطبی اتم‌ها، مولکول‌ها، رادیکال‌های آزاد ذرات برانگیخته فوتون‌ها و الکترون‌ها که به طور مجموع از نقطه نظر بار الکتریکی خنثی است تعریف نمود. برای حفظ پلاسما بایستی انرژی به همان سرعتی که از دست می‌رود تامین گردد. مناسب‌ترین راه برای ایجاد پلاسما استفاده از میدان الکتریکی یا مغناطیسی می‌باشد. پلاسما در میدان الکتریکی هنگامی به وجود می‌آید که الکترون‌های آزاد از یک محیط گازی به

صورت اتفاقی به وسیله میدان الکتریکی و مغناطیسی به سطوح انرژی جنبشی برسند که در آن فرایندهای یونیزاسیون، برانگیختگی به وجود می‌آید. بسته به درجه یونیزاسیون و انرژی داخلی سیستم پلاسما را داغ یا سرد می‌نامند که در ادامه توضیح داده شده است. پلاسما همانند فلزات، نیمه‌رساناها، الکترولیت‌های قوی و گازهای معمولی رسانای الکتریسیته و گرما است که بستگی به درجه یونیزاسیون آن دارد [۳۹].

۱-۶-۳ طبقه بندی پلاسما

پلاسماها به وسیله‌ی مشخصه‌های مختلفی مانند دما، درجه یونیزاسیون، چگالی، منبع تغذیه و فشار توصیف می‌شوند. مقدار هر یک از این مشخصه‌ها، منجر به تقسیم‌بندی پلاسماها به روش‌های مختلف می‌شود. مثلاً انواع پلاسماها را می‌توان بر اساس درجه یونیزاسیون، به پلاسمای کم یونیزه که در آن درجه یونیزاسیون (نسبت تعداد الکترون به ذرات خنثی) از مرتبه $10^6 - 10^9$ می‌باشد و پلاسمای کاملاً یونیزه تقسیم‌بندی نمود. از نظر دمایی پلاسما را می‌توان به دو گروه اصلی درجه حرارت بالا و یا پلاسمای تعادلی و پلاسمای درجه حرارت پایین و یا غیرتعادلی متمایز کرد. پلاسما شامل ترکیبی از ذرات با اندازه، جرم و بار الکتریکی متفاوت می‌باشد. اگر پلاسما از لحاظ حرارتی دو سیستم در نظر گرفته شود، سیستم اول شامل الکترون‌ها و سیستم دوم شامل ذرات سنگین که متشکل از مولکول‌ها، اتم‌های خنثی و یون‌ها می‌باشد.

همان‌طور که پیش‌تر گفته شد الکترون‌ها از میدان الکتریکی خارجی انرژی گرفته و بخشی از این انرژی خود را با برخورد‌های الاستیک و غیر الاستیک به ذرات سنگین‌تر انتقال می‌دهند ذرات سنگین نیز در اثر تابش و یا انتقال حرارت به دیواره‌های ظرف حاوی پلاسما انرژی خود را از دست می‌دهند. اگر دمای الکترون‌ها را با T_e و دمای ذرات سنگین را با T_i نشان دهیم، تعادل ترمودینامیکی تنها در صورتی در پلاسما وجود دارد که شرط:

$$T_e = T_i$$

۱-۱

برقرار باشد.

همیشه نمی‌توان به شرایط تعادل در پلاسما رسید زیرا چنین پلاسماهایی فقط در ستارگان و شرایط خاص جوی وجود دارد و در آزمایشگاه ایجاد آن میسر نیست، گاهی اوقات به طور عملی این تعادل در نقاطی از پلاسما ایجاد می‌شود که در این صورت پلاسما در شرایط تعادل محلی می‌باشد که به آن پلاسمای تعادلی گفته می‌شود. در صورتی که دماهای مذکور باهم متفاوت باشند به یک پلاسمای غیر تعادلی رسیده و در این نوع پلاسما دمای ذرات سنگین خیلی پایین‌تر از دمای الکترون‌هاست. بنابراین دمای الکترون‌ها در این نوع پلاسما بسیار مهم می‌باشد [۴۰].

۱-۳-۶-۱ پلاسمای تعادلی

پلاسما تعادلی یا حرارتی به پلاسمایی گفته می‌شود که تقریباً به طور کامل یونیزه شده و به تعادل کامل ترمودینامیکی نزدیک شده باشد. پلاسماهای حرارتی در دماهای بالا وجود داشته و دارای انرژی زیادی هستند.

با وجود دو شرط اساسی زیر پلاسما، پلاسمای تعادلی نامیده می‌شود:

۱. بالا بودن دمای ذرات سنگین و یا پر انرژی بودن این ذرات به طوری که انرژی آن‌ها بین

$$10^2 \text{ تا } 10^6 \text{ الکترون ولت باشد.}$$

۲. در این نوع پلاسما فشار بالاتر از اتمسفر می‌باشد.

بالا بودن فشار در پلاسما باعث افزایش تعداد برخوردها بین الکترون‌ها و ذرات سنگین می‌شود. در

نتیجه در فشارهای بالا دمای الکترون‌ها برابر با دمای توده گاز می‌شود. دمای گاز در چنین شرایطی می‌تواند

به ۲۰۰۰۰ تا ۳۰۰۰۰ کلوین برسد. بنابراین با توجه به این شرایط به این نوع پلاسما، پلاسمای حرارتی گفته می‌شود [۴۱].

۱-۶-۲ پلاسمای غیر تعادلی

یکی دیگر از انواع پلاسماها، پلاسمای سرد یا غیر تعادلی است که درجه یونیزاسیون آن پایین است یا به عبارت دیگر تعداد ذرات باردار در محیط پلاسما نسبت به ذرات خنثی کمتر می‌باشد، که پلاسما غیر حرارتی نیز نامیده می‌شود.

از آنجایی که ذرات باردار خصوصاً الکترون‌ها سبک‌ترند تحت تاثیر میدان الکتریکی خارجی شتاب می‌گیرند و با برخورد با ذرات دیگر، انرژی خود را به آن‌ها منتقل می‌کنند و باعث تجزیه و یونیزه شدن دیگر ذرات می‌شوند، حال اگر فشار کم باشد و میدان الکتریکی به اندازه کافی قوی باشد، الکترون‌ها و قسمتی از یون‌ها انرژی سنتیکی بیشتری نسبت به ذرات خنثی که دارای حرکت تصادفی هستند، خواهند داشت در این صورت پلاسما نمی‌تواند از لحاظ ترمودینامیکی به تعادل برسد و پلاسمای غیر تعادلی خواهیم داشت و چون در این پلاسما دمای توده گاز خیلی کمتر از دمای الکترون‌ها و در حدود دمای محیط می‌باشد به این نوع پلاسما، پلاسمای سرد نیز گفته می‌شود [۴۱].

۱-۷-۲ دستگاه‌های پلاسمای سرد

در این بخش به اختصار به توضیح برخی از دستگاه‌های پلاسمای سرد فشار اتمسفری و خلا می‌پردازیم.

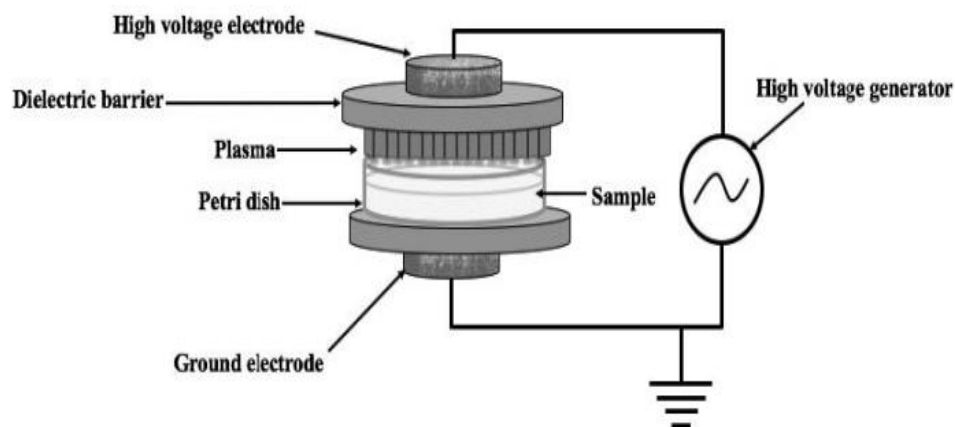
۱-۷-۱ تخلیه سد دی الکتریک (DBD)

تخلیه‌های سد دی الکتریک ساده‌ترین و در عین حال رایج‌ترین چشمه‌های پلاسمای سرد فشار اتمسفری هستند و با اعمال ولتاژ بالا میان الکترودهای فلزی که حداقل یکی از الکترودها با لایه نازکی از دی الکتریک

مانند شیشه یا کوارتز پوشانده می‌شود، ایجاد می‌شوند [۴۲]. دی‌الکتریک نقش کلیدی در کارکرد موثر تخلیه دارد. اعمال ولتاژ بالا در فضای بین دو الکتروود، میدان الکتریکی ایجاد می‌کند که باعث برانگیختگی لحظه‌ای الکترون‌ها از سطح کاتد می‌گردد و سپس توده الکترون‌ها به سرعت به سمت آند حرکت می‌کنند. سپس توده الکترون‌ها روی سطح دی‌الکتریک توزیع شده و میدان الکتریکی را به وجود می‌آورند که با میدان اصلی (ناشی از میدان اعمال شده) مخالف بوده و جریان تخلیه را محدود می‌کند [۴۳].

به این ترتیب وجود دی‌الکتریک از پیشرفت تخلیه‌ی غیر قابل کنترل و ایجاد جرقه جلوگیری می‌کند. بسته به نوع کاربرد، فاصله بین الکتروودها از ۰/۱ میلی‌متر تا چند سانتی‌متر متغیر است. برای شروع تخلیه در فضای تخلیه گاز در فشار اتمسفر به ولتاژی از حدود چند ۱۰۰ ولت تا چند کیلوولت نیاز است. DBDها معمولاً دارای درجه یونیزاسیون پایین می‌باشند (چگالی الکترونی حدود $10^{11} - 10^9 \text{ cm}^{-3}$) و جریان عبوری در تخلیه از مرتبه میلی‌آمپر است. مزیت اصلی DBDها شروع تخلیه آسان است. برای ایجاد تخلیه، تقریباً هر ترکیب گازی را می‌توان به کار گرفت، گازهای نجیب مانند هلیوم و آرگون و یا هوا و بخار آب با ترکیبی از گازهای واکنش پذیر مانند اکسیژن و نیتروژن. مزیت دیگر این نوع تخلیه‌ها سازگاری آن‌ها در آرایش‌ها و ساختارهای مختلف است [۳۷].

تخلیه‌های سد دی‌الکتریک کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف دارند که از جمله آن‌ها تولید اوزون، کنترل آلودگی، ضدعفونی کردن آب، ضدعفونی کردن هوا، میکروب‌زدایی سطوح، اصلاح سطوح پلیمری و غیره می‌باشند. شکل ۱-۶ نمایی شماتیک از این دستگاه را نشان می‌دهد.



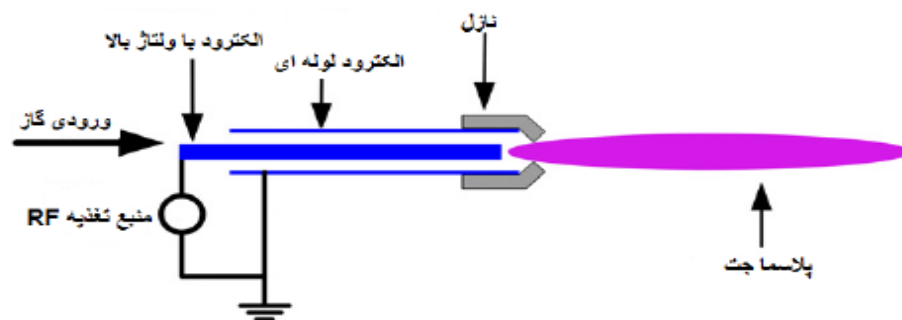
شکل ۱-۶: نمایی شماتیک از دستگاه DBD (با ساختار الکترود صفحه‌ای) [۴۳]

۲-۷-۱ پلاسما جت (APPJ)

با کمک دستگاه پلاسما جت می‌توان پلاسماهای سرد را در فشار اتمسفر تولید کرده و از آن برای اهداف مورد نظر استفاده کرد. اجزای تشکیل دهنده این دستگاه عبارتند از: کپسول گاز مورد نظر، الکترودهای داخلی یا خارجی که داخل نازل قرار گرفته‌اند. نازل شبیه به یک دوک است که از یک طرف آن گاز وارد نازل می‌شود و از طرف دیگر، گاز وارد شده به صورت پلاسما از آن خارج می‌شود که این دستگاه در شکل ۱-۷ به تصویر کشیده است. هم‌چنین به منظور تامین ولتاژ مورد نظر برای تبدیل گاز به پلاسما، یک منبع تغذیه هم وجود دارد. در این دستگاه می‌توان از منبع تغذیه با جریان مستقیم و یا با جریان متناوب استفاده کرد [۴۴].

پلاسما جت‌ها در دو ساختار طولی و عرضی به کار می‌روند. برای تولید پلاسما در این روش معمولاً از گازهای نجیب مانند هلیوم و آرگون و در برخی از موارد از ترکیب گاز نجیب و یک گاز واکنش‌پذیر مانند اکسیژن استفاده می‌شود. پلاسماهایی که از این طریق استفاده می‌شوند دارای چگالی از مرتبه‌ی

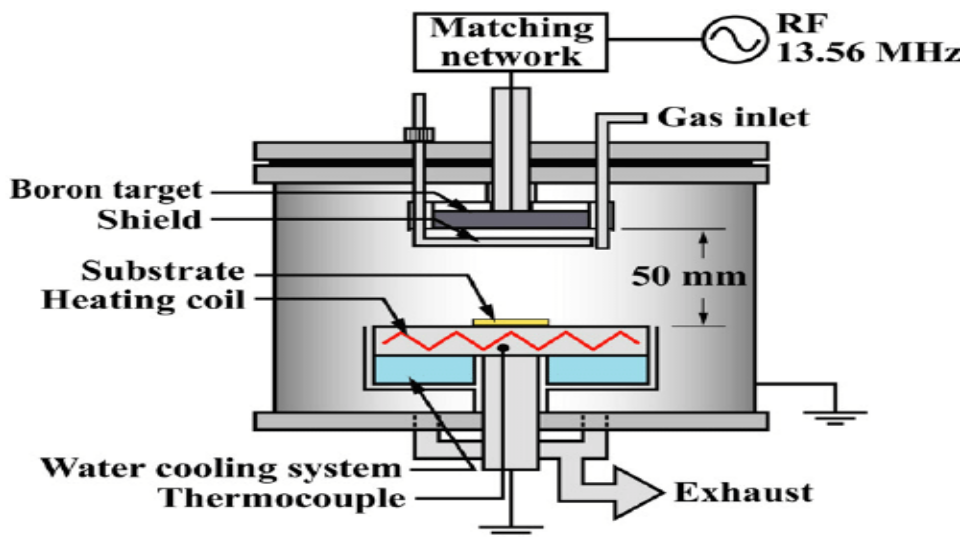
$10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ می‌باشند [۴۵]. در میان انواع روش‌های تولید پلاسمای غیر حرارتی، پلاสมา جت به دلیل قابل حمل بودن، توانایی شارش نقطه‌ای و مصرف پایین انرژی بسیار مورد توجه قرار گرفته است.



شکل ۷-۱: نمای شماتیکی از دستگاه پلازما جت [۴۴]

۳-۷-۱ رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار به کمک پلازما (PECVD)

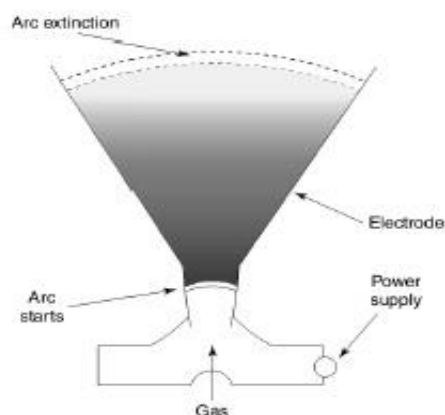
رایج ترین روش لایه نشانی آزمایشگاهی RF-PECVD است. محفظه شامل دو الکتروود با سطوح متفاوت است. توان RF معمولاً به صورت خازنی با الکتروود کوچک‌تر که زیرلایه بر روی آن قرار دارد جفت می‌شود و الکتروود دیگر (غالباً بدنه محفظه) به زمین متصل شده است. تصویری شماتیک از آن در شکل ۸-۱ نشان داده شده است. توان RF باعث ایجاد پلازما بین دو الکتروود می‌شود که تحرک بیش‌تر الکترون‌ها نسبت به یون‌ها در این پلازما یک فضا با فزونی بار مثبت در مجاورت الکتروودها ایجاد می‌کند. بنابراین پلازما ولتاژ مثبت‌تری نسبت به الکتروودها به وجود می‌آورد که جریان یونی و الکترونی به دیواره‌ها را همسان می‌کند. در این سیستم در دماهای پایین نیز قابلیت لایه نشانی با سرعت بالا وجود دارد و همچنین می‌توان تنش یا استرس را در لایه‌ی نشاندۀ شده کنترل کرد. از دیگر مزایای این سیستم می‌توان به پر کردن شکاف‌های بسیار ریز با کیفیت بالا در این روش، اشاره نمود [۴۶].



شکل ۸-۱: تصویری از دستگاه PECVD [۴۶]

۴-۷-۱ گلایدینگ آرک (Gliding Arc)

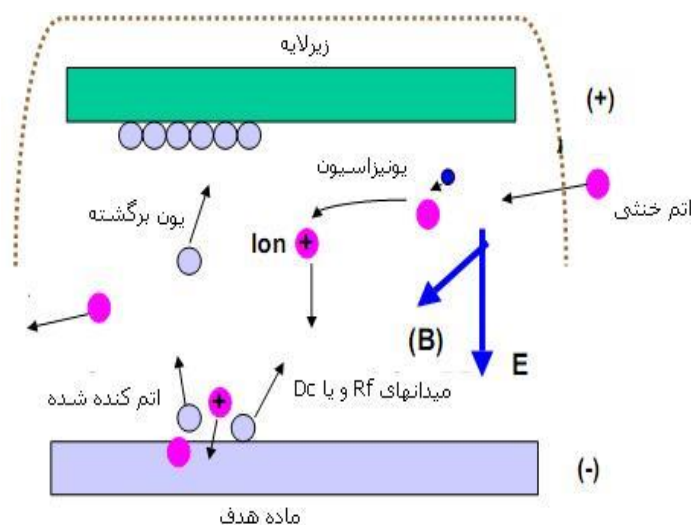
این راکتور حداقل دو الکترود واگرای تیغه شکل دارد. نمای شماتیک تخلیه قوس الکتریکی آن در شکل ۱-۹ نشان داده شده است. یک تخلیه ولتاژ بالا و با جریان نسبتاً کم در طول جریان گاز بین الکترودها تولید می‌شود. تخلیه‌ها در نزدیک‌ترین نقطه بین الکترودها شکل می‌گیرند و ناپدید می‌شوند. یک تخلیه دیگر فوراً در نقاط اولیه تشکیل می‌شود. شکل الکترودها، شرایط جریان و خصوصیات منبع تغذیه، مسیر تخلیه را برای کارکرد بهتر تعیین می‌کند. الکترودها احتیاج به خنک کردن ندارند، بنابراین انرژی الکتریکی مستقیماً و کامل به گاز انتقال می‌یابد. ولتاژ هم می‌تواند بالا مثل ۲۰ kV و جریان هم بالا تا ۵۰ A باشد [۴۷].



شکل ۹-۱: نمای شماتیکی از دستگاه گلایدینگ آرک [۴۷]

۱-۷-۵ اسپاترینگ (sputtering)

این روش یکی از پرکاربردترین روش‌های لایه نشانی فیزیکی می‌باشد که در سیستم‌های خلأ انجام می‌گیرد. با این روش می‌توان مواد رسانا و نارسانا را روی سطوح مختلف پوشش داد. در این روش، در محیط خلأ، یون‌های پر انرژی به سطح هدف برخورد و اتم‌های هدف را جدا کرده و در فضا پخش می‌کنند. با قرار دادن نمونه در منطقه مناسب، اتم‌های هدف روی سطح نمونه نشست و ساختار مستحکمی را تشکیل می‌دهند. بدین ترتیب لایه‌ی نازک روی نمونه تشکیل خواهد شد. فرآیند اسپاترینگ عبارت است از کندوپاش اتم‌های یا مولکول‌های هدف و ایجاد یک فیلم توسط یون‌های یک گاز خنثی که در پلاسما ایجاد شده و در میدان ایجاد کننده پلاسما شتاب می‌گیرند که در شکل ۱-۱۰ مشخص شده است [۴۸].



شکل ۱-۱۰: فرآیند اسپاترینگ [۴۸]

۸-۱ پردازش پلاسمایی سطوح

سطحی که در معرض پرتو دهی پلاسما قرار می گیرد توسط الکترون ها و یون های پلاسما بمباران می شوند. الکترون های تولید شده در میدان الکتریکی پلاسما، با توزیع گسترده ای از سرعت و انرژی با سطح برخورد کرده و منجر به قطع اتصالات زنجیره ای در لایه های بالایی سطح ماده می گردند و همچنین می توانند با ایجاد اتصال عرضی موجب تقویت ساختار ماده شوند.

از سوی دیگر یونش گاز به معنای حضور گونه های برانگیخته فراوان در گاز است. با استفاده از ترکیب گازی مناسب چنین گونه های برانگیخته ای با سطح بر هم کنش کرده و با تولید گروه های عاملی نظیر هیدروکسیل، کربونیل، کربوکسیل و یا گروه های آمین موجب تغییر در خواص شیمیایی سطح ماده می شوند [۴۹].

برخی از کاربردهای مهم پردازشی پلاسما عبارتند از:

- تغییر در ویژگی های سطح بدون اثر گذاشتن بر توده ماده

- تغییر در ساختار شیمیایی سطح مواد با اتصال یا جذب گروه‌های عاملی
 - ایجاد یا از بین بردن تک لایه‌های سطحی
 - افزایش یا کاهش بار سطح
 - بهبود پوشش سطحی و افزایش چسبندگی میان دو سطح
 - اصلاح رطوبت پذیری در نتیجه آبدوستی یا آب گریزی سطح با به کار گیری گاز یا ترکیب گازی مناسب
 - ایجاد آبدوستی سطوح توسط اکسیداسیون و تشکیل گروه‌های هیدروکسیل (OH) با پلاسمای اکسیژن.
 - ایجاد آب‌گریزی سطوح با لایه نشانی گروه‌های شامل فلئور (مثل CF, CF₂, CF₃, CF₄, SF₆, [۵۰])
- همچنین تغییر در انرژی سطح، زبری و ناهمواری، فعالیت سطحی، سختی، خوردگی، هدایت رسانایی، اصطکاک، مقاومت، ویژگی‌های دی الکتریکی، تمییز سازی، رفع آلودگی و سازگاری با محیط زیست از جمله ویژگی‌های سطحی قابل تغییر ضمن پردازش سطح می‌باشند.

۹-۱ مروری بر مقالات

روش‌های متعددی برای سنتز ماده مکس و مکسین وجود دارد که تاکنون مورد بررسی قرار گرفته‌اند. آقای گوگوتسی و همکاران [۵۱] در سال ۲۰۱۷ روش‌های مختلفی جهت سنتز مکسین ارائه دادند. ماده مکس و مکسین را با پارامترهایی نظیر مواد اولیه TiC:Ti:Al، زمان آسیاب ۱۸ ساعت برای فاز

مکس و برای مکسین، غلظت‌های متفاوت از HF (۵، ۱۰ و ۳۰ درصد) با زمان‌های متفاوت (۲۴، ۱۸ و ۵ ساعت) انجام دادند و نشان دادند که سنش با غلظت‌های بالاتر از HF مورفولوژی بهتری را ایجاد خواهد کرد. آقای شاهین^۱ و همکاران [۵۲] در سال ۲۰۱۶ سنتز مکس Ti_3AlC_2 را با مواد اولیه C:Ti:Al به روش مکانیکی با زمان‌های آسیاب متفاوت مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد در زمان آسیاب ۱۰ ساعت فازهایی از ماده تشکیل می‌شوند و در زمان‌های کمتر نمی‌توان Ti_3AlC_2 را سنتز کرد.

آقای یانگ^۲ و همکاران [۵۳] مواد اولیه TiC:Ti:Al، به مدت یک ساعت تحت آسیاب پر انرژی قرار دادند و سپس از کوره با دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت برای ادامه فرآیند سنتز مکس Ti_3AlC_2 استفاده کردند. و برای سنتز مکسین از HF ۴۰ درصد به مدت ۱۰ ساعت در دمای اتاق بهره گرفتند. گزارشات متعددی از سنتز مکس و مکسین با پارامترهای متفاوت وجود دارد که مجال تفسیرشان در این پژوهش نیست.

همچنین تلاش‌هایی در جهت بهبود خواص مکسین‌ها انجام شد تا فاصله بین لایه‌ای و گروه‌های عاملی آن‌ها را تغییر دهند. یکی از روش‌هایی که می‌تواند باعث افزایش فاصله بین لایه‌ای و تغییر در گروه‌های عاملی سطح مکسین‌ها شود پردازش پلاسمایی آن‌ها است این تغییرات باعث بهبود عملکرد این مواد در صنعت می‌شود که پارامترهای مهم پلاسمایی آن‌ها در جدول ۱-۲ به اختصار آورده شده است.

^۱ Shahin

^۲ Yang

جدول ۲-۱: پارامترهای مهم پردازش پلاسمایی در مقالات

نام مقاله	دستگاه	توان (W)	دما (°C)	اتمسفر
Ar plasma modification of 2D MXene Ti3C2Tx nanosheets for efficient capacitive desalination	ماکروویو	۴۰۰	۶۵۰	Ar
Plasma-modified Ti3C2TxCdS hybrids with oxygen-containing groups	ماکروویو	۱۴۰۰	۵۰۰	N ₂ /O ₂ ۲۰:۲۰
Synthesis and photocatalytic H ₂ -production activity of plasma-treated Ti3C2Tx MXene modified graphitic carbon nitride	پلاسمای جفت شده القایی	۱۴۰۰	۵۰۰	N ₂ /H ₂ ۲۰:۱۲

فصل دوم

معرفی روش های مشخصه یابی نانوذرات دو بعدی مکسین

۲-۱ مقدمه

بررسی خواص و ساختار مواد دوبعدی، نقش مهمی در جهت شناسایی و همچنین استفاده صنعتی بیشتر از این مواد را ایفا می‌کند. برای این بررسی، روش‌ها و دستگاه‌های مختلفی به کار گرفته می‌شود که با استفاده از آن‌ها می‌توان خواص مختلف این نانو ذرات دوبعدی، از قبیل خواص ساختاری، الکتروشیمیایی و همچنین مورفولوژی و توپوگرافی سطح را مورد مطالعه قرار داد. در این فصل به معرفی برخی از روش‌های مشخصه‌یابی نانو ذرات دوبعدی مکسین و پلاسمای مورد استفاده مانند طیف سنجی رامان (Raman)، طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف سنجی تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز (FTIR-ATR)، طیف سنجی نشر نوری (OES) و همچنین تست الکتروشیمیایی نظیر ولتامتری چرخه‌ای (CV) می‌پردازیم.

۲-۲ طیف سنجی رامان (Raman)

طیف سنجی رامان یک تکنیک طیف سنجی مولکولی است که با شناسایی مولکول‌ها سروکار دارد. در آزمایش‌های طیف سنجی رامان، فوتون‌های تک طول موج (عموما لیزر) به عنوان چشمه با شدت بالا به کار می‌رود. فوتون‌ها با مولکول‌ها برهمکنش می‌کنند و بازتابیده، جذب یا پراکنده می‌شوند. طیف سنجی رامان فوتون‌های پراکنده شده را مطالعه می‌کند. غالبا فوتون‌هایی که با مولکول‌ها برهمکنش می‌کنند، به طور کشسان پراکنده می‌شوند. به این نوع پراکندگی، پراکندگی رایلی گفته می‌شود و فوتون‌های پراکنده شده همان طول موج نور فرودی را دارند. اما کسر کوچکی از فوتون‌ها به طور غیرکشسان پراکنده می‌شود که به این نوع پراکندگی، پراکندگی رامان گفته می‌شود. در طی این پراکندگی و بر اثر انتقال انرژی میان فوتون تابیده شده و مولکول‌های ماده، طول موج اولیه تغییر کرده و در اثر از دست دادن انرژی، طول موج افزایش می‌یابد و یا در اثر گرفتن انرژی، طول موج کاهش می‌یابد. میزان این تغییرات انرژی متناسب با بسامد

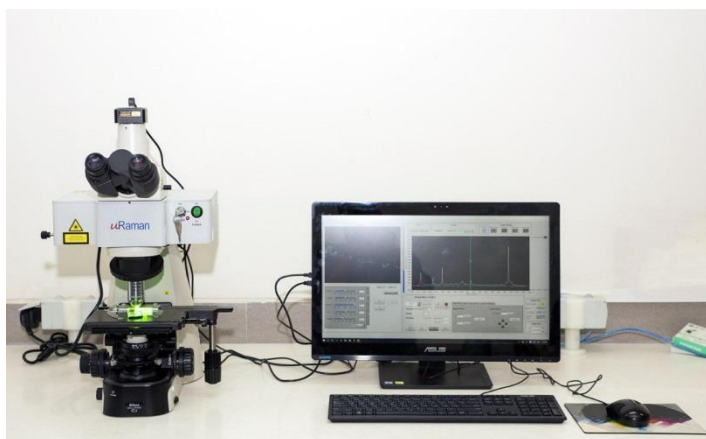
ارتعاشات مولکولی گونه پراکنده کننده نور می‌باشد. پس پراکندگی رامان به دو دسته کلی تقسیم بندی می‌شود دسته اول دارای طول بلندتر (انرژی کمتر) از تابش اولیه است که استوکس نامیده می‌شود و دسته دوم طول موج کوتاه‌تر (انرژی بیشتر) از تابش اولیه دارند که با نام آنتی استوکس شناخته می‌شوند. طیف‌های رامان هر مولکول، منحصر به فرد است. از این رو می‌توان از آن مانند "اثر انگشت" در تشخیص ترکیبات مولکولی روی یک سطح، درون یک مایع یا هوا استفاده کرد [۵۴].

شکل ۱-۲ تصویری از دستگاه طیف سنجی رامان مدل (uRaman-532-Ci) با گستره طیف سنجی ۱۰۰-۱۴۰۰۰ cm^{-1} با طول موج لیزر تحریکی ۵۳۲ nm مورد استفاده را نشان می‌دهد.

رابطه عدم قطعیت هایزنبرگ که در طیف سنجی رامان مورد استفاده قرار می‌گیرد که در زیر آورده شده است [۵۵].

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Delta E}{\hbar} = 2\pi C\Gamma(10^{-12}\text{s}) \quad (1-2)$$

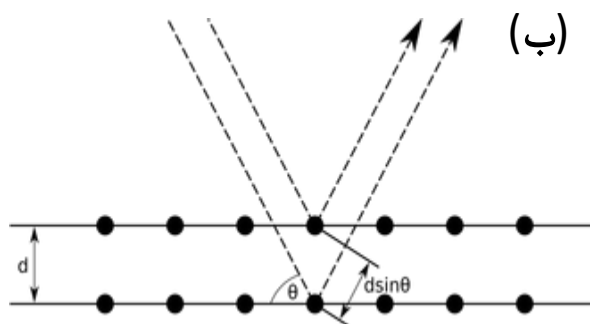
در این فرمول τ نیمه عمر فنون، $\hbar$ ثابت پلانک و Γ همان FWHM، نصف پهنای بلندترین پیک رامان است.



شکل ۱-۲: دستگاه رامان استفاده شده واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۲ طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)

XRD روشی قدیمی و پرکاربرد در بررسی خصوصیات بلورها و مطالعه ساختار مواد بلوری می‌باشد که در سال ۱۹۱۲ میلادی توسط فون لاوله کشف شد و توسط ویلیام هنری براگ و ویلیام لورنس براگ برای بررسی بلورها استفاده شد. پرتوهای ایکسی که برای پراش استفاده می‌شوند، در محدوده‌ی امواج الکترومغناطیس با طول موج‌هایی از مرتبه‌ی یک آنگستروم می‌باشند. به دلیل اینکه طول موج‌های پرتو ایکس در حدود مرتبه بزرگی فواصل اتمی بلورها می‌باشد، پراش این پرتوها برای بررسی ساختار بلوری مواد از قبیل ثابت شبکه، هندسه شبکه، تعیین کیفی مواد، تعیین فازهای بلوری، تعیین اندازه بلورها، جهت گیری ترجیحی، کرنش‌های بلوری و تراکم دررفتگی‌های شبکه‌ای مناسب است. شکل ۲-۲ (الف) دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD) با گسیل خط طیفی $\text{CuK}\alpha$ ($1/5406^\circ \text{A}$) را که برای مشخصه یابی ساختارهای نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفته است، نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲: (الف) دستگاه پراش پرتو ایکس واقع در دانشگاه صنعتی شریف، (ب) نمایی شماتیک از پراش پرتو ایکس منعکس شده در یک بلور

از قانون براگ، معادله (۲-۲)، رابطه بین فاصله صفحات (d) و موقعیت (θ) قله‌های موجود در الگوی پراش پرتو ایکس به دست می‌آید [۵۶].

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

(۲-۲)

که در این رابطه λ طول موج پرتو ایکس و n عدد صحیحی است که نشانگر مرتبه قله‌ی پراش می‌باشد. طرح شماتیک این فرآیند در شکل ۲-۲ (ب) ارائه شده است. حال با پیدا شدن d و با استفاده از رابطه زیر که مورد استفاده برای ساختار هگزاگونال (HCP)^۱ می‌باشد،

$$d_{hkl} = \left[\frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{1}{c^2} \right]^{-1/2} \quad (۳-۲)$$

می‌توان مقدار ثابت شبکه (c) را پیدا کرد [۵۷]. در این رابطه (hkl) معرف اندیس‌های میلر است.

داده‌های مربوط به پراش پرتو ایکس در مواد بلورین اطلاعات مفیدی همچون ثابت شبکه و بزرگی تمام پهنا در نصف بیشینه^۲ (FWHM) را در اختیار ما قرار می‌دهد، که با بهره گرفتن از FWHM می‌توان جزئیات خواص ساختاری از جمله، اندازه بلورک‌ها^۳، را بدست آورد. در این مورد اندازه بلورک‌ها از رابطه شرر بدست می‌آید [۵۸].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۴-۲)$$

در این فرمول β مقدار تمام پهنا در نیمه شدت بیشینه را نشان می‌دهد.

XRD به علت اصول فیزیکی ساده، تکنیکی کم هزینه و پرکاربرد می‌باشد. از جمله مزیت‌های XRD می‌توان به مواردی همچون عدم نیاز به خلاء، تخریب نشدن نمونه، آماده سازی سریع و آسان و همچنین مشخصه‌یابی سریع اشاره کرد. از محدودیت‌های XRD نیز می‌توان مواردی چون قدرت تفکیک پایین پیک-های مجاور، دشوار بودن شناسایی مواد دارای چندین فاز، نیاز به داده‌های استاندارد و نیاز به مقدار بالا از نمونه (در حد گرم) را نام برد.

^۱ Hexagonal close-packed

^۲ Full-Width at Half-Maximum (FWHM)

^۳ Crystal Size

۴-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین وسایلی که در ساختارهای با ابعاد نانو کمک فراوانی به ما می‌کند، دستگاه SEM با بهره‌گیری از پرتو الکترونی است، که در حقیقت اتم‌های موجود در سطح را با باریکه الکترونی جاروب کرده و تصویر نهایی را در یک صفحه نمایشگر نمایش می‌دهد. در شکل ۳-۲ (الف) نمایی از دستگاه FESEM^۱ واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می‌دهد که جهت بررسی مورفولوژی سطح ذرات نمونه مورد استفاده قرار گرفته است. در شکل ۳-۲ (ب) نمایی شماتیک از ساختار داخلی میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نشان داده شده است [۵۹]. در میکروسکوپ الکترونی روبشی، یک منبع باریکه‌ی الکترونی مثل رشته تنگستن مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما در FESEM از یک گسیل‌گر میدانی کاتد سرد استفاده می‌شود. در میکروسکوپ الکترونی روبشی الکترون‌ها به دلیل دریافت انرژی گرمایی که بیشتر از سد پتانسیل است، از منبع خارج می‌شود [۶۰]، در میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، میدان الکتریکی بسیار زیاد به فلز اعمال شده و باعث خارج شدن الکترون‌ها از آن می‌شود. سپس الکترون‌ها توسط دو آند شتاب‌دهی شده و به نمونه برخورد می‌کنند. با کانونی کردن پرتو الکترونی بر روی نمونه می‌توان تصویری با دقت و کیفیت بالا از دستگاه بدست آورد.

^۱ Field Emission Scanning Electron Microscopy



شکل ۲-۳: (الف) میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بکار گرفته شده در مورفولوژی سطح نمونه‌ها و (ب) تصویر شماتیک از اجزاء داخلی مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه

۵-۲ طیف سنجی مادون قرمز (FTIR-ATR)

در این تحقیق برای شناسایی گروه‌های عاملی ایجاد شده و یا تغییر کرده در مراحل مختلف آزمایش از دستگاه FTIR-ATR^۱ استفاده شد. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) روشی است که برای بدست آوردن طیف مادون قرمز جذب یا انتشار یک ماده جامد، مایع یا گاز استفاده می‌شود. یک طیف سنج FTIR همزمان داده‌های با وضوح طیفی بالا را در یک طیف وسیعی جمع آوری می‌کند. این مزیت قابل توجهی نسبت به یک طیف سنج پراکننده (رامان) دارد، که شدت را در یک دامنه باریک از طول موج در یک زمان اندازه گیری می‌کند. اصطلاح طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه از آنجا ناشی می‌شود که برای تبدیل داده‌های خام به طیف واقعی، به یک تبدیل فوریه (یک فرایند ریاضی) نیاز است. طیف سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. برهمکنش تابش مادون قرمز با یک نمونه باعث تغییر انرژی ارتعاشی پیوند در مولکول‌های آن می‌شود و روش مناسبی برای شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی است.

^۱ Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance

در تکنیک ATR از خواص بازتاب داخلی کل (total internal reflection) استفاده می‌شود. ATR از ویژگی بازتاب کلی داخلی و در نتیجه ایجاد موج ناپایدار استفاده می‌کند. پرتوی نور مادون قرمز از طریق کریستال ATR عبور می‌کند به گونه‌ای که حداقل یک بار از سطح داخلی در تماس با نمونه منعکس می‌شود. این انعکاس موج ناپایدار را تشکیل می‌دهد که به نمونه می‌رسد. عمق نفوذ به نمونه معمولاً بین ۰/۵ تا ۲ میکرومتر است که مقدار دقیق آن توسط طول موج نور، زاویه برخورد و ضرایب شکست برای کریستال ATR و محیط تعیین می‌شود. تعداد بازتاب‌ها ممکن است با تغییر زاویه برخورد متفاوت باشد. پرتوها پس از خروج از بلور، توسط یک آشکارساز جمع می‌شوند. دسترسی، چرخش سریع نمونه و سهولت FTIR-ATR منجر به استفاده قابل توجهی از سوی جامعه علمی شده است. در نتیجه آنالیز FTIR و همین‌طور آنالیز ATR به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و شناسایی ترکیبات آلی، پیوندهای شیمیایی و شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی به کار می‌رود. شکل ۲-۴ دستگاه FTIR-ATR مورد استفاده واقع در دانشگاه تهران را نشان می‌دهد [۶۱].



شکل ۲-۴: دستگاه FTIR-ATR استفاده شده واقع در دانشگاه تهران

۲-۶ طیف سنجی نشر نوری (OES^۱)

برای شناسایی و تحلیل شعله پلاسما و گونه‌های واکنش پذیر موجود در پلاسما در محدوده‌ی نواحی مرئی-فرابنفش از طیف سنجی نشر نوری استفاده می‌شود و اطلاعاتی نظیر ساختار و عناصر پلاسما و همچنین دما و توزیع انرژی و فرآیندهای شیمیایی در پلاسما را در اختیار ما قرار می‌دهد. اساس کار این دستگاه بر مبنای انرژی گسیل شده از یک اتم یا یون برانگیخته است [۶۲].

برای اندازه‌گیری و تعیین گونه‌های فعال موجود در پلاسمای آرگون توسط طیف گسیل نوری از دستگاه اسپکتروفتومتر واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود مدل AvaSpec-ULS3648 RS استفاده شد (شکل ۲-۵). دستگاه مذکور در ناحیه‌ی UV-VIS محدوده‌ی طول موجی nm ۸۵۰-۲۰۰ با رزولوشن nm ۰/۳ را پوشش می‌دهد.



شکل ۲-۵: تصویری از دستگاه طیف سنج نشر نوری (OES) واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

^۱ Optical emission spectroscopy

پارامترهای اپتیکی مانند دما و چگالی با استفاده از این آنالیز و روابط زیر محاسبه می شوند [۶۳]. برای حالتی که تعادل ترمودینامیکی به طور کامل برقرار نیست از روش نمودار بولتزمن، دما را به دست می آوریم.

$$\ln\left(\frac{\lambda_{ij}I_{ij}}{hcA_{ij}g_j}\right) = -\frac{1}{KT}(E_j) + \ln\left(\frac{n}{U(T)}\right) \quad (5-2)$$

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega\left(\frac{N_e}{10^{16}}\right) \quad (6-2)$$

در روابط بالا I_{ij} و λ_{ij} به ترتیب شدت و طول موج مربوط به انتقال از i به j ، h ثابت پلانک، c سرعت نور، n تراکم عددی گونه های گسیل شده، $U(T)$ تابع پارش، A_{ij} احتمال انتقال بین سطح i و j ، K ثابت بولتزمن، T دمای برانگیختگی، g_j وزن آماری سطح انرژی بالایی و E_j سطح انرژی بالایی در واحد الکترون ولت است. همچنین $\Delta\lambda_{1/2}$ نیم پهنا قله طیفی پهن شدگی استارک، N_e چگالی الکترون، ω پارامتر ضربه الکترون است.

رابطه (۵-۲) یک نمودار خطی است که اگر $\ln\left(\frac{\lambda_{ij}I_{ij}}{hcA_{ij}g_j}\right)$ را بر اساس E_j رسم کنیم، از طریق شیب خط می توان دما را محاسبه کرد. همچنین محدودیت این تکنیک این است که فرد نیاز به دانستن مقدار پارامتر ضربه الکترون دارد و در این مورد، مرجع [۶۴] مجموعه خوبی از داده های پهنای استارک است. با قرار دادن مقدار پارامتر الکترون و نیم پهنا در رابطه (۶-۲) چگالی الکترون به دست می آید.

۷-۲ تست های الکتروشیمیایی پتانسیواستات-گالوانواستات

(Galvanostat - Potentiostat)

محصولات پتانسیواستات - گالوانواستات (Galvanostat - Potentiostat) برای انجام تست های

متداول الکتروشیمیایی همچون کرنو پتانسیومتری (شارژ-دشارژ)، کرنو آمپرومتری و ولتامتری چرخه-ای و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی روی انواع باتری‌ها، پیل‌های سوختی، ابرخازن‌ها، سلول خورشیدی و تست خوردگی استفاده می‌شوند. با استفاده از این دستگاه‌ها اطلاعاتی درباره موارد زیر به دست می‌آید:

- کیفیت و کارایی
- طول عمر باتری
- کمک به انتخاب بهترین مواد در ساختار باتری (الکتروود و الکترولیت)

۱-۷-۲ ولتامتری چرخه‌ای (CV^۱)

برای بررسی مکانیسم واکنش‌های الکتروودی اکسید و احیا، تکنیک‌های الکتروشیمیایی متعددی وجود دارد. یکی از تکنیک‌های مهم و آسان که به صورت گسترده از آن استفاده می‌شود، ولتامتری چرخه‌ای است. برای انجام آزمایشات ولتامتری چرخه‌ای نیاز به استفاده از یک پیکربندی سه الکتروودی، شامل یک الکتروود کار (WE^۲)، یک الکتروود مرجع (RE^۳) و یک الکتروود کانتر (CE^۴) می‌باشد شکل (۲-۶). با استفاده از این پیکربندی در دستگاه پتانسیواستات منحنی‌های پتانسیل-جریان که ولتاگرام چرخه‌ای نام دارند به دست

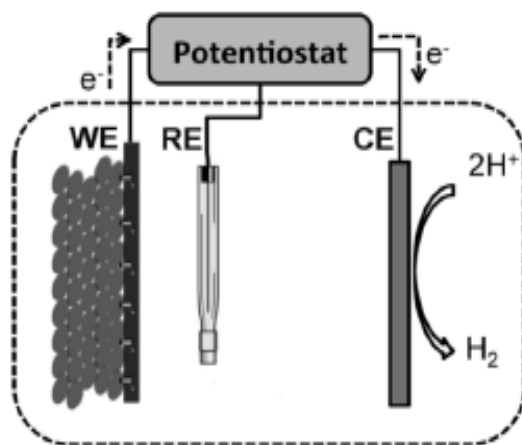
^۱ Cyclic Voltammetry

^۲ Working Electrode

^۳ Reference Electrode

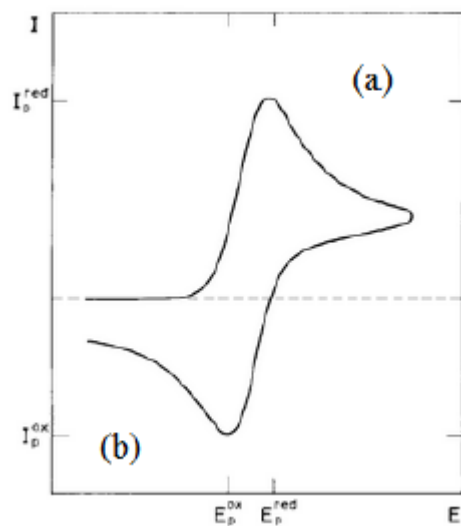
^۴ Counter Electrode

می‌آید. اساس کار دستگاه پتانسیواستات کنترل ولتاژ بین الکترود کار و مرجع، برای اندازه‌گیری جریان بین الکترود کار و کانترا می‌باشد [۶۵].



شکل ۲-۶: آزمایش سه الکترودی با استفاده از پتانسیواستات [۶۵].

در ولتامتری چرخه‌ای، پتانسیل الکترود بطور خطی در برابر زمان تغییر می‌کند. سرعت اسکن که بر حسب ولت بر ثانیه بیان می‌شود نشان‌دهنده سرعت تغییر ولتاژ در زمان است. هر چرخه ولتاموگرام در واکنش برگشت پذیر از دو بخش آندی و کاتدی تشکیل شده است. همانطور که در شکل ۲-۷ نشان داده شده، قسمت (a) مربوط به واکنش‌های آندی و قسمت (b) مربوط به واکنش‌های کاتدی است.



شکل ۲-۷: ولتاموگرام چرخه‌ای برای یک واکنش برگشت پذیر

شکل ۲-۸ دستگاه پتاسواستات/گالوانواستات مورد استفاده در این پروژه را که برای بررسی خواص الکتروشیمیایی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفته است، نشان می‌دهد.



شکل ۲-۸: دستگاه گالوانواستات/پتانسیواستات استفاده شده واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

فصل سوم

جزئیات مراحل و میدان آزمایشگاهی

۱-۳ مقدمه

در این فصل Ti_3AlC_2 که یکی از فاز مکسها است سنتز و طی فرآیند سنش^۱ با اسید HF، عنصر Al در آن با گروه عاملی سطح -OH، -O و -F جایگزین شده و فرمول کلی به صورت $Ti_3C_2T_x$ می‌شود که در آن T نماد گروه‌های عاملی سطحی است. برای سنتز این دسته از مواد راه‌های گوناگونی وجود دارد که در این فصل روش بهینه‌ای برای تولید آن انتخاب شد و مراحل عملی پردازش پلاسمایی $Ti_3C_2T_x$ به وسیله‌ی دستگاه اسپاترینگ با پارامترهای مشخص بیان شده است.

۲-۳ مواد اولیه

در مرحله اول آزمایش‌ها برای ساخت Ti_3AlC_2 از عنصر پودری آلومینیوم (Al)، عنصر تیتانیوم (Ti)، تیتانیوم کاربید (TiC) و گرافیت (C) مطابق با جدول ۱-۳ به عنوان مواد اولیه و در مرحله دوم از هیدروفلوئوریک اسید (HF) برای اچ کردن عنصر آلومینیوم (Al) از پودر Ti_3AlC_2 که حاصل از سنتز مرحله اول است، استفاده شد.

جدول ۱-۳: مواد مصرفی در سنتز فاز مکس

CAM number	شرکت/ کشور	اندازه دانه	درصد خلوص	مواد واکنش‌دهنده
۹۰۱۰۲۳	آلمان	$< 63 \mu m$	٪۹۹	Al
۹۰۴۰۰۳	بلژیک	$< 63 \mu m$	٪۹۹	Ti
۹۰۴۱۰۱	بلژیک	$< 100 \mu m$	٪۹۹	TiC
۹۹۰۰۰۱		$< 45 \mu m$		Graphite

^۱ Etching

۳-۳ تجهیزات مورد استفاده آزمایشگاهی

۳-۳-۱ ترازوی دیجیتال

برای وزن کردن پودرهای مورد استفاده در ساخت نمونه‌ها از ترازوی دیجیتالی ساخت کشور سوئیس و با دقت اندازه‌گیری ۴ رقم اعشار استفاده شد.

۳-۳-۲ آسیاب سیاره‌ای

از دستگاه آسیاب سیاره‌ای جهت سنتز نانو ذرات فلزی و سرامیکی و همچنین انجام واکنش‌های مکانو شیمیایی در سنتز نانو ساختارهای مختلف استفاده می‌شود. دستگاه از یک دیسک چرخان اصلی و دو کاپ چرخان که بر روی این دیسک و در خلاف جهت چرخش آن می‌چرخند تشکیل شده است. در داخل کاپ‌ها پودر مورد نظر ریخته شده و تعدادی گلوله که جنس، اندازه، تعداد و توزیع اندازه آن‌ها با توجه به شرایط کار انتخاب و به کاپ اضافه می‌شود. گلوله‌ها به پودر ضربه وارد می‌کنند و در هر لحظه مقدار کمی از پودر ما بین گلوله‌ها، و یا گلوله‌ها و دیواره‌ی کاپ قرار گرفته و بسته به سرعت چرخش دیسک اصلی و کاپ‌ها انرژی زیادی به آن وارد می‌شود که باعث شکستن برخی پیوندها می‌شود. در اینجا به منظور دستیابی به مخلوطی همگن از پودرهای مواد اولیه و کاهش سایز ذرات به مقدار کمتر از $38\ \mu\text{m}$ ، از آسیاب گلوله‌ای ماهواره‌ای، ساخت شرکت امین آسیا فناور پارس کشور ایران استفاده شد. برای جلوگیری از ایجاد واکنش مخلوط پودری در حین فرآیند گلوله‌های زیرکونیا و محفظه‌ای از جنس پلی اتیلن مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۳-۱: آسیاب سیاره‌ای پرانرژی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۳-۳ کوره تیوبی با دمای بالا

برای تفجوشی نمونه پودری از کوره با دمای بالا حداکثر تا دمای 1600°C ، تحت اتمسفر آرگون واقع در پژوهشکده مواد و انرژی کرج استفاده شد.



شکل ۳-۲: کوره تیوبی 1600°C واقع در پژوهشکده مواد و انرژی کرج

۳-۳-۴ سانتریفیوژ

سانتریفیوژ دستگاهی است که با استفاده از نیروی گریز از مرکز، اجزای یک محلول را که دارای دانسیته های متفاوت می باشند، از هم جدا می کند. نمونه در دستگاه سانتریفیوژ با چرخش سریع حول یک محور ثابت به حالت افقی و یا در زوایای مختلف درآمده و نیروی گریز از مرکز بر آن اعمال می شود. در این پروژه به منظور جداسازی پودر از محلول از سانتریفیوژ ساخت شرکت پل ایده آل تجهیز کشور ایران استفاده شد.



شکل ۳-۳: دستگاه سانتریفیوژ یونیورسال با سرعت بالا واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۳-۵ لایه نشانی به روش چرخشی (spin coating)

این روش مبتنی بر نیروی گریز از مرکز است. در این روش زیر لایه بر روی صفحه دواری که قابل چرخیدن است قرار می گیرد و محکم (معمولاً به وسیله اعمال یک خلاء ناچیز) به آن می چسبد. سپس مقدار معینی از محلول حاوی ماده روکش شونده در مرکز زیر لایه قرار داده می شود و صفحه شروع به چرخش می کند. در اثر چرخش زیر لایه، یک لایه بسیار نازک از ماده مورد نظر در روی سطح آن پهن می شود و پس از

خشک شدن لایه، ماده روکش شده بر روی زیر لایه، لایه نشانی می‌شود. لایه نشانی اسپینی، لایه‌های با ضخامت قابل تنظیم و یکنواخت را با دادن برنامه‌های معین ایجاد می‌کند.

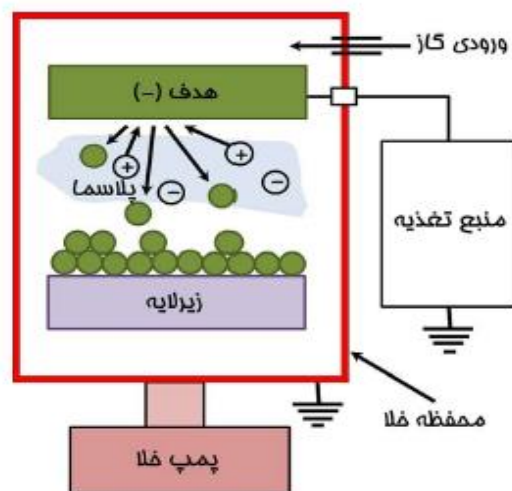


شکل ۳-۴: دستگاه لایه نشانی چرخشی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود

۳-۳-۶ اسپاترینگ

فرآیندهای اسپاترینگ که اساس عملکرد آنها جدا کردن اتم از سطح هدف توسط یون‌های باردار شتابدار است به چهار گروه اصلی DC، RF، مگنترون و واکنشی تقسیم بندی می‌شود. اسپاترینگ یک روش پوشش دهی خلاء است. در فرآیند لایه نشانی اسپاترینگ، ماده مورد نظر یا همان هدف جهت لایه نشانی در مقابل زیرلایه بر روی کاتد قرار می‌گیرد که به آن ولتاژ چند کیلو ولتی متصل است، کاتد از پشت به خنک کننده‌هایی متصل است تا در اثر برخورد یون با آن از افزایش بیش از حد دمای ماده هدف و تجزیه‌ی گرمایی آن جلوگیری شود. آند و زیرلایه ممکن است به ولتاژ مخالف یا به اتصال به زمین متصل باشند. رایج‌ترین روش برای تولید یون، عبور مداوم جریان گازی همچون آرگون است که با اعمال ولتاژ چند کیلو ولتی بین الکترودها، جریانی از یون‌ها و اتم‌های خنثی و برانگیخته به نام پلاسما را ایجاد می‌کند. سپس یون‌های

مثبت به سمت کاتد شتاب گرفته و به سطح هدف برخورد می‌کنند و باعث کنده شدن اتم‌های خنثی از ماده هدف می‌شوند این ذرات اسپاتر شده بر روی زیرلایه جمع شده و باعث تشکیل لایه می‌شوند.

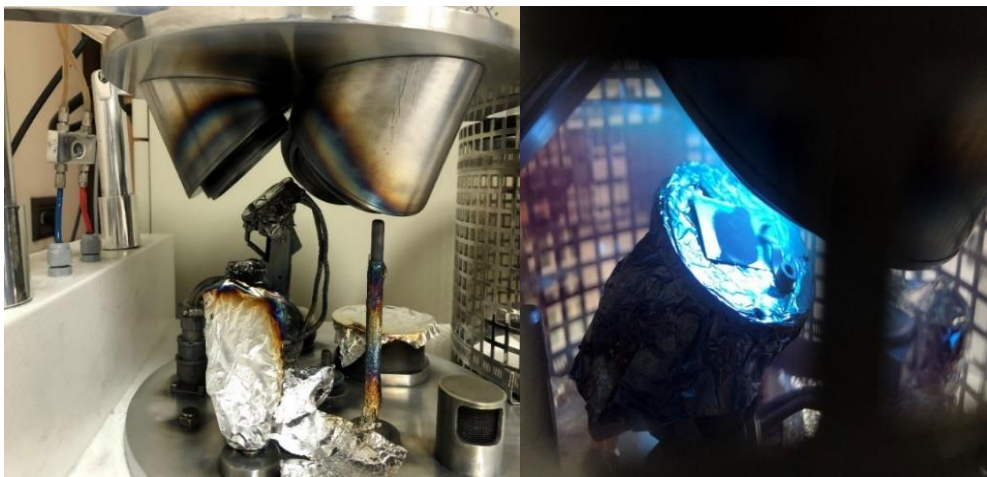


شکل ۳-۵: شماتیکی از فرآیند اسپاترینگ

شکل ۳-۶ دستگاه اسپاترینگ ۳ کاتده به همراه تبخیر حرارتی است که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته این دستگاه یک سیستم لایه نشانی در خلاء به روش اسپاترینگ (کند و پاش) با محفظه شیشه‌ای و پمپ توربومولکولار می‌باشد. این دستگاه مجهز به سه کاتد مگنترون آب‌گرد دو اینچی بوده و با دارا بودن منابع تغذیه RF,DC قادر به لایه نشانی گروه وسیعی از مواد شامل فلزات (اکسیدی و غیر اکسیدی)، نیمه هادی و سرامیک‌ها می‌باشد که در این پژوهش از این دستگاه صرفاً برای پردازش پلاسمایی نمونه‌ها بهره گرفته شد و به این منظور از چیدمان خاصی در دستگاه استفاده شد که در تصویر ۳-۷ نشان داده شده است.



شکل ۳-۶: دستگاه اسپاترینگ ۳ کاتده به همراه تبخیر حرارتی واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود



شکل ۳-۷: نمایی از چیدمان دستگاه اسپاترینگ جهت پردازش پلاسمایی نمونه

۳-۴ روش پژوهش

روش پژوهش شامل سه بخش کلی است. ابتدا مطابق شکل ۳-۸ سنتز Ti_3AlC_2 مورد بررسی قرار گرفت، و سپس مراحل اسید شویی و تشکیل $Ti_3C_2T_x$ مطابق شکل ۳-۹ انجام شد. و در ادامه مراحل پردازش پلاسمایی صورت گرفت (شکل ۳-۱۰).



۳-۴-۱ سنتز Ti_3AlC_2

برای سنتز هر نمونه Ti_3AlC_2 دو مخلوط پودری $TiC:Ti:Al$ و $Ti:Al:C$ به ترتیب با نسبت استوکیومتری ۲:۱:۱ و ۳:۱:۲ انتخاب شد که در جدول ۳-۴ به اختصار شرایط آورده شده است. با استفاده از درصد وزنی مشخص مواد اولیه، و همچنین جرم اتمی عناصر که در جدول ۳-۲ آمده است، جرم هر کدام محاسبه شد و پس از وزن کردن، این مواد باهم مخلوط شده و در دو کاپ از جنس پلی اتیلن و در مدت زمان متفاوت ۳ و ۹ ساعت با گلوله‌هایی از جنس زیرکونیا در آسیاب سیاره‌ای ماهواره‌ای با سرعت ۵۰۰ rpm قرار داده شد و پودرها کاملاً همگن و سایز ذرات کمتر از $38\ \mu m$ شدند. سپس پودر همگن شده در کوره با دمای $^{\circ}C$ ۱۴۷۰ به مدت ۲ ساعت قرار گرفت و سرانجام از الک با مش ۴۰۰ عبور داده شد. شرایط کوره در جدول

۳-۳ به طور کامل بیان شده است.

جدول ۲-۳: فهرست عناصر بر پایه جرم اتمی

عدد اتمی	نام	نماد	جرم اتمی استاندارد ($\frac{gr}{mol}$)
۱۳	آلومینیوم	Al	۲۶/۹۸۱
۲۲	تیتانیوم	Ti	۴۷/۸۶۷
یکی از انواع سرامیک‌ها است که از ترکیب دو عنصر تیتانیوم و کربن تشکیل شده است.	کاربید تیتانیوم	TiC	۵۹/۸۹
	کربن	C	۱۲/۰۱

جدول ۳-۳: شرایط کوره در مرحله‌ی سنتز فاز Ti_3AlC_2

مواد اولیه	دمای کوره (°C)	شیب دمایی کوره (°C/min)	شرایط اتمسفری کوره	فلوی گاز آرگون (ml/min)
TiC:Ti:Al	۱۴۷۰	۳	جو آرگون که البته برای خالص سازی آن ابتدا گاز آرگون را از کوره ۴۰۰°C عبور دادیم تا ناخالصی های آن کاملاً حذف شود.	۵۰
Ti:Al:C				

جدول ۳-۴: مواد اولیه متفاوت با شرایط یکسان برای سنتز فاز Ti_3AlC_2

روش‌های سنتز	مواد اولیه	زمان آسیاب (h)	دمای کوره ($^{\circ}C$)	زمان کوره (h)	شیب دمایی کوره ($^{\circ}C/min$)
آزمایش ۱	Ti:Al:C	۳	۱۴۷۰	۲	۳
آزمایش ۲	TiC:Ti:Al				

برای ارزیابی روش سنتز ارائه شده در قسمت بالا برای فاز مکس، از آنالیزهای طیف سنجی اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی رامان (Raman) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد.

۳-۴-۲ اسید شویی و سنتز $Ti_3C_2T_x$

یک گرم از پودر Ti_3AlC_2 به $15/3\text{ml}$ هیدروفلوئوریک اسید ۴۰٪ و $4/7\text{ml}$ آب دی یونیزه به آرامی (در طی ۱۵ دقیقه) اضافه شد و محلول روی دستگاه استیرر با سرعت 300rpm با دمای $35^{\circ}C$ به مدت ۳ ساعت قرار داده شد. سپس محلول به طور مساوی در ۶ فالکن 10ml ریخته و بقیه حجم فالکن از آب دی یونیزه پر شد و در سانتریفیوژ با سرعت 3500rpm و به مدت ۵ دقیقه قرار گرفت و این عمل تکرار شد تا PH 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 جمع آوری و در آون خلا $80^{\circ}C$ به مدت ۱۶ ساعت قرار گرفت. لازم به ذکر است که برای این مرحله باید از ظروف آزمایشگاهی از جنس پلی پروپیلن استفاده شود.

۳-۴-۳ پردازش پلاسمایی $Ti_3C_2T_x$

۳-۴-۳-۱ آماده سازی زیرلایه و روش لایه‌نشانی

در این پایان نامه زیرلایه مورد استفاده فویل مسی می‌باشد. مراحل شستشو زیرلایه به ترتیب زیر می‌باشد:

۱- شستن با آب شهری و مایع ظرفشویی و سپس با آب مقطر.

۲- قرار دادن زیرلایه‌ها در محلول آب مقطر و اسید نیتریک به مدت ۲۰ دقیقه.

۳- شستن مجدد با آب مقطر و اتانول.

۴- خشک کردن با فشار هوا.

۰/۰۴ گرم از پودر $Ti_3C_2T_x$ سنتز شده در مرحله‌ی پیشین، به ۹ قطره آب دی یونیزه افزوده و به مدت ۲۰ دقیقه بر روی استیرر با سرعت ۴۰۰ rpm قرار داده شد. محلول حاصل بر روی زیرلایه‌ی مسی به روش پوشش دهی دورانی^۱ با سرعت ۳۶۰ rpm به مدت ۶ ثانیه لایه‌نشانی شد این عمل ۳ بار تکرار شد تا لایه‌ای یکنواخت ایجاد شود.

۳-۴-۳-۲ پارامترهای پلاسمای اسپاترینگ (Sputtering)

پردازش پلاسمایی به روش اسپاترینگ تحت تاثیر پارامترهای مختلف می‌باشد. از مهم‌ترین پارامترهایی که ما در اینجا به صورت ثابت تنظیم کرده‌ایم به شرح زیر می‌باشد:

۱. نوع گاز: آرگون

۲. فشار: $10^{-2} \times 1/5$ mbar

^۱ Spin coating

۳. شار گاز در دستگاه: ۲۰ sccm

۴. دما: ۲۵۰ °C

۵. مدت زمان پردازش پلاسمایی: ۱۵ min

۶. فاصله نازل تا زیرلایه: ۵ cm

در این پژوهش پارامتر توان، به شرح زیر متغیر در نظر گرفته شد:

توان دستگاه: ۵۰ و ۱۰۰ W

همچنین به دلیل ایجاد گرما در زیرلایه برای دستگاه از چیدمان خاصی استفاده شد که در شکل ۳-۷ نشان داده شد.

فصل چهارم

بحث و نتایج مربوط به بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی نانوذرات دو بعدی مکسین

۱-۴ مقدمه

در این فصل اثر شرایط مختلف بر سنتز Ti_3AlC_2 که در بخش ۲-۴ آورده شده است و خواص فیزیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی نانو ذرات دو بعدی مکسین قبل و بعد از پردازش بررسی شده است. همچنین اثر پارامتر توان‌های متفاوت را در پردازش پلاسمایی نانو ذرات دو بعدی مکسین در بخش ۳-۴ توسط دستگاه اسپاترینگ (sputtering) مورد مطالعه قرار گرفت.

۲-۴ بررسی اثر پارامترهای مختلف بر خواص ساختاری در سنتز Ti_3AlC_2

در این بخش، نتیجه‌ی حاصل از تغییر پارامترهای مختلفی از قبیل تغییر در مواد اولیه و زمان آسیاب در سنتز فاز Ti_3AlC_2 ، مورد بررسی قرار گرفت.

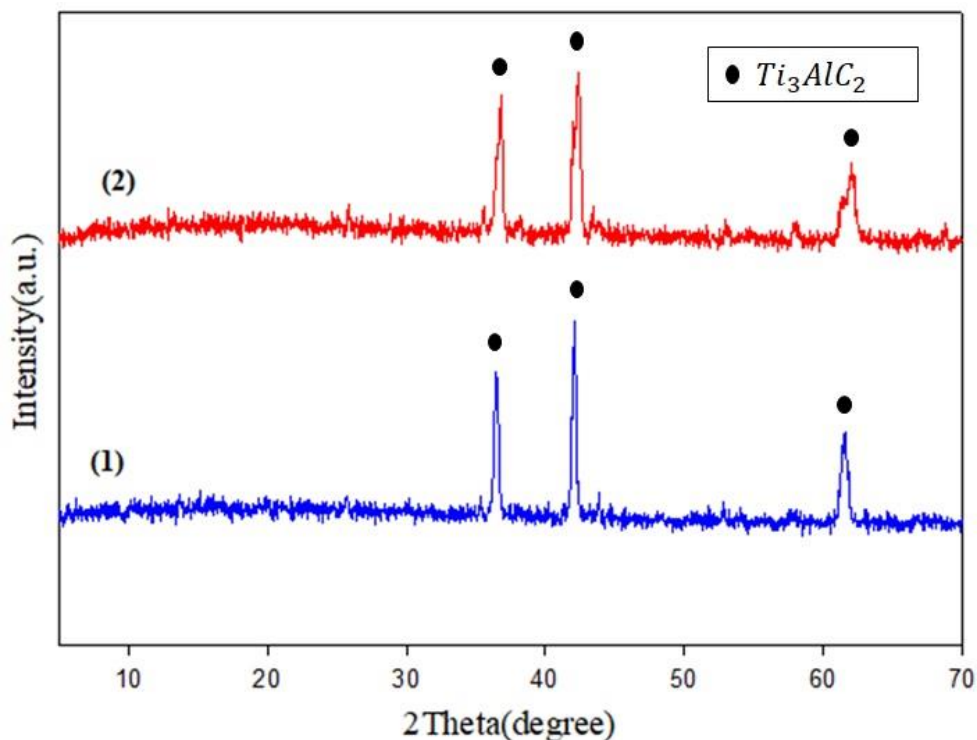
۱-۲-۴ بررسی تغییر در مواد اولیه در سنتز Ti_3AlC_2

سنتز با مواد اولیه متفاوت $Ti:Al:C$ و $TiC:Ti:Al$ به ترتیب با نسبت‌های ۳:۱:۲ و ۲:۱:۱ در شرایط یکسان که در جدول ۱-۴ آورده شده است، که به ترتیب به اسامی (۱) و (۲) انجام شد. برای بررسی اثر این پارامتر بر سنتز از طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد.

جدول ۱-۴: پارامترهای یکسان سنتز با دو مخلوط پودری متفاوت

مدت زمان آسیاب	۳h
دمای کوره	۱۴۷۰ °C
شیب دمایی کوره	۳°C/min
مدت زمان کوره	۲h

همان‌طور که در شکل ۴-۱ دیده می‌شود تفاوت در مواد اولیه سنتز، تغییری در پیک‌ها ایجاد نکرد و هر دو حالت به یک میزان در سنتز ماده موفق بوده‌اند که تنها سه قله از قله‌های ساختار Ti_3AlC_2 تشکیل شده است.



شکل ۴-۱: طیف XRD نمونه‌ی Ti_3AlC_2 با مواد اولیه متفاوت

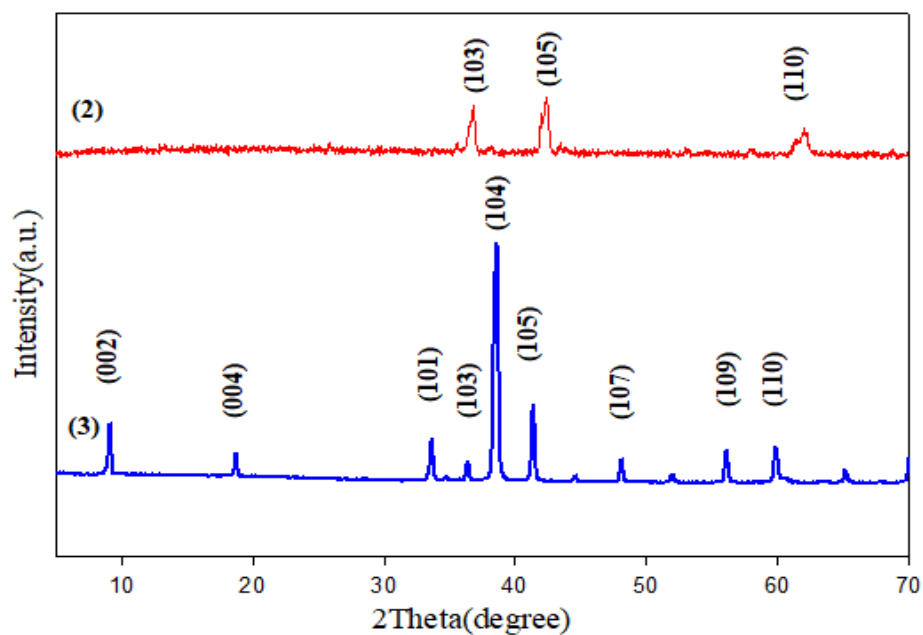
۴-۲-۲ بررسی اثر زمان آسیاب سیاره‌ای در سنتز Ti_3AlC_2

در این بخش مدت زمان آسیاب سیاره‌ای به عنوان پارامتر متغیر به ازای مقادیر ۳ و ۹ ساعت در نظر گرفته شد و نمونه‌های سنتز شده به ترتیب (۲) که از بخش قبل انتخاب شده و (۳) نامیده شده‌اند که خواص ساختاری آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. سایر پارامترهای سنتز در جدول ۴-۲ ارائه شده است.

جدول ۲-۴: شرایط یکسان سنتز با زمان آسیاب متفاوت

Al:TiC:Ti	مواد اولیه
۱۴۷۰ °C	دمای کوره
۳°C/min	شیب دمایی کوره
۲h	مدت زمان کوره

برای بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از الگوهای پراش پرتو ایکس استفاده شده است. شکل ۲-۴ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد.



شکل ۲-۴: طیف XRD نمونه Ti_3AlC_2 سنتز شده با زمان آسیاب متفاوت

همان طور که در شکل ۲-۴ دیده می‌شود 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 ۹/۱۴ که مهم‌ترین قله در فاز Ti_3AlC_2 است، پدید آمدند. در مدت زمان ۹ ساعت برای مرحله‌ی آسیاب نمونه (۳)، قله‌های واقع در زوایای ۹/۱۴، ۱۸/۷۴، ۳۳/۶۴، ۳۶/۳۶، ۳۸/۶۲،

۴/۴۱، ۱/۴۸، ۱۲/۵۶ و ۸۶/۵۹ درجه، به ترتیب متناظر با صفحات (۰۰۲)، (۰۰۴)، (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۱۰۴)، (۱۰۵)، (۱۰۷)، (۱۰۹) و (۱۱۰)، بیانگر این است که نمونه‌ی (۳)، تهیه شده در کوره با دمای 1470°C با توجه به الگوی استاندارد آن، در ساختار شش وجهی رشد پیدا کرده است [۶۱، ۶۲]. بنابراین برای سنتز $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ از پیش ماده‌ی Ti_3AlC_2 که در نمونه‌ی (۳) تشکیل شد و در این مرحله خواص ساختاری بهتری نسبت به نمونه‌ی دیگر نشان داد، استفاده شد.

۳-۴ بررسی اثر پارامتر توان در پردازش پلاسمایی مکسین با دستگاه

اسپاترینگ (sputtering)

در این بخش، توان پردازش پلاسمایی به عنوان پارامتر متغیر به ازای مقادیر ۵۰ و ۱۰۰W در نظر گرفته شده و نمونه‌های پردازش شده به ترتیب با اسامی $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-P50}$ ، $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{-P100}$ نامیده شده‌اند. سایر پارامترهای پردازش پلاسمایی در جدول ۴-۱ ارائه شده‌است. در ادامه به بررسی نتایج مربوط به مورفولوژی سطح و خواص ساختاری، شیمیایی و الکتروشیمیایی نمونه‌های پردازش شده می‌پردازیم.

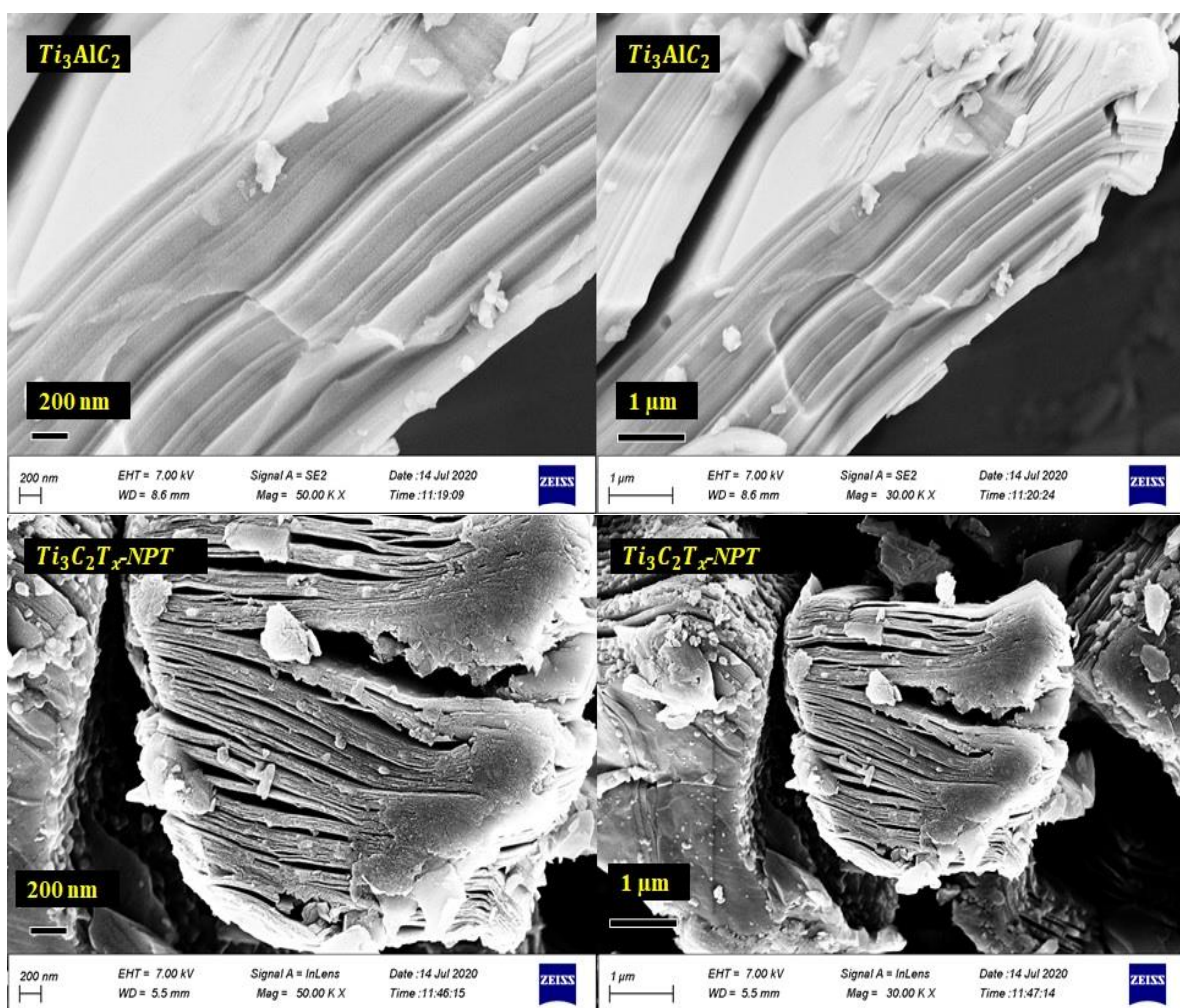
جدول ۴-۳: پارامترهای یکسان در پردازش پلاسمایی با دستگاه sputtering

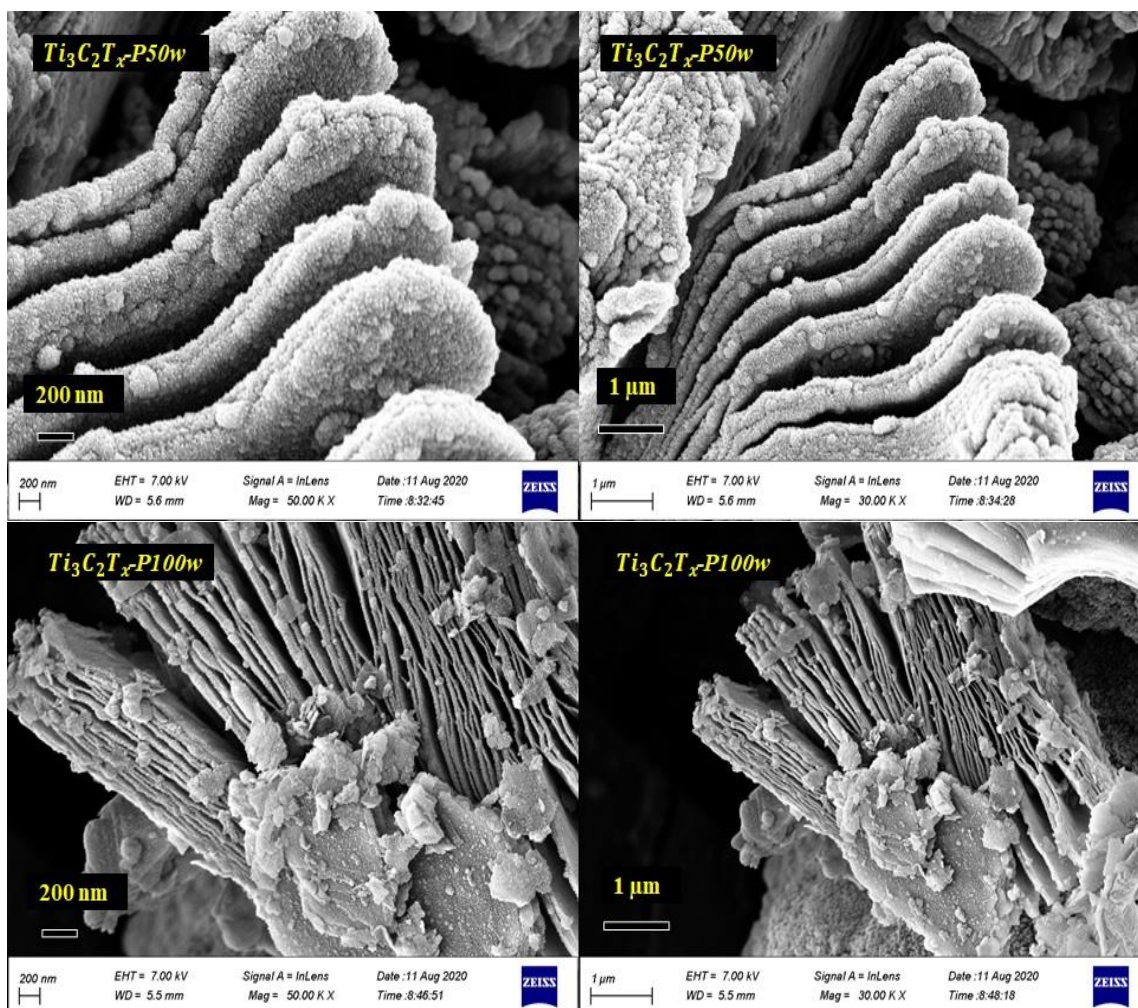
نوع گاز	آرگون
فشار	$1/5 \times 10^{-2}$ mbar
شار گاز	۲۰ sccm
زمان پردازش	۱۵min
دمای زیرلایه	250°C
فاصله نازل تا زیرلایه	۵cm

برای بررسی مورفولوژی سطح از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شده است.

۴-۳-۱ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

شکل ۴-۳ تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌ها را در دو مقیاس ۲۰۰ nm و ۱ μm (از بالا) نشان می‌دهد.





شکل ۴-۳: تصاویر FESEM نمونه‌های سنتز شده قبل و بعد از پردازش پلاسمای آرگون در مقیاس‌های مختلف

با توجه به این تصاویر می‌توان دریافت که نمونه‌ی Ti_3AlC_2 با ساختار لایه‌ای سنتز شده که با کار گوگوتسی^۱ و همکاران در توافق است [۵۱]. در نمونه $Ti_3C_2T_x-NPT$ که بعد از مرحله سنش لایه‌ی Al از پیش ماده‌ی Ti_3AlC_2 است، فاصله‌ی بین لایه‌ها و ساختار لایه‌ای ماده بهتر مشخص شده است.

همان‌طور که در تصاویر مشخص است $Ti_3C_2T_x$ ماهیت لایه‌ای خود را که شبیه به ساختار آکاردئون است بعد از پردازش پلاسمایی همچنان حفظ کرده است و تنها تغییر، در فاصله‌ی بین لایه‌ای و بلوریندگی

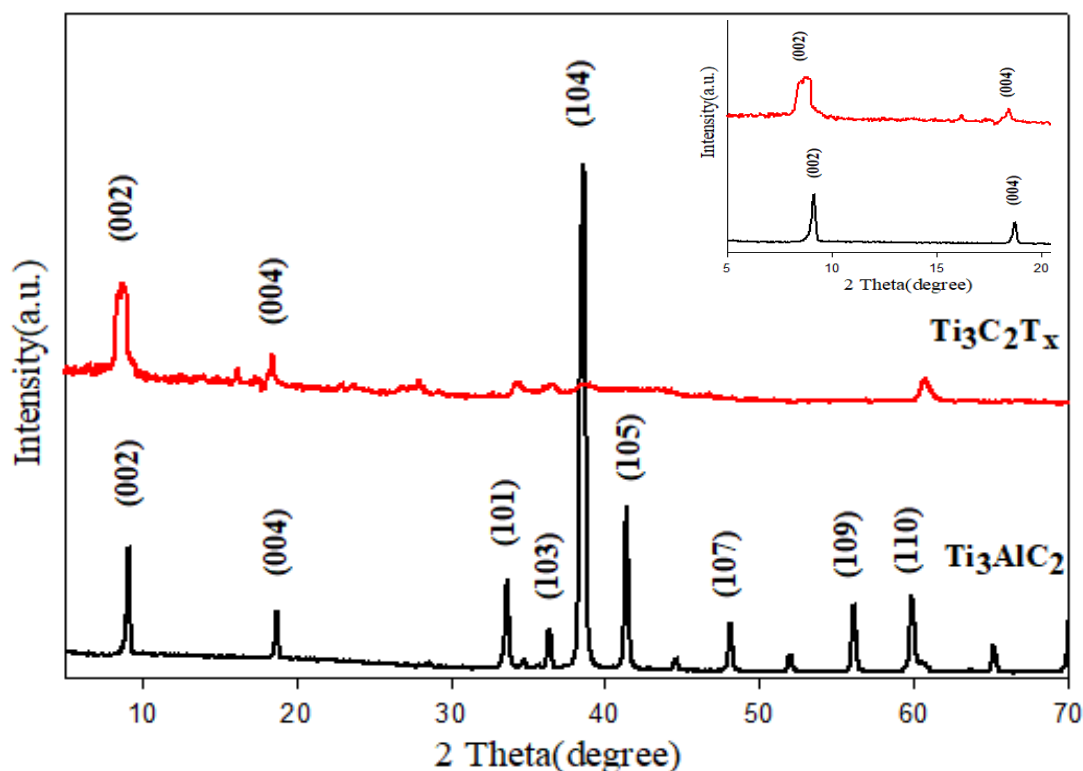
^۱ Gogotsi

به وجود آمده است که تست‌های ساختاری مانند XRD، تاییدی بر این گفتار است.

برای بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی رامان (Raman) استفاده شده است.

۴-۳-۲ طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۴-۴ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) را برای نمونه‌های سنتز شده Ti_3AlC_2 ، $Ti_3C_2T_x$ و شکل ۴-۵ الگوهای XRD نمونه‌های $Ti_3C_2T_x$ پردازش نشده (NPT^1) و پردازش شده توسط دستگاه اسپاترینگ را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۴: طیف XRD نمونه‌های $Ti_3C_2T_x$ و Ti_3AlC_2

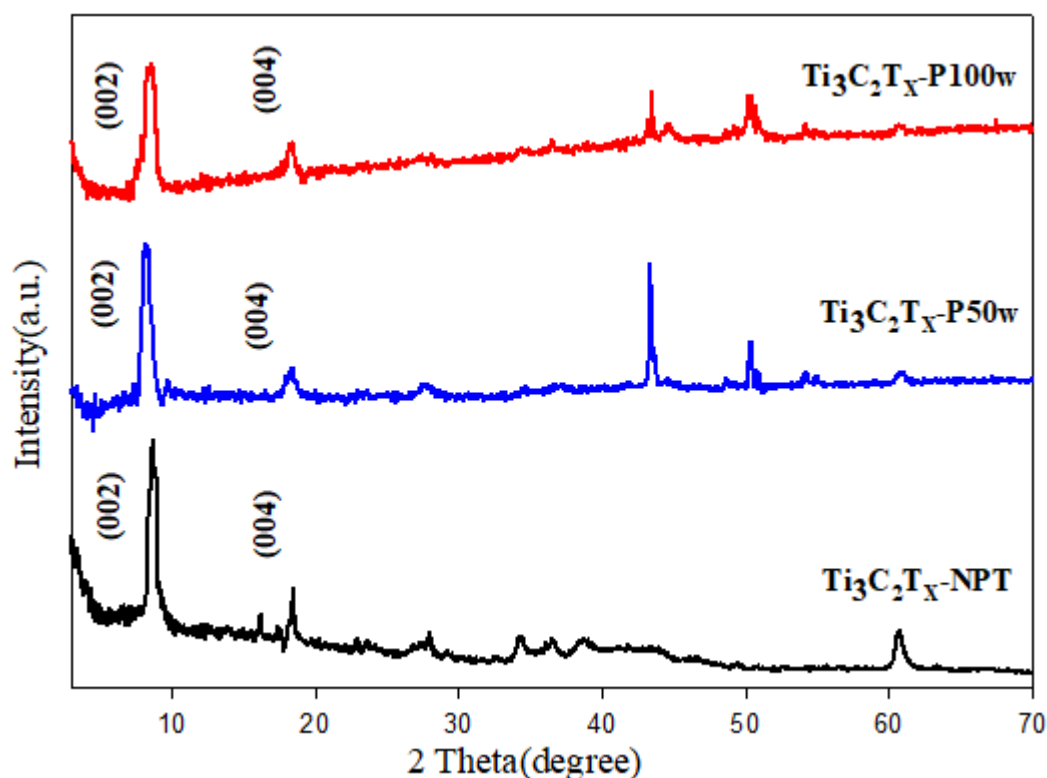
نتایج بدست آمده از این الگوها بیانگر این است که عملیات سنش سبب از بین رفتن قله ترجیحی (۱۰۴)

¹ non plasma treated

وابسته به فلز آلومینیوم و از سویی دیگر باعث جابه‌جایی به زوایای کمتر و عریض شدن قله‌ی (۰۰۲) و (۰۰۴) وابسته به فاز $Ti_3C_2T_x$ شده که نشان دهنده‌ی افزایش فاصله‌ی بین لایه‌ای در ساختار ماده است. و این نتیجه با کار گوگوتسی و همکاران در توافق است [۱۸]. برای بررسی دقیق‌تر FWHM و 2θ دو قله ترجیحی (۰۰۲) و (۰۰۴) در جدول ۴-۴ آورده شده است.

جدول ۴-۴: FWHM و 2θ دو قله ترجیحی (۰۰۲) و (۰۰۴)

نمونه	قله ترجیحی (۰۰۲)		قله ترجیحی (۰۰۴)	
	2Theta (degree)	FWHM (degree)	2Theta (degree)	FWHM (degree)
Ti_3AlC_2	۹/۱۴	۰/۲۱	۱۸/۷۴	۰/۲۱
$Ti_3C_2T_x$ -NPT	۸/۶۷	۰/۶۹	۱۸/۴۵	۰/۲۶
$Ti_3C_2T_x$ -P50w	۸/۱۸	۰/۷۷	۱۸/۳۷	۰/۸۳
$Ti_3C_2T_x$ -P100w	۸/۵۴	۰/۷۵	۱۸/۳۹	۰/۷۰



شکل ۴-۵: طیف XRD نمونه $Ti_3C_2T_x$ پردازش نشده به همراه نمونه‌هایی با پردازش پلاسمایی در توان‌های مختلف

در شکل ۴-۵ قله‌های واقع در زوایه‌ی $8/67^\circ$ ، $8/18^\circ$ و $8/54^\circ$ متناظر با صفحه (۰۰۲) به ترتیب برای نمونه‌های $Ti_3C_2T_x - P100w$ ، $Ti_3C_2T_x - P50w$ ، $Ti_3C_2T_x - NPT$ بیانگر این است که هر سه نمونه، با توجه به الگوی استاندارد $Ti_3C_2T_x$ در ساختار شش وجهی، رشد پیدا کرده و این جابه‌جایی و عریض شدن قله ترجیحی (۰۰۲) که به دلیل پردازش پلاسمایی آن‌هاست، نشان دهنده‌ی افزایش فاصله‌ی بین لایه‌ای در ساختار $Ti_3C_2T_x$ است که با گزارش ینگ یانگ^۱ و همکاران مطابقت دارد [۶۸]. این نتایج گویای آن است که در نمونه‌ی $Ti_3C_2T_x - P50w$ نسبت به نمونه‌ی $Ti_3C_2T_x - P100w$ پردازش پلاسمایی باعث افزایش بیشتری در فاصله‌ی بین لایه‌ای در این ساختار شده است. همچنین در شکل ۴-۵ قله‌هایی در زوایای $43/42^\circ$ و $50/32^\circ$ در دو نمونه‌ی پردازش شده مشاهده می‌شود که مربوط به زیر لایه‌ی مسی

^۱ Ying Yang

است [۶۹].

برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری این نمونه‌ها فاصله صفحات (d_{hkl})، ثابت شبکه (C) و اندازه بلورک‌ها (D) به ترتیب با استفاده از روابط ۲-۲، ۳-۲ و ۴-۲ محاسبه شد که نتایج حاصل، در جدول ۴-۵ ارائه شده‌اند.

جدول ۴-۵: آنالیز ساختاری وابسته به ترکیب $Ti_3C_2T_x$ با ساختار شش وجهی در نمونه‌های پردازش شده با پلاسما در توان‌های مختلف به ازای قله ترجیحی (۰۰۲)

نمونه	θ 2(°)		D (nm)	FWHM	d (hkl) (Å)		ثابت شبکه C (Å)	
	به دست آمده	گزارش شده			محاسبه شده	گزارش شده	محاسبه شده	گزارش شده
Ti_3AlC_2	۹/۱۴	۹/۵			۹/۶۸	۹/۳۳	۱۹/۳۷	۱۸/۶۶
$Ti_3C_2T_x$ -NPT	۸/۶۷	۹/۱	۱۱/۵۵	۰/۶۹	۱۰/۱۹	۹/۷	۲۰/۳۸	۱۹/۴
$Ti_3C_2T_x$ – P50w	۸/۱۸		۱۰/۴۲	۰/۷۷	۱۰/۸۴		۲۱/۶۹	
$Ti_3C_2T_x$ – P100w	۸/۵۴		۱۰/۶۶	۰/۷۵	۱۰/۴۰		۲۰/۸۱	

در جدول ۴-۵ سیر تکاملی پارامتر شبکه C و فاصله صفحات (فاصله بین لایه‌ای) به طور خلاصه ذکر شده است. نتایج جدول نشان می‌دهد که عدد ثابت شبکه C و فاصله صفحات در این آزمایش برای نمونه‌ی $Ti_3C_2T_x$ -NPT به ترتیب مقادیر ۲۰/۳۸ و ۱۰ / ۱۹ Å محاسبه شد که نشان دهنده‌ی افزایش موفقیت آمیز فاصله‌ی بین لایه‌ای پس از حذف لایه‌ی Al در مرحله سنش نسبت به پیش ماده‌ی Ti_3AlC_2 است [۶۸].

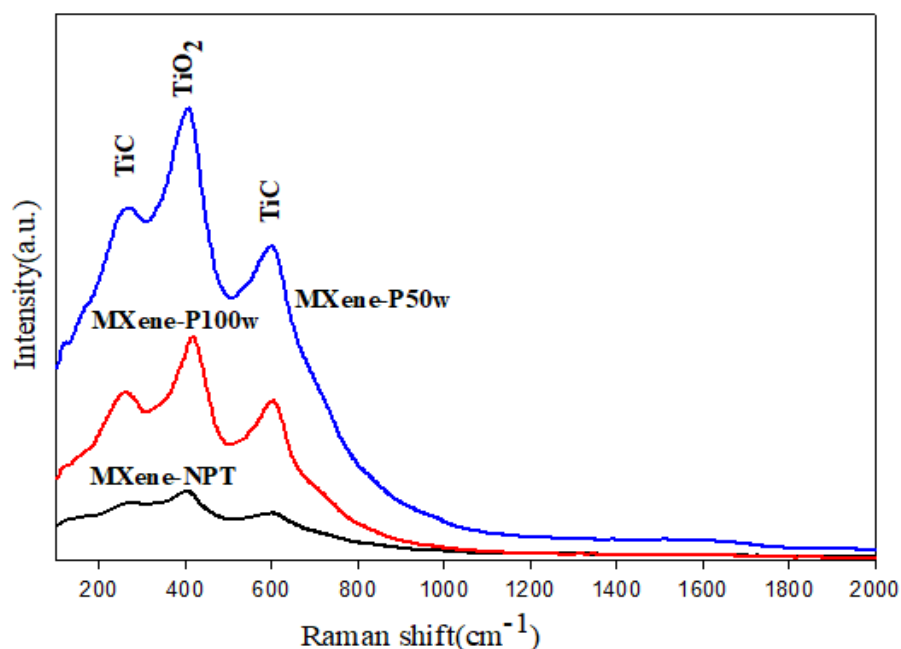
مقادیر ثابت شبکه C و فاصله‌ی صفحات d بعد از پردازش پلاسمای آرگون با توان ۵۰ و ۱۰۰w به ترتیب به مقادیر ۲۱/۶۹ و $10/84, 20/81 \text{ \AA}$ و $10/40 \text{ \AA}$ افزایش یافت، همان طور که قبلاً گفته شد نشان می‌دهد پردازش پلاسما با توان ۵۰w تاثیر بهتری نسبت به پردازش با توان ۱۰۰w، در فاصله‌ی بین لایه‌ای داشته است بنابراین نتیجه شد با جابه جایی قله (۰۰۲) به زوایای کمتر فاصله‌ی بین لایه‌ای در ساختار افزایش یافت که ویژگی مثبت در جهت کاربردهای نمونه است. همچنین با محاسبه اندازه بلورک مشاهده شد که بعد از پردازش پلاسمایی بلوریندگی ماده کمتر می‌شود.

۳-۳-۴ طیف سنجی رامان (Raman)

شکل ۴-۶ طیف رامان نمونه‌های مورد بررسی را در بازه ۱۰۰ تا 2000 cm^{-1} نشان می‌دهد. قله‌های حاصل در طیف رامان، نشان دهنده تشکیل فازهای TiC و TiO_2 در این لایه‌ها است. بنا به گزارش یو^۱ و همکاران [۷۰] قله واقع در 400 cm^{-1} نشان دهنده پیوندهای اکسیژن و تیتانیوم (TiO_2) در فاز rutile و تایید بر حضور اکسید در لایه‌ها می‌باشد. از طرفی بنا به گزارش لوهز^۲ و همکاران [۷۱] قله‌های واقع در ۲۶۰ و 605 cm^{-1} بیانگر مد ارتعاش TiC می‌باشند.

^۱ Yu

^۲ Lohse



شکل ۴-۶: طیف‌های رامان نمونه‌های $Ti_3C_2T_x$ قبل و بعد از پردازش پلاسمایی با توان‌های متفاوت در طیف نمونه‌ی پردازش شده در محدوده ۲۰۰ تا 700 cm^{-1} قله‌هایی با شدت بیشتر، اندکی جابه‌جایی و عریض‌تر دیده می‌شود که با توجه به رابطه‌ی طول عمر فنون (رابطه ۲-۱) با نتایج طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) مطابقت دارد. به منظور بررسی دقیق‌تر طیف رامان و استفاده از رابطه ۲-۱، مقادیر FWHM بزرگ‌ترین قله، برای نمونه‌ی اولیه و نمونه‌های پردازش شده در جدول ۴-۶ آورده شده است.

جدول ۴-۶: FWHM طیف رامان برای نمونه‌های قبل و بعد از پردازش پلاسمایی

نمونه	FWHM(cm^{-1})
$Ti_3C_2T_x$ -NPT	۱۸۸/۱۷
$Ti_3C_2T_x$ – P50w	۱۹۷/۹۴
$Ti_3C_2T_x$ – P100w	۱۹۳/۱۴

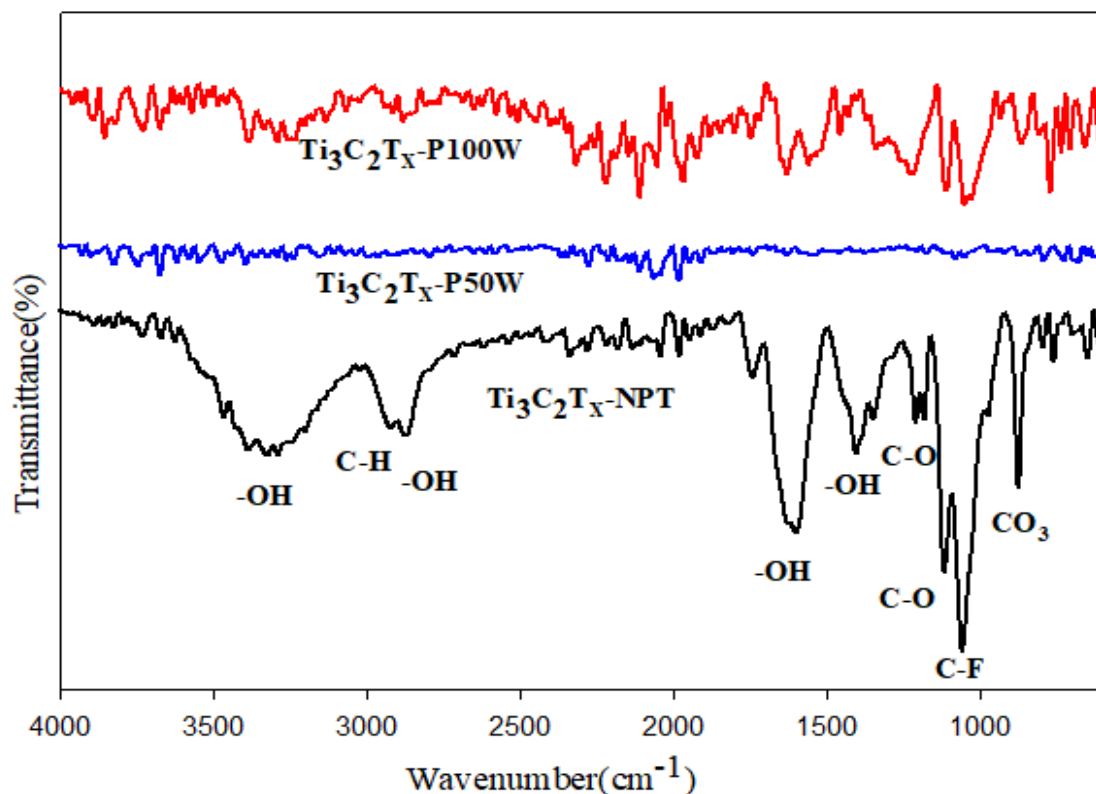
با توجه به رابطه ۱-۲ پهنای کامل نصف بزرگترین قله‌ی رامان (FWHM) با طول عمر فنون رابطه عکس دارد و با استناد به کار راویدهز^۱ و همکاران [۵۵]، طول عمر فنون با اندازه بلورک در طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) رابطه‌ی مستقیم دارد. در نتیجه همان‌طور که دیده می‌شود نمونه‌ها پس از پردازش پلاسمایی دارای FWHM بزرگتری نسبت به نمونه‌ی پردازش نشده می‌باشند. نمونه‌ی $Ti_3C_2T_x - P50w$ دارای FWHM بیشتری در طیف رامان نسبت به نمونه‌ی $Ti_3C_2T_x - P100w$ است که باعث کاهش بیشتری در طول عمر فنون آن می‌شود، این موضوع می‌تواند به دلیل تغییر در اندازه بلورک‌ها باشد که با نتایج طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) مطابقت دارد.

در این پژوهش به منظور بررسی عناصر و ساختار پیوندهای شیمیایی سطح، آنالیز FTIR-ATR انجام شد و نتایج حاصل از آن مفصل در ادامه آورده شده است.

^۱ Ravidhas

۴-۳-۴ طیف سنجی مادون قرمز (FTIR-ATR)

در شکل ۷-۴ طیف FTIR-ATR برای نمونه $Ti_3C_2T_x$ پردازش نشده و نمونه‌های پردازش شده توسط پلازما آورده شده است. در طیف جذب $Ti_3C_2T_x$ پردازش نشده پیک‌هایی در ۳۳۲۸، ۲۸۷۶، ۱۶۰۸ و 1403 cm^{-1} وجود دارد که دو پیک اول با کشش نامتقارن ۱ و دو پیک بعدی با ارتعاش خمشی ۲ -OH در آب مطابق است [۶۸، ۶۹]. علاوه بر این قله‌ی مشاهده شده در ۲۹۲۷، ۱۲۰۳، ۱۱۲۷، ۱۰۶۱ و 1000 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای کشش نامتقارن C-H، C-O، C-O، C-F و CO_3 است [۶۹-۷۱].



شکل ۷-۴: طیف‌های FTIR-ATR نمونه‌های $Ti_3C_2T_x$ قبل و بعد از پردازش پلاسمایی با توان‌های متفاوت

^۱ Asymmetric vibration

^۲ Bending vibration

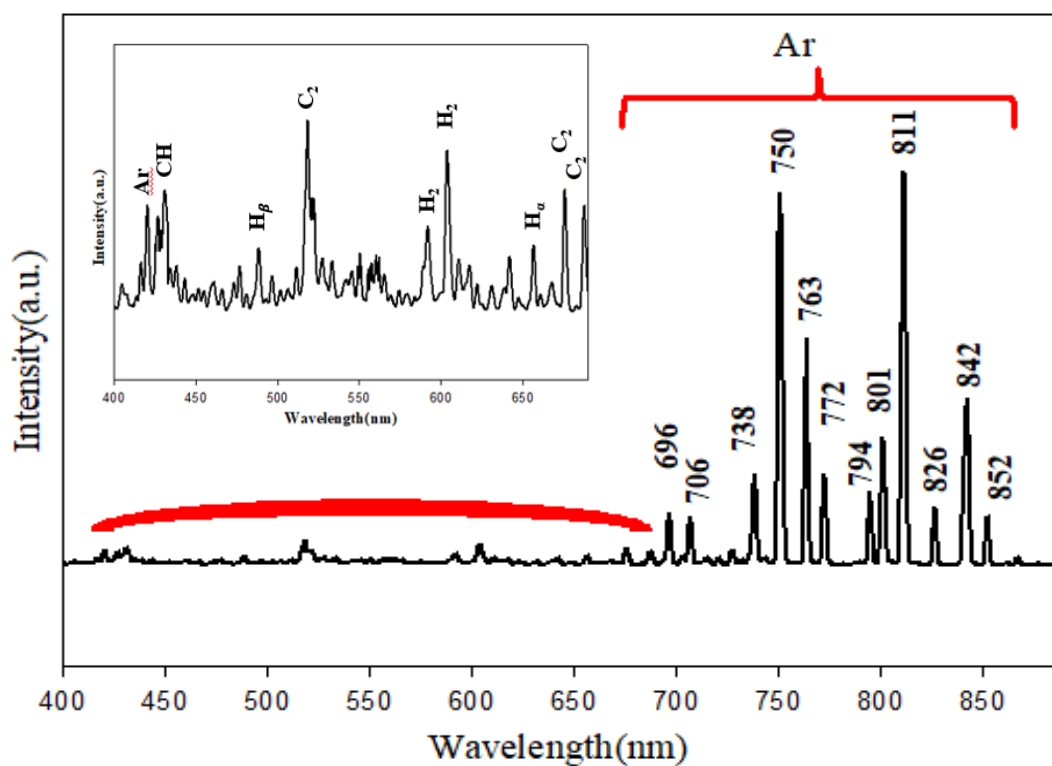
همانطور که در تصویر دیده می‌شود حذف لایه‌ی Al توسط اسید HF باعث ایجاد گروه عاملی شامل F- و برخی از گروه‌های مرتبط با اکسیژن می‌شود. پردازش پلاسمای آرگون در نمونه‌ی $Ti_3C_2T_x - P50w$ نسبت به نمونه‌ی $Ti_3C_2T_x - P100w$ ، به صورت موثرتری باعث حذف گروه‌های عاملی سطح شده است [۷۶].

در پردازش پلاسمایی یون‌های پرانرژی، الکترون‌ها، فوتون‌ها و رادیکال‌های آزاد موجود در پلاسما، با سطح نمونه به شدت ارتباط برقرار می‌کنند و این ذرات فعالیت‌های سطحی مختلفی از طریق شکستن پیوند و یا ایجاد پیوند جدید انجام می‌دهند و منجر به حذف برخی گروه‌های عاملی سطح و تفکیک لایه‌ها می‌شوند. در این آزمایش، رادیکال‌های واکنشی اصلی Ar^+ همان طور که در تست طیف سنجی نشر نوری مشخص است، باعث حذف گروه‌های شامل F و شکستن پیوند O-H در گروه عاملی هیدروکسیل می‌شود در حالی که سوپراکسیدها و آنیون‌های پراکسید قوی به آسانی می‌توانند واسطه اکسیداسیون اتم‌های Ti سطح شده و TiO_2 آمورف را بر روی سطح نمونه ایجاد کنند. که این نتایج با نتایج طیف سنجی رامان در تطابق است [۶۸].

۴-۳-۵ طیف سنجی نشر نوری (OES)

با استفاده از طیف سنجی نشر نوری پلاسما، پیوندهای غالب و ترکیبات درون پلاسما و نمونه‌ی مورد پردازش بررسی می‌شود. در شکل ۴-۸ نمودار طیف سنجی نشر نوری پلاسمای گاز آرگون مشاهده می‌شود. با توجه به اینکه فشار داخل محفظه کاملاً به خلا رسیده است و تنها گاز آرگون در آن وجود دارد که گازی نجیب است با الکترونی در لایه‌ی آخر که به سادگی از اتم جدا می‌گردد و این گاز به راحتی تبدیل به

پلازما می‌شود گونه‌های فعال آرگون با شدت بسیار بیشتری در این طیف مشاهده می‌گردد [۷۷].



شکل ۴-۸: طیف نشر نوری پلازما

همچنین طیف نشر نوری، گونه‌های فعالی که توسط پردازش ماده در جو ایجاد می‌شود را با شدت کمتری نشان می‌دهد. که در جدول ۴-۷ مشخصات تمامی گونه‌های موجود در نواحی ۴۰۰-۶۹۰ nm مشخص شده است [۷۴-۷۶].

جدول ۴-۷: مشخصات گونه‌های فعال موجود در پلاسما در محدوده‌ی ۴۰۰-۶۹۰ nm

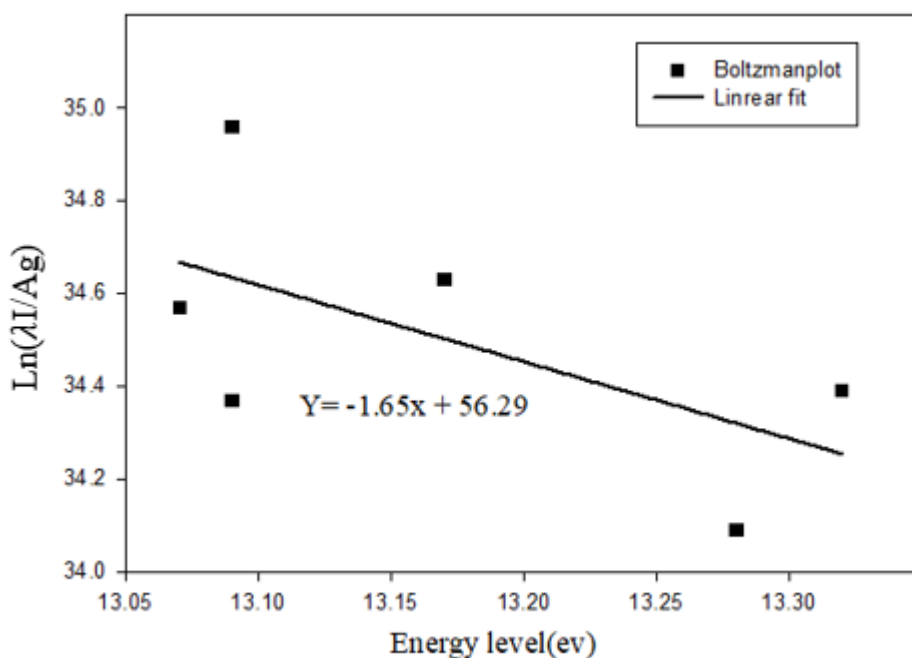
گونه‌های موجود در پلاسما	Wavelength(nm)
Ar	۴۲۰
CH-band	۴۳۱
H β	۴۸۶
C ₂	۵۱۸
	۶۷۶
	۶۸۸
H ₂	۵۹۱
	۶۰۴
H α	۶۵۶

جدول ۴-۸: اطلاعات گونه‌های آرگون جهت اندازه‌گیری دما

λ (nm)	Transition	$E_i(\text{ev})$	g_k	A_{ki} (S^{-1})
۶۹۶/۵۴	$3s^2 3p^4(^3P_{1/2}^0) 4p^2(^1/2) \rightarrow 3s^2 3p^4(^3P_{1/2}^0) 4s^2(^3/2)^0$	۱۱/۵۴	۳	$6/4E+0.6$
۷۶۳/۵۱	$3s^2 3p^4(^3P_{3/2}^0) 4p^2(^3/2) \rightarrow 3s^2 3p^4(^3P_{3/2}^0) 4s^2(^3/2)^0$	۱۱/۵۴	۵	$2/45E+0.7$
۸۰۱/۴۷	$3s^2 3p^4(^3P_{1/2}^0) 4p^2(^5/2) \rightarrow 3s^2 3p^4(^3P_{1/2}^0) 4s^2(^1/2)^0$	۱۱/۵۴	۵	$9/3E+0.6$
۸۱۱/۵۳	$3s^2 3p^4(^3P_{1/2}^0) 4p^2(^5/2) \rightarrow 3s^2 3p^4(^3P_{1/2}^0) 4s^2(^1/2)^0$	۱۱/۵۴	۷	$3/3E+0.7$
۸۴۲/۴۶	$3s^2 3p^4(^3P_{3/2}^0) 4p^2(^5/2) \rightarrow 3s^2 3p^4(^3P_{3/2}^0) 4s^2(^3/2)^0$	۱۱/۶۲	۵	$2/15E+0.7$
۸۵۲/۱۴	$3s^2 3p^4(^3P_{1/2}^0) 4p^2(^3/2) \rightarrow 3s^2 3p^4(^3P_{1/2}^0) 4s^2(^1/2)^0$	۱۱/۸۲	۳	$1/39E+0.7$

برای محاسبه دما و چگالی الکترونی با توجه به اینکه از پلاسمای غیر تعادلی استفاده شد با بهره گرفتن از روابط ۲-۵ و ۲-۶ و جدول ۴-۸ این مقادیر به دست آمد:

دما از طریق شیب نمودار بولتزمن مقدار 7042K محاسبه شد که نشان می‌دهد پلاسمای مورد استفاده پلاسمای غیر تعادلی یا سرد است. همچنین چگالی الکترون‌ها برای گونه‌ی Ar(I) و Ar(II) به ترتیب مقادیر $1/29 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ و $1/63 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ به دست آمد [۸۰].



شکل ۴-۹: نمودار بولتزمن برای گونه‌های گاز آرگون Ar(I)

از نتایج تست‌های ساختاری، FESEM و FTIR-ATR نتیجه‌گیری شد که بعد از پردازش پلاسمایی فاصله‌ی بین لایه‌ای افزایش می‌یابد و گروه‌های عاملی نظیر OH- و گروه‌های شامل F- نیز حذف می‌شوند و این امر به این دلیل است که با برخورد ذرات پلاسما با سطح، پیوند بین اتم‌های گروه عاملی هیدروکسیل شکسته می‌شوند و همچنین به دلیل گرمای داده شده به نمونه و پردازش پلاسمایی آن، برخی از Tiها به سطح آمده و پیوندهای جدیدی بین اتم‌های Ti و O ایجاد می‌شود [۷۶].

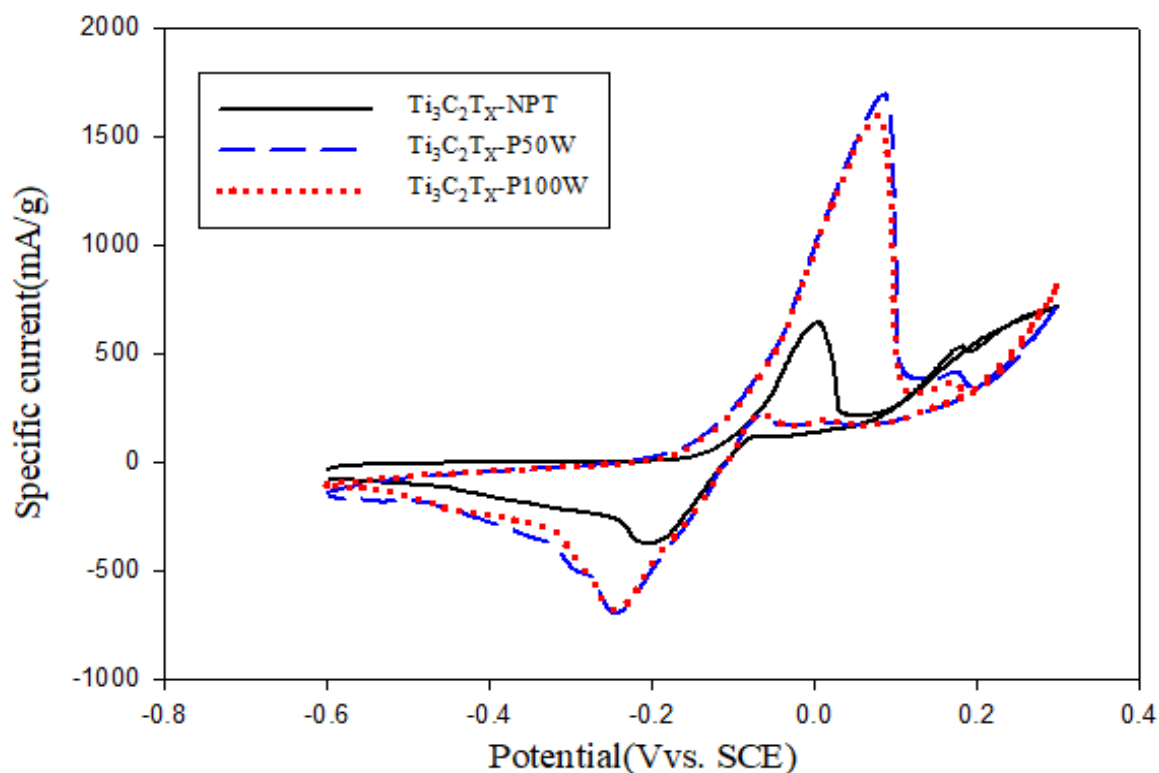
تمامی تست‌های ذکر شده نشان می‌دهند که پردازش پلاسمایی با توان ۵۰w تاثیر بهتری نسبت به توان ۱۰۰w دارد. به این دلیل است که در دستگاه اسپاترینگ در طی پردازش، اندکی از ناخالصی‌های موجود بر روی سطح می‌نشینند که در توان بیشتر لایه‌ی حاصل از این ناخالصی‌ها سریع‌تر بر روی زیرلایه می‌نشیند و باعث می‌شود نمونه، مدت زمان کمتری در معرض مستقیم پلاسما قرار بگیرد.

در این قسمت تستی الکتروشیمیایی، برای تعیین میزان بهره‌وری ماده $Ti_3C_2T_x$ در باتری‌های لیتیم

یونی از نمونه گرفته شده است.

۴-۳-۶ ولتامتری چرخه‌ای (CV)

خواص الکتروشیمیایی مکسین $Ti_3C_2T_x$ را پس از پردازش پلاسمایی در محلول یک مولار NaCl مورد بررسی قرار داده شد و منحنی ولتامتری چرخه‌ای (CV) الکتروود $Ti_3C_2T_x$ بدون پردازش و پردازش شده با پلاسمای آرگون Ar با سرعت اسکن 2 mv/s در محدوده‌ی ولتاژ $-0.6/-0.3 \text{ V}$ نسبت به الکتروود مرجع کالومل (vs. SCE) اندازه گیری شد.



شکل ۴-۱۰: منحنی ولتامتری چرخه‌ای نمونه‌های $Ti_3C_2T_x$ قبل و بعد از پردازش پلاسمایی

با استفاده از ولتاگرام‌های به دست آمده از این تست می‌توان، کارایی نمونه‌ها را به عنوان ماده آندی بررسی کرد. همان طور که در شکل ۴-۹ دیده می‌شود در نمونه‌ی $Ti_3C_2T_x - NPT$ دو قله‌ی آندی و کاتدی به ترتیب در 0.04 V و -0.206 V مشاهده می‌شود. که این قله‌ها در نمونه‌های پردازش شده اندکی جابه‌جا

می‌شوند و شدت جریان آن‌ها افزایش می‌یابد. به گونه‌ای که در نمونه‌ی $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x - \text{P50w}$ و $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x - \text{P100w}$ قله‌ی آندی به ترتیب در 0.084 و 0.076 و قله‌ی کاتدی آن‌ها در پتانسیل -0.243 قرار دارد. همچنین همان‌طور که از ولتاگرام نمونه‌ها مشخص است، شدت جریان در پیک آندی در نمونه‌ی پردازش شده با توان 50w بیشتر از نمونه‌ی 100w و بوده و در نتیجه ناحیه‌ی زیر نمودار نمونه‌ی $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x - \text{P50w}$ بزرگتر از نمونه‌ی $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x - \text{P100w}$ است که بیانگر افزایش ظرفیت خازنی آن است [۶۸].

همان‌طور که در تست‌های ساختاری نشان داده شد پردازش پلاسمایی با توان 50w تاثیر بیشتری بر افزایش فاصله‌ی بین لایه‌ای و حذف گروه‌های عاملی سطح داشته که این تغییر در ساختار، باعث افزایش عملکرد الکتروشیمیایی ماده شده است که با تست ولتامتری چرخه‌ای تطابق دارد و نشان‌دهنده‌ی آن است که این نمونه ظرفیت ذخیره سازی یون Li^+ بیشتری نسبت به نمونه‌ی پردازش شده با توان 100w در باتری‌های لیتیم یونی به عنوان آند دارد.

فصل پنجم

جمع‌بندی، نتیجه‌گیری و پیشنهادات برای پژوهش‌های آینده

۵-۱ نتیجه‌گیری

در این پژوهش تاثیر پارامتر توان دستگاه کندوپاش بر خواص ساختاری، الکتروشیمیایی، مورفولوژی و تغییر در گروه‌های عاملی سطح مکسین Ti_3C_2 بررسی شده است. نتایج حاصل به طور خلاصه به شرح زیر می‌باشند.

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی:

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان می‌دهد که با پردازش پلاسمایی نمونه، فاصله‌ی بین لایه‌ای در ساختار، افزایش می‌یابد که این امر حاکی از شکستن پیوندهای $Ti-C$ در برخی از لایه‌ها و $-OH$ در سطح و تشکیل پیوند جدید بین $Ti-O$ است.

طیف سنجی رامان:

طیف سنجی رامان نشان می‌دهد که با پردازش پلاسمایی نمونه‌ها، $FWHM$ بلندترین قله و شدت پیک‌ها افزایش می‌یابد و در نتیجه‌ی این افزایش در $FWHM$ ، طول عمر فنون‌ها کاهش می‌یابد که در تطابق با نتایج XRD است.

طیف سنجی پراش پرتو ایکس:

طیف سنجی پراش پرتو ایکس در نمونه‌های پردازش شده نشان می‌دهد که پردازش پلاسمایی باعث جابه‌جایی به زوایای کمتر و افزایش $FWHM$ در قله‌های ترجیحی (002) و (004) می‌شود. که این امر موجب افزایش فاصله صفحات و بزرگ‌تر شدن پارامتر شبکه‌ی C می‌شود.

طیف سنجی مادون قرمز:

با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز می‌توان گروه‌های عاملی سطح را شناسایی کرده و روند تغییرات بعد از پردازش پلاسمایی را بررسی کرد. طیف سنجی مادون قرمز نشان می‌دهد که با پردازش پلاسمایی پیک-های مربوط به گروه عاملی OH- و گروه‌های شامل F- که بر روی سطح وجود داشت، از بین رفتند. که این موضوع نشان دهنده‌ی شکستن پیوند این گروه‌های عاملی توسط گونه‌های فعال در پلاسما است.

طیف سنجی نشر نوری:

با استفاده از طیف نشر نوری پلاسما، بسیاری از رادیکال‌ها و پیوندهای فعال درون پلاسما شناسایی شد که در این پروژه نشان داده شد گونه‌های فعال آرگون با شدت بیشتری نسبت به گونه‌های دیگر که طی پردازش پلاسمایی ماده ایجاد شده‌اند، در محفظه وجود دارد.

ولتامتری چرخه‌ای:

ولتاگرام‌های به دست آمده از این تست نشان دهنده‌ی کارایی بهتر نمونه‌ی پردازش شده با توان ۵۰W نسبت به نمونه‌ی ۱۰۰W به عنوان ماده آندی است زیرا با توجه به اختلاف پتانسیل قله‌ی آندی و کاتدی می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌ی پردازش شده با توان ۵۰W سنتیک شیمیایی و برگشت پذیری بهتری دارد و همچنین منطقه‌ی زیر نمودار این نمونه نسبت به نمونه‌ی دیگر بزرگتر است.

۵-۲ پیشنهادات برای پژوهش‌های آینده

در پردازش پلاسمایی این ماده، پارامترهای متفاوتی تاثیر گذارند که در زیر به چند مورد اشاره شده است:

- بررسی اثر دمای زیرلایه در فرآیند اسپاترینگ بر خواص فیزیکی ماده
- بررسی اثر دیگر گازهای خنثی و واکنش پذیر، از جمله نیتروژن و هلیوم، بر خواص فیزیکی

ماده

- بررسی اثر زمان پردازش پلاسمایی بر خواص فیزیکی ماده
- استفاده از دیگر روش‌های پردازش پلاسمایی نظیر PECVD و بررسی خواص فیزیکی ماده



- [1] A. A. F. K.S. Novoselov¹, A.K. Geim¹, S.V. Morozov², D. Jiang¹, Y. Zhang¹, S.V. Dubonos², I.V. Grigorieva¹, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Microelectronics*, vol. 16, no. 2, pp. 61–65, 2004.
- [2] O. V. Yazyev, “Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 73, no. 5, 2010.
- [3] M. K. Pallikonda, *Forming a metal matrix nanocomposite (MMNC) with fully dispersed and deagglomerated multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)*, vol. 1, no. 1. 2012.
- [4] Y. G. and M. W. B. Michael Naguib, Murat Kurtoglu, Volker Presser, Jun Lu, Junjie Niu, Min Heon, Lars Hultman, “Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti(3)AlC(2),” *Adv. Mater.*, vol. 1803336, no. 3, pp. 1–12, 2011.
- [5] M. Naguib and Y. Gogotsi, “Synthesis of two-dimensional materials by selective extraction,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 48, no. 1, pp. 128–135, 2014.
- [6] J. Halim, “An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Multilayered Transition Metal Carbides (MXenes),” 2016.
- [7] B. Anasori, M. R. Lukatskaya, and Y. Gogotsi, “2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 2, no. 2, 2017.
- [8] S. Xu, W. Liu, X. Liu, X. Kuang, and X. Wang, “A MXene based all-solid-state microsupercapacitor with 3D interdigital electrode,” *Inf. Sci. Technol.*, pp. 706–709, 2017.
- [9] S. Yang *et al.*, “Fluoride-Free Synthesis of Two-Dimensional Titanium Carbide (MXene) Using A Binary Aqueous System,” *Angew. Chemie*, vol. 130, no. 47, pp. 15717–15721, 2018.

- [10] W. Sun *et al.*, “Electrochemical etching of Ti₂AlC to Ti₂CT_x (MXene) in low-concentration hydrochloric acid solution,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 41, pp. 21663–21668, 2017.
- [11] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, and J. N. Coleman, “Liquid exfoliation of layered materials,” *Science* (80-.), vol. 340, no. 6139, 2013.
- [12] M. N. Abdelmalak, *MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials and its Application as Electrodes for Li-ion Batteries*, vol. 39, no. 1. 2014.
- [13] M. Naguib *et al.*, “Two-dimensional transition metal carbides,” *Am. Chem. Soc.*, vol. 6, no. 2, pp. 1322–1331, 2012.
- [14] L. Verger, C. Xu, V. Natu, H. M. Cheng, W. Ren, and M. W. Barsoum, “Overview of the synthesis of MXenes and other ultrathin 2D transition metal carbides and nitrides,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 23, no. 3, pp. 149–163, 2019.
- [15] M. W. Barsoum, *MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides*. John Wiley & Sons, 2013.
- [16] L. Verger, V. Natu, M. Carey, and M. W. Barsoum, “MXenes: An Introduction of Their Synthesis, Select Properties, and Applications,” *Trends Chem.*, vol. 1, no. 7, pp. 656–669, 2019.
- [17] M. A. Hope *et al.*, “NMR reveals the surface functionalisation of Ti₃C₂ MXene,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 7, pp. 5099–5102, 2016.
- [18] B. Ahmed, D. H. Anjum, Y. Gogotsi, and H. N. Alshareef, “Atomic layer deposition of SnO₂ on MXene for Li-ion battery anodes,” *Nano Energy*, vol. 34, pp. 249–256, 2017.
- [19] G. R. Berdiyorov, “Effect of surface functionalization on the electronic transport properties of Ti₃C₂ MXene,” *Epl*, vol. 111, no. 6, 2015.
- [20] K. Huang, Z. Li, J. Lin, G. Han, and P. Huang, “Two-dimensional transition metal carbides and nitrides (MXenes) for biomedical applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol.

- 47, no. 14, pp. 5109–5124, 2018.
- [21] B. Anasori, M. R. Lukatskaya, and Y. Gogotsi, *2D metal carbides and nitrides (MXenes)*, vol. 2, no. 2. 2019.
 - [22] M. Sokol, V. Natu, S. Kota, and M. W. Barsoum, “On the Chemical Diversity of the MAX Phases,” *Trends Chem.*, vol. 1, no. 2, pp. 210–223, 2019.
 - [23] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, L. Farber, M. Amer, R. Christini, and A. Adams, “The topotactic transformation of Ti_3SiC_2 into a partially ordered cubic $\text{Ti}(\text{C}_{0.67}\text{Si}_{0.06})$ phase by the diffusion of Si into molten cryolite,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 10, pp. 3919–3923, 1999.
 - [24] M. Ghidui, M. R. Lukatskaya, M. Q. Zhao, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum, “Conductive two-dimensional titanium carbide ‘clay’ with high volumetric capacitance,” *Nature*, vol. 516, no. 7529, pp. 78–81, 2014.
 - [25] A. Sinha *et al.*, “MXene: An emerging material for sensing and biosensing,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 105, pp. 424–435, 2018.
 - [26] N. Zralc *et al.*, “A Two-Dimensional Zirconium Carbide by Selective Etching of Al_3C_3 from,” *Angew. Chemie*, no. 55, pp. 5008–5013, 2016.
 - [27] J. Halim *et al.*, “X-ray photoelectron spectroscopy of select multi-layered transition metal carbides (MXenes),” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 362, no. 362, pp. 406–417, 2015.
 - [28] K. S. Novoselov, V. I. Fal’Ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, “A roadmap for graphene,” *Nature*, vol. 490, no. 7419, pp. 192–200, 2012.
 - [29] B. O. Mashtalir, a K. M. Cook, a V. N. Mochalin, a M. Crowe, a, A. M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, “Dye adsorption and decomposition on two-dimensional titanium carbide in aqueous media,” *Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 31, pp. 18993–19001, 2015.
 - [30] C. E. Ren, K. B. Hatzell, M. Alhabeb, Z. Ling, K. A. Mahmoud, and Y. Gogotsi, “Charge- and Size-Selective Ion Sieving Through $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene Membranes,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 20, pp. 4026–4031, 2015.

- [31] D. Er, J. Li, M. Naguib, Y. Gogotsi, and V. B. Shenoy, "Ti₃C₂ MXene as a high capacity electrode material for metal (Li, Na, K, Ca) ion batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 14, pp. 11173–11179, 2014.
- [32] M. Q. Zhao *et al.*, "Flexible MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacitance," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 339–345, 2015.
- [33] J. Chen *et al.*, "CO₂ and temperature dual responsive 'smart' MXene phases," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 2, pp. 314–317, 2015.
- [34] F. F. Chen and F. F. Chen, *Erratum to: Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*. 2018.
- [35] A. Vardelle *et al.*, "The 2016 Thermal Spray Roadmap," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 25, no. 8, pp. 1376–1440, 2016.
- [36] J. R. Roth, *Industrial plasma engineering: Volume 2: Applications to nonthermal plasma processing*, vol. 2. CRC press, 2001.
- [37] A. Fridman, *Plasma chemistry*. Cambridge university press, 2008.
- [38] A. Grill, *Cold plasma in materials fabrication*, vol. 151. IEEE Press, New York, 1994.
- [39] M. Sarmadi and F. Denes, "Surface modification of polymers under cold plasma conditions," *Tappi J.*, vol. 79, no. 8, pp. 189–204, 1996.
- [40] R. Fitzpatrick, *Plasma physics: an introduction*. Crc Press, 2014.
- [41] B. Eliasson and U. Kogelschatz, "Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 19, no. 6, pp. 1063–1077, 1991.
- [42] J. R. Roth, *Industrial Plasma Engineering*, vol. 2. 2001.
- [43] X. Liao, Q. Xiang, D. Liu, S. Chen, X. Ye, and T. Ding, "Lethal and sublethal effect of a dielectric barrier discharge atmospheric cold plasma on staphylococcus aureus," *J. Food Prot.*, vol. 80, no. 6, pp. 928–932, 2017.

- [44] M. Laroussi, X. Lu, and M. Keidar, "Perspective: The physics, diagnostics, and applications of atmospheric pressure low temperature plasma sources used in plasma medicine," *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 2, 2017.
- [45] A. Hosseinzadeh Colagar, H. Memariani, F. Sohbatzadeh, and A. Valinataj Omran, "Nonthermal atmospheric argon plasma jet effects on escherichia coli biomacromolecules," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 171, no. 7, pp. 1617–1629, 2013.
- [46] T. S. Chen, S. E. Chiou, and S. T. Shiue, "The effect of different radio-frequency powers on characteristics of amorphous boron carbon thin film alloys prepared by reactive radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 528, no. March, pp. 86–92, 2013.
- [47] A. Czernichowski, "Glidarc Assisted Preparation of the Synthesis Gas from Natural and Waste Hydrocarbons Gases," *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 56, no. 2, pp. 181–198, 2001.
- [48] K. Wasa and S. Hayakawa, "Handbook of sputter deposition technology," 1992.
- [49] J. L. Shohet, "Plasma-aided manufacturing," *J. Fusion Energy*, vol. 12, no. 4, pp. 349–360, 1991.
- [50] Y. Il Yoon, H. S. Moon, W. S. Lyoo, T. S. Lee, and W. H. Park, "Superhydrophobicity of cellulose triacetate fibrous mats produced by electrospinning and plasma treatment," *Carbohydr. Polym.*, vol. 75, no. 2, pp. 246–250, 2009.
- [51] M. Alhabeb *et al.*, "Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x\text{MXene}$)," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 18, pp. 7633–7644, 2017.
- [52] N. Shahin, S. Kazemi, and A. Heidarpour, "Mechanochemical synthesis mechanism of Ti_3AlC_2 MAX phase from elemental powders of Ti, Al and C," *Adv. Powder Technol.*, vol. 27, no. 4, pp. 1775–1780, 2016.

- [53] H. Liu, C. Duan, C. Yang, W. Shen, F. Wang, and Z. Zhu, *A novel nitrite biosensor based on the direct electrochemistry of hemoglobin immobilized on MXene-Ti3C2*, vol. 218. Elsevier B.V., 2015.
- [54] J. Marzi, E. Brauchle, D. A. C. Berrio, S. L. Layland, and K. Schenke-Layland, *3.7 Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2017.
- [55] C. Ravidhas *et al.*, “Role of fluorine doping on luminescence centers and enhanced photocatalytic performance of nebulizer sprayed TiO₂ films under visible light,” *J. Lumin.*, vol. 198, no. February, pp. 272–283, 2018.
- [56] B. Fultz and J. Howe, *Appendix 4th Edition*. 2013.
- [57] M. Lucht *et al.*, “Precise measurement of the lattice parameters of α -Al₂O₃ in the temperature range 4.5-250 K using the Mössbauer wavelength standard,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 36, no. 4, pp. 1075–1081, 2003.
- [58] S. D. Gunjal *et al.*, “Spray pyrolysis deposition of p-CdTe films: Structural, optical and electrical properties,” *Sol. Energy*, vol. 106, pp. 56–62, 2014.
- [59] H. Infohost.nmt.edu/mtls/instrument/fesem/FESEMrinci, “No Title.” .
- [60] P. Sriamornsak and N. Thirawong, “Use of back-scattered electron imaging as a tool for examining matrix structure of calcium pectinate,” *Int. J. Pharm.*, vol. 267, no. 1–2, pp. 151–156, 2003.
- [61] J. V. DL Pavia, GM Lampman, GS Kriz, *INFRARED SPECTROSCOPY*. 2008.
- [62] J. W. Coburn and M. Chen, “Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density,” *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 6, pp. 3134–3136, 1980.
- [63] H. H. Ley, A. Yahaya, and R. K. R. Ibrahim, “Analytical Methods in Plasma Diagnostic by Optical Emission Spectroscopy : A Tutorial Review,” *J. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 49–66, 2014.

- [64] W. L. Wiese, “Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms (A Critical Review of Selected Data for the Period 1989 through 2000),” *Phys. Chem.*, no. September 2002, pp. 106–115, 2003.
- [65] F. H. and S. Freguia, “A Basic Tutorial on Cyclic Voltammetry for the Investigation of Electroactive,” *Chemistry (Easton)*, pp. 466–475, 2012.
- [66] C. Zhao, Q. Wang, H. Zhang, S. Passerini, and X. Qian, “Two-Dimensional Titanium Carbide/RGO Composite for High-Performance Supercapacitors,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 24, pp. 15661–15667, 2016.
- [67] D. Sun, M. Wang, Z. Li, G. Fan, L. Z. Fan, and A. Zhou, “Two-dimensional Ti₃C₂ as anode material for Li-ion batteries,” *Electrochem. commun.*, vol. 47, pp. 80–83, 2014.
- [68] L. Guo, X. Wang, Z. Y. Leong, R. Mo, L. Sun, and H. Y. Yang, “Ar plasma modification of 2D MXene Ti₃C₂T_x nanosheets for efficient capacitive desalination,” *FlatChem*, vol. 8, pp. 17–24, 2018.
- [69] N. Sreeju., A. Rufus, and D. Philip, “Microwave-assisted rapid synthesis of copper nanoparticles with exceptional stability and their multifaceted applications,” *J. Mol. Liq.*, vol. 221, no. January, pp. 1008–1021, 2016.
- [70] H. Yu *et al.*, “Ti₃AlC₂ coatings deposited by liquid plasma spraying,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 299, no. 299, pp. 123–128, 2016.
- [71] B. H. Lohse, B. H. Lohse, A. Calka, and D. Wexler, “Raman spectroscopy as a tool to study TiC formation during controlled ball milling Raman spectroscopy as a tool to study TiC formation during controlled ball milling,” no. June, 2005.
- [72] Q. X. Yali Yang, Dainan Zhang, “Plasma-modified Ti₃C₂T_x/CdS hybrids with oxygen-containing groups for high-efficiency photocatalytic hydrogen production,” *Nanoscale*, vol. 3, pp. 10715–10722, 2019.
- [73] L. Xiu, Z. Wang, M. Yu, X. Wu, and J. Qiu, “Aggregation-resistant 3D MXene-based architecture as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting,” *ACS*

Nano, vol. 12, no. 8, pp. 8017–8028, 2018.

- [74] Y. Li *et al.*, “Facile preparation of in situ coated Ti₃C₂Tx/ Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ composites and their electromagnetic performance,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. May, pp. 24698–24708, 2017.
- [75] A. Samanta, D. K. Chanda, P. S. Das, J. Ghosh, A. Kumar, and A. Dey, “Synthesis of Nano Calcium Hydroxide in Aqueous Medium,” vol. 795, no. 37004, pp. 787–795, 2016.
- [76] F. Xu *et al.*, “Synthesis and photocatalytic H₂-production activity of plasma-treated Ti₃C₂Tx MXene modified graphitic carbon nitride,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, no. 2, pp. 849–858, 2019.
- [77] F. Rezaei *et al.*, “Investigation of plasma-induced chemistry in organic solutions for enhanced electrospun PLA nanofibers,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 15, no. 6, pp. 1–18, 2018.
- [78] A. Chingsungnoen, J. I. B. Wilson, V. Amornkitbamrung, C. Thomas, and T. Burinprakhon, “Spatially resolved atomic excitation temperatures in CH₄/H₂ and C₃H₈/H₂ RF discharges by optical emission spectroscopy,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 16, no. 3, pp. 434–440, 2007.
- [79] F. Barletta *et al.*, “Insights into plasma-assisted polymerization at atmospheric pressure by spectroscopic diagnostics,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 17, no. 6, pp. 1–15, 2020.
- [80] D. R. S. Pambudi, M. A. Hanif, D. J. D. H. Santjojo, M. C. Padaga, and Masruroh, “Optical Emission Spectroscopy Study of the Electron Temperature and Electron Density Dependence on the Pressure Chamber for the Carbon Deposition Produced by Argon Plasma Sputtering,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 833, no. 1, 2020.

Abstract

The aim of this research is to synthesize two-dimensional nanoparticles $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ and to investigate the effect of power parameter of plasma sputtering device with Argon atmosphere on surface morphology, structural, chemical and electrochemical properties of synthesized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ samples before and after plasma processing. In this regard, the material with MAX phase structure called Ti_3AlC_2 was produced from 2TiC/Al/Ti powder mixture during steps such as ball mill and high temperature oven and then, material with MXene phase structure called $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ was fabricated from precursor Ti_3AlC_2 using 40% hydrofluoric acid (HF).

In order to investigate the effect of plasma processing on this material, field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR), optical emission spectroscopy (OES) and cyclic voltammetry (CV) were used. The results indicated that the change of plasma power parameter has a great effect on the structural, chemical and finally electrochemical properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. In the samples, after processing the Argon plasma, changes were made such as increasing interlayer distance and change in the surface functional groups which in turn causes an increase in the electrochemical performance of the sample.

Keywords: $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Ar plasma processing, sputtering processing, interlayer distance, surface functional groups



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Atomic and Molecular Physics

Effect of cold plasma treatment on physical and chemical properties of two dimensional MXene

By:

Faezeh Zabihi

Supervisor:

Dr. Seyed Iman Hosseini

Dr. Mashallah Rezakazemi

October 2020