

نانوصفات کربید تیتانیوم در واکنش تولید هیدروژن: تأثیر دمای ساخت و زیرلایه در لایه‌نشانی الکتروفوریتیک

سمیرا یوسف‌زاده*^۱، زهرا ایمانی^۱ و منیره فرجی^۲

۱- دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد واحد تهران شمال، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۱۱/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۳/۰۱/۳۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۳/۰۲/۱۵

چکیده

در این تحقیق، پودر بالک کربید تیتانیوم از طریق اچ لایه‌های آلومینیوم در سه دمای ۴۵، ۶۵ و ۸۵ °C از فاز مکس آن (Ti_3AlC_2)، تهیه شد. نتایج EDS و آنالیز XRD نشان داد که با افزایش دما، میزان لایه‌برداری لایه‌های آلومینیوم از Ti_3AlC_2 (کاهش نسبت اتمی Al/Ti از ۰/۱۷۱ به ۰/۱۲۱) و در نتیجه فاصله صفحات از ۱/۲۶ به ۱/۷۱ nm افزایش می‌یابد. مقایسه تصاویر FESEM برای پودر بالک کربید تیتانیوم، حذف مقدار بیشتری از اتم‌های Al و ایجاد نانوصفات متصل و آکاردئونی را با افزایش دما نمایش داد. همچنین، نتایج بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی تونلی TEM از سوسپانسیون نانوساختارهای ایجاد شده از پودر بالک کربید تیتانیوم تحت امواج فراصوت، نانوصفاتی به اندازه چند صد نانومتر و با تعداد صفحات مختلف را نشان داد. با توجه به اهمیت زیرلایه در واکنش تولید هیدروژن و لایه‌نشانی سوسپانسیون نانوصفات TiC (تهیه شده در دمای ۴۵ °C) بر روی زیرلایه‌های فوم نیکل، مش مس و مش استیل، به ترتیب پتانسیل مازاد ۲۰۷، ۲۸۸ و ۳۳۷ mV (vs RHE) در چگالی جریان 10 mA.cm^{-2} برای الکترودهای ساخته شده بدست آمد. برتری زیرلایه فوم نیکل در فعالیت الکتروکاتالیستی نسبت به دو زیرلایه دیگر از خاصیت الکتروکاتالیستی عنصر نیکل، مساحت سطح زیاد و مقاومت زیاد در برابر خوردگی در pH‌های بالا نشأت می‌گرفت. به علاوه، سوسپانسیون‌های نانوصفات TiC ساخته شده در دماهای مختلف، بر روی فوم نیکل لایه‌نشانی شد. بر اساس نتایج، نانوصفات TiC حاصل در دمای ۴۵ °C با پتانسیل مازاد ۲۰۷ mV در چگالی جریان 10 mA.cm^{-2} ، به عنوان دمای مناسب تعیین گردید که ناشی از مقدار کم گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در سطح نانوصفات در این دما نسبت به دماهای دیگر بود.

واژه‌های کلیدی: کربید تیتانیوم، اچ، پتانسیل مازاد، واکنش تولید هیدروژن.

۱- مقدمه

افزایش تقاضای انرژی، این نگرانی‌ها را به دلیل محدودیت منابع انرژی و مصرف سریع سوخت‌های فسیلی، بیشتر و جدی‌تر می‌شود [۱-۳]. هیدروژن نوعی منبع انرژی سبز بدون کربن، تمیز و سازگار با محیط زیست با چگالی انرژی بالا

در سال‌های اخیر با افزایش جمعیت، کمبود انرژی و آلودگی محیط زیست نگرانی اصلی جامعه جهانی شده است. با

* عهده‌دار مکاتبات: سمیرا یوسف‌زاده

نشانی: دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

تلفن: ۰۴۱-۳۳۴۵۹۰۴۷، دورنگار: ۰۴۱-۳۳۲۲۴۹۵۰، پست الکترونیکی: yousefzadeh@sut.ac.ir

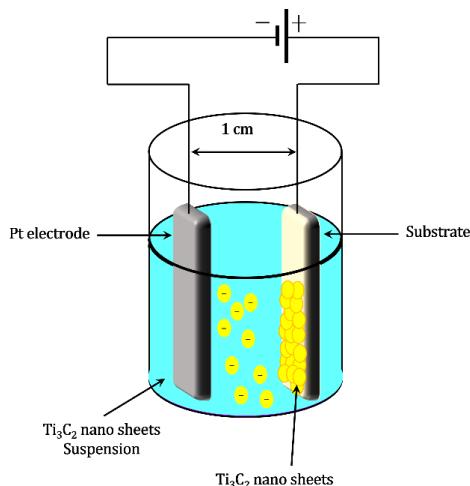
حدود 538 ، 767 و 891 mV بدست آمد. در تحقیقی دیگر، نانوصفحات Ti_2CT_x ، نسبت به Ti_2CT_x لایه لایه شده و بالک، فعالیت الکتروکاتالیستی بهتری از خود به نمایش گذاشت [۹]. در این بررسی، با اچ لایه‌های Al از پیش ماده Ti_2AlC با استفاده از اچانت HF ۱۰٪، Ti_2CT_x لایه لایه شده بدست آمد. سپس، با مخلوط کردن Ti_2CT_x لایه لایه شده با N-متیل پیرولیدون (NMP) و سونیکیت ترکیب حاصل، نانوصفحات Ti_2CT_x حاصل گردید. نتایج بدست آمده از این پژوهش نشان داد نانوصفحات Ti_2CT_x به دلیل داشتن مساحت سطح بالاتر نسبت به نمونه‌های دیگر، عملکرد الکتروکاتالیستی بهتری دارند. در این پژوهش، برای الکتروکاتالیست نانوصفحات Ti_2CT_x ، پتانسیل مازاد 170 mV در چگالی جریان 10 mA.cm⁻² - و شیب تافل 100 mV.dec⁻¹ در الکترولیت اسیدی 0.5 M H_2SO_4 حاصل گردید. در سال ۲۰۱۷، عملکرد بالا در واکنش تولید هیدروژن برای $Ti_3C_2T_x$ بسیار نازک عامل دار شده با اکسیژن (بدست آمده توسط اچانت HF) در محیط اسیدی گزارش شد که به گروه‌های اکسیژن در صفحه پایه MXene نسبت داده شد [۱۰]. از سوی دیگر، نانوسیم‌های بسیار نازک Ti_3C_2 برای واکنش تولید هیدروژن با قلیایی‌سازی و تنظیم مکان‌های فعال و پتانسیل مازاد 476 mV در چگالی جریان 10 mA.cm⁻² - و شیب تافل 129 mV.dec⁻¹ بدست آمد [۱۲]. با توجه به جایگزینی گروه عاملی F با گروه‌های هیدروکسیل در محیط قلیایی و جذب H_3O^+ بر روی گروه‌های OH^- ، بهبود در فعالیت واکنش تولید هیدروژن برای نانوسیم‌های Ti_3C_2 ایجاد شد [۱۱].

تحقیقات گذشته نشان می‌دهد که دمای ساخت مواد الکتروکاتالیستی کربید تیتانیوم بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی اثر می‌گذارد [۱۲] و واکنش تولید هیدروژن کربید تیتانیوم نیز دستخوش تغییر می‌گردد. از طرفی، الکتروکاتالیست‌های حاصل در تحقیقات گذشته، عمدتاً با به کارگیری نفیون (به عنوان چسب) و تهیه جوهر بر روی الکتروکاتالیست‌های ساخته شده‌اند. یکی از روش‌های

است که به عنوان بالقوه‌ترین انرژی پاک و تجدیدپذیر معرفی می‌شود. روش‌های مختلفی برای تولید هیدروژن وجود دارد [۴]. در این میان، الکترولیز آب به عنوان یک روش ایمن، تمیز و پایدار برای تولید هیدروژن با خلوص بالا مطرح می‌باشد [۵]. واکنش تولید هیدروژن در آب که شامل احیای پروتون و تولید همزمان هیدروژن به صورت مولکولی است، یک واکنش انرژی‌گیر بوده و نیازمند تأمین انرژی اضافی موسوم به انرژی فعال‌سازی است [۶]. بنابراین، به کارگیری کاتالیست مناسب برای کاهش سد انرژی فعال‌سازی در تولید هیدروژن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. فلزات نجیبی مانند پلاتین عملکرد کاتالیستی بالایی در واکنش تولید هیدروژن از خود نشان می‌دهند، اما کمیابی و هزینه‌بر بودن، کاربرد صنعتی و در مقیاس بزرگ آن را محدود ساخته است. بنابراین، استفاده از الکتروکاتالیست‌های کم‌هزینه و با کارایی بالا در واکنش تولید هیدروژن مورد توجه قرار گرفته است [۷]. اخیراً، مواد ارزان و فراوانی مانند کربید/نیتريد‌های فلزات واسطه (MXene) به طور گسترده در الکتروکاتالیست‌های واکنش تولید هیدروژن به کار رفته‌اند. یکی از کربیدهای فلزات واسطه پر کاربرد در واکنش تولید هیدروژن، کربید تیتانیوم (Ti_3C_2) است. در سال ۲۰۱۷، گروه هاندو کو، تاثیر عامل دار کردن صفحه پایه کربیدهای فلزی دوبعدی Ti_3C_2 را در عملکرد الکتروکاتالیستی آن در واکنش تولید هیدروژن بررسی کرده‌اند [۸]. در این پژوهش، با استفاده از اچانت‌های ترکیب لیتیوم فلوراید-اسید کلریک (LiF-HCl) و اسید هیدروفلوئوریک (HF) با درصد وزنی ۱۰ و ۵۰، محصول Ti_3C_2 از فاز Ti_3AlC_2 ساخته شد. براساس نتایج، $Ti_3C_2T_x$ ‌های حاصل با اچانت LiF-HCl حاوی پوشش فلئور کمتر در صفحه پایه و فعالیت بیشتری در واکنش تولید هیدروژن در الکترولیت اسیدی 0.5 M اسید سولفوریک نسبت به اچانت‌های دیگر از خود نشان داد و پتانسیل مازاد در چگالی جریان 10 mA.cm⁻² - در محیط 0.5 M H_2SO_4 برای اچانت LiF-HCl، ۱۰ و ۵۰ درصد HF به ترتیب در

برای ساخت نانوصفحات کربید تیتانیوم، 0.06 g از پودر بالک کربید تیتانیوم به 20 ml آب دیونیزه اضافه شد و به مدت 90 min در دمای اتاق در داخل حمام سونیکیت، تحت تاثیر امواج فراصوت قرار گرفت. پس از این مرحله، سوسپانسیون حاصل به مدت 25 min در داخل سونیکیت پروبی در معرض امواج فراصوت با توان 300 W قرار داده شد. به این ترتیب، سوسپانسیون نانوصفحات کربید تیتانیوم با غلظت 3 mg/ml حاصل گردید.

برای لایه‌نشانی Ti_3C_2 بر روی زیرلایه، ابتدا در ظرفی حاوی سوسپانسیون نانوصفحات Ti_3C_2 ، الکتروود پلاتین و زیرلایه (فوم نیکل، مش مس و مش استیل) به فاصله 1 cm از هم قرار گرفتند که به ترتیب به قطب‌های منفی و مثبت منبع تغذیه متصل شدند. با اعمال ولتاژ 30 V در مدت زمان 5 min مابین الکتروود پلاتین و زیرلایه، نانوصفحات Ti_3C_2 پراکنده شده در سوسپانسیون با بار سطحی منفی، بر روی زیرلایه‌های مذکور، لایه‌نشانی شدند. لازم بذکر است که Ti_3C_2 به دلیل دارا بودن سطح غنی از گروه‌های عاملی $-\text{OH}$ ، $-\text{O}$ و $-\text{F}$ ، سطحی با بار منفی نشان می‌دهد [۱۵، ۱۶]. طرح‌واره مدار مورد استفاده در این مرحله در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: طرح‌واره مدار لایه‌نشانی در روش الکتروفوریتیک.

با اعمال ولتاژ و در نتیجه ایجاد میدان الکتریکی بین زیرلایه و الکتروود پلاتین، نانوصفحات Ti_3C_2 در خلاف جهت میدان

مناسب در لایه‌نشانی مواد الکتروکاتالیستی، روش الکتروفوریتیک می‌باشد که با اعمال میدان الکتریکی بین کاتد و آنود در سوسپانسیون مواد الکتروکاتالیستی، لایه مواد بر روی بسترهای رسانا نشانده می‌شود. همچنین، انتخاب بستر مناسب در واکنش تولید هیدروژن، بر روی عملکرد الکتروکاتالیستی الکتروود ساخته شده تاثیر بسزایی دارد [۱۳].

در پژوهش حاضر، نخست ساخت بالک Ti_3C_2 از طریق فرایند اچ لایه‌های آلومینیوم در دماهای مختلف از پودر بالک Ti_3AlC_2 انجام و سپس، نانوصفحات Ti_3C_2 از بالک آن با به کارگیری امواج فراصوت تهیه می‌گردد. در مرحله بعد، لایه‌نشانی نانوصفحات Ti_3C_2 ساخته شده در دمای 45°C بر روی زیرلایه‌های فوم نیکل، مش مس و مش استیل به روش الکتروفوریتیک برای تعیین زیرلایه مناسب جهت استفاده در فرایند تولید الکتروکاتالیستی هیدروژن انجام می‌گردد. نهایتاً، لایه‌نشانی و بررسی خواص الکتروکاتالیستی نانوصفحات Ti_3C_2 ساخته شده در دماهای مختلف بر روی زیرلایه مناسب حاصل از مرحله قبل، به روش الکتروفوریتیک برای تعیین دمای مناسب اچ صورت می‌پذیرد.

۲- فعالیت‌های تجربی

به منظور انجام فرآیند اچ لایه‌های Al از پیش ماده Ti_3AlC_2 و رسیدن به ماده کربید تیتانیوم (Ti_3C_2)، ابتدا $1/6 \text{ g}$ پودر LiF به تدریج به ظرف حاوی 20 ml محلول 9 M HCl اضافه و تا رسیدن به یک محلول کاملاً شفاف هم زده شد. پس از آن، 1 g از Ti_3AlC_2 بطور آهسته به محلول حاصل اضافه و به مدت 24 h در دمای 45°C باقی ماند. پس از آن، محلول بدست آمده برای شستشو و حذف HCl و Al ، مرتبه و در هر مرتبه 10 min با سرعت 1000 rpm سانتریفیوژ گردید [۱۴]. سپس، محصول بدست آمده به مدت 24 h در دمای 45°C در آون خلاء برای حصول پودر بالک کربید تیتانیوم قرار داده شد. همه این مراحل در دماهای 65°C و 85°C تکرار گردید.

برای بررسی پایداری الکترودهای ساخته شده در واکنش تولید هیدروژن، از آنالیز ولتامتری چرخه‌ای با سرعت روبش 0.05 V/s به تعداد چرخه معین استفاده شد. پس از انجام آنالیزهای ولتامتری چرخه‌ای، آنالیز ولتامتری روبشی خطی با شرایط مذکور تکرار گردید.

۳- نتایج و بحث

در ابتدای این پژوهش، پودر بالک Ti_3C_2 از طریق اچ لایه‌های Al در سه دمای 45°C ، 65°C و 85°C با اچانت LiF-HCl از پیش ماده Ti_3AlC_2 ساخته شد. جهت سهولت در انتقال اطلاعات، پودرهای حاصل به صورت $\text{B-Ti}_3\text{C}_2(45)$ ، $\text{B-Ti}_3\text{C}_2(65)$ و $\text{B-Ti}_3\text{C}_2(85)$ نام گذاری شده‌اند.

شکل ۲ نمودار XRD مربوط به Ti_3AlC_2 و نمونه‌های Ti_3C_2 را نشان می‌دهد. در آنالیز XRD اچ لایه‌های Al از Ti_3AlC_2 ، پیک‌های موجود در 40° و 10° به ترتیب مربوط به اندیس‌های میلر (۰۰۲) و (۱۰۴) ناشی از حضور لایه‌های Al تفسیر می‌شود [۱۹-۱۷]. همچنین، کاهش شدت یا حذف پیک (۱۰۴) و انتقال پیک (۰۰۲) به سمت زوایای کوچک‌تر نسبت به آنالیز XRD Ti_3AlC_2 ، از حذف ناقص یا تمام لایه‌های Al نشأت می‌گیرد. با توجه به نتایج، پس از انجام فرایند اچ، بر اثر حذف بخشی از لایه‌های Al در دمای 45°C ، پیک (۰۰۲) به سمت زوایه‌های کوچک‌تر جا به جا شده است. با افزایش دمای اچ به 65°C و 85°C مقدار بیشتری از Al حذف و پیک (۱۰۴) روند کاهشی را طی کرده است. با توجه به این مشاهدات، می‌توان گفت که مقدار لایه‌برداری لایه‌های Al نسبت مستقیمی با افزایش دمای اچ دارد. نتایج حاصل با نتایج تحقیقات گذشته هم‌خوانی دارد [۲۰].

از لحاظ کمی نیز می‌توان تاثیر دما بر روی فاصله صفحات Ti_3AlC_2 مربوط به پیک (۰۰۲) قبل و بعد از انجام فرآیند اچ را براساس نتایج بدست آمده از آنالیز XRD محاسبه نمود. جدول ۱ نتایج مربوط به این محاسبات را نشان می‌دهد. براساس این نتایج، فاصله بین صفحات لایه‌های Ti_3C_2 پس از اچ، به دلیل حذف لایه‌های Al افزایش پیدا کرده است. با بالا

ایجاد شده شتاب گرفته و روی زیرلایه‌ی متصل به قطب مثبت، لایه‌نشانی شدند. این مراحل برای لایه‌نشانی سوسپانسیون نانوصفحات کربید تیتانیوم ساخته شده در دماهای مختلف صورت پذیرفت.

برای مشخصه‌یابی نانو ساختارهای Ti_3C_2 ، از آنالیز TEM مدل EM 208S، بهره برده شد. همچنین، جهت بررسی و شناسایی ساختار بلوری مواد، آنالیز XRD با استفاده از دستگاه XRD مدل TD-3700، انجام گردید

مورفولوژی و ریخت‌شناسی الکترودهای ساخته شده با استفاده از آنالیز FESEM مدل MIRA3 FEG-SEM، ساخت شرکت TeScan، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، آنالیز عنصری و خصوصیات شیمیایی الکترودها با آنالیز EDS نیز با این دستگاه صورت پذیرفت.

قابلیت الکترودهای ساخته شده در انجام واکنش تولید هیدروژن، با اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه الکتروآنالایزر (SAMA500) در یک سلول الکتروشیمیایی سه الکترودی شامل الکتروکاتود (الکتروکاتود)، الکتروده Hg/HgCl (الکتروکاتود مرجع) و زیرلایه‌های لایه‌نشانی شده با مواد الکتروکاتالیست (الکتروکاتود کار) انجام گردید. محلول 1 M KOH به عنوان محلول الکترولیت استفاده شد و همه‌ی آنالیزهای اندازه‌گیری در دمای اتاق انجام پذیرفت. آنالیزهای ولتامتری روبشی خطی در بازه پتانسیل 0.2 تا -0.6 نسبت به الکتروکاتود هیدروژن برگشت‌پذیر (RHE) با سرعت روبش 0.05 V/s انجام شد. با توجه به کارگیری الکتروکاتود مرجع Hg/HgCl در این تحقیق و بیان پتانسیل مازاد نسبت به الکتروکاتود هیدروژن برگشت‌پذیر در بررسی واکنش تولید هیدروژن، برای مقایسه بهتر در بین محققان این حوزه، تبدیل پتانسیل با رابطه زیر صورت گرفت:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg}/\text{HgCl}} + 0.059 \text{pH}(1 \text{ M KOH}) + E^0_{\text{Hg}/\text{HgCl}}$$

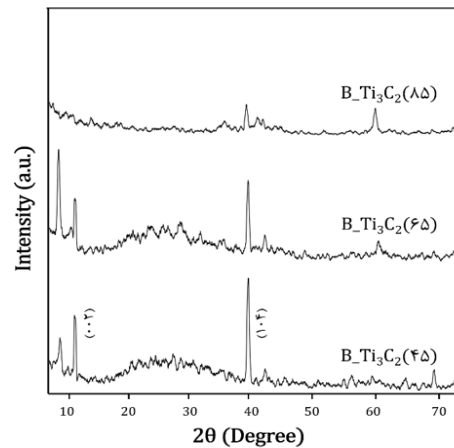
$$\text{pH}(1 \text{ M KOH}) = 13.5; E^0_{\text{Hg}/\text{HgCl}} = 0.244 \text{ V}$$

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg}/\text{HgCl}} + 1.0405$$

شکل شده است. تصاویر FESEM مربوط به کارهای دیگران نیز تایید کننده همین مشاهدات می باشد [۲۱-۲۳].

از سوی دیگر، رابطه میزان حذف لایه های Al با افزایش دما بوسیله آنالیز EDS بررسی شد. نسبت Al/Ti با استفاده از آنالیز EDS برای نمونه های B-Ti₃C₂(۴۵)، B-Ti₃C₂(۶۵) و B-Ti₃C₂(۸۵) به ترتیب در حدود ۰/۱۷۱، ۰/۱۳۷ و ۰/۱۲۱ محاسبه گردید. شکل ۴ (الف) نسبت اتمی Al/Ti این نمونه ها را به عنوان تابعی از دمای اچ نمایش می دهد. بر این اساس، نسبت اتمی Al/Ti نمونه ها پس از اچ، با افزایش دما به تدریج کاهش می یابد. مشاهدات نشان می دهد که با بالا بردن دمای اچ، لایه های Al بیشتری از Ti₃AlC₂ حذف و به تبع آن نسبت Al/Ti نیز کاهش می یابد. مورفولوژی نانوصفحات Ti₃C₂ (بدست آمده در دمای ۴۵ °C) با آنالیز TEM مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج بدست آمده از TEM، نانوساختارهای ایجاد شده از پودر بالک Ti₃C₂ تحت امواج فراصوت، نانوصفحاتی به اندازه چند صد نانومتر و با تعداد صفحات مختلف می باشند (شکل ۴ (ب و ج)). همچنین، نتایج حاصل نشان می دهد نانوساختارهایی با مساحت سطح و سایت های فعال بیشتری برای واکنش تولید هیدروژن ایجاد شده است. بوجود آمدن نانوصفحات با توجه به نسبت سطح به حجم بالای آنها (در مقایسه با حالت بالک)، به بهبود عملکرد الکتروکاتالیستی در واکنش تولید هیدروژن کمک شایانی می کند. تحقیقات نشان می دهد انتخاب زیرلایه مناسب در لایه نشانی الکتروفوریتیک اهمیت فراوانی دارد. بر این اساس، در مرحله نخست این پژوهش، نانوصفحات Ti₃C₂(۴۵) بر روی سه زیرلایه ی فوم نیکل، مش مس و مش استیل، به روش الکتروفوریتیک لایه نشانی شد و جهت سهولت در انتقال اطلاعات، الکترودهای حاصل به صورت B-Ti₃C₂(۴۵)/Ni، B-Ti₃C₂(۴۵)/Cu، B-Ti₃C₂(۴۵)/St و B-Ti₃C₂(۴۵)/Ni به ترتیب برای لایه کربید تیتانیوم بر روی زیرلایه فوم نیکل، مش مس و مش استیل استفاده می گردد.

بردن دمای اچ، فاصله بین صفحات از ۱/۲۶ به ۱/۷۱ nm روند صعودی را طی می کند. بنابراین، میزان لایه برداری لایه های Al با افزایش دمای اچ، افزایش می یابد [۲۰].



شکل ۲: XRD نمونه Ti₃C₂ ساخته شده در دماهای ۴۵، ۶۵ و ۸۵ °C

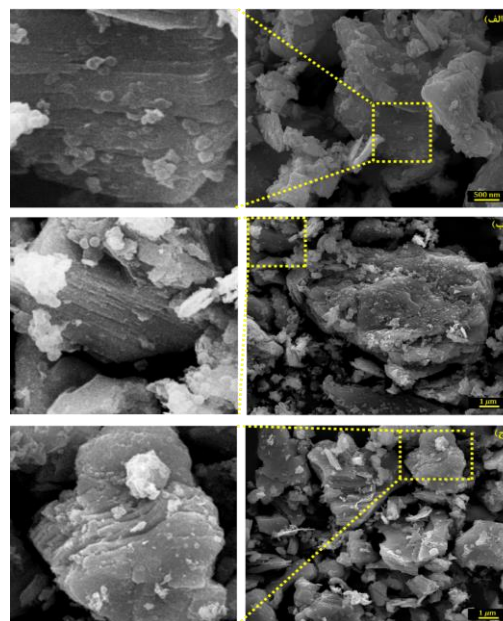
در مشخصه یابی دیگر، مورفولوژی نمونه های پودر بالک ساخته شده در دماهای مختلف با آنالیز FESEM مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۳ می توان ساختار چند لایه ای به هم فشرده شده نانومواد Ti₃C₂ را مشاهده کرد. مقایسه تصاویر مربوط به دماهای ۴۵، ۶۵ و ۸۵ °C حاکی از آن است که در دمای ۴۵ °C صرفاً لایه برداری محدودی از لبه لایه ها صورت گرفته است (شکل ۳ (الف)) و این امر با افزایش دما به نواحی داخلی لایه ها گسترش پیدا کرده است (شکل ۳ (ب) و (ج))؛ بنابراین مقدار بیشتری از Al های موجود حذف شده و منجر به ایجاد ساختار نانوصفحات متصل و آکاردئونی

جدول ۱: فاصله بین صفحات نمونه های Ti₃C₂ ساخته شده پس از اچ در دماهای مختلف.

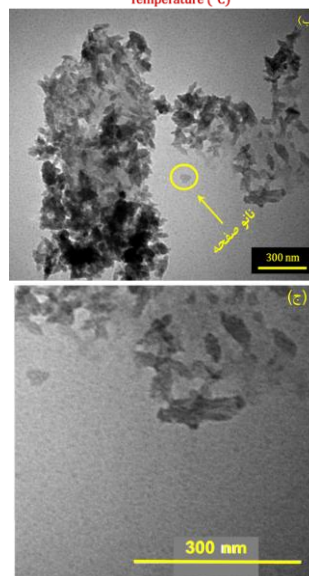
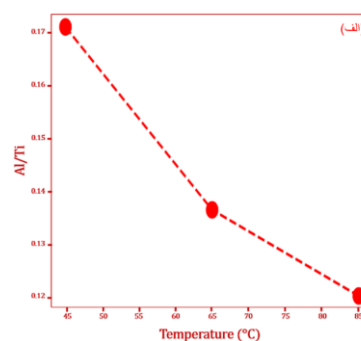
فاصله صفحات (nm)	2θ (°)	نمونه
۰/۹۳	۹/۵۰	Ti ₃ AlC ₂
۱/۲۶	۷/۰۰	B-Ti ₃ C ₂ (۴۵)
۱/۳۶	۶/۵۰	B-Ti ₃ C ₂ (۶۵)
۱/۷۱	۵/۱۸	B-Ti ₃ C ₂ (۸۵)

شکل های ۵ تصاویر FESEM این زیرلایه ها را در حضور لایه نانوصفحات Ti_3C_2 نشان می دهند. براساس تصاویر FESEM، زیرلایه های فوم نیکل، مش مس و مش استیل با نانوصفحات $Ti_3C_2(45)$ پوشانده شده است. بر روی هر سه زیرلایه، نانوصفحات $Ti_3C_2(45)$ در اندازه های مختلف از چند صد نانومتر تا چند میکرومتر و به شکل صفحه، حضور دارند و سطح زیرلایه ها را به صورت کامل پوشش داده اند.

پس از لایه نشانی، خواص الکتروشیمیایی الکترودهای ساخته شده در واکنش تولید هیدروژن، براساس اندازه گیری های الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. در این ارزیابی از یک سلول الکتروشیمیایی سه الکترودی شامل الکترو پلاتین به عنوان الکترو د کمکی، $Hg/HgCl$ به عنوان الکترو مرجع و الکترودهای ساخته شده $Ti_3C_2(45)/Cu$ ، $Ti_3C_2(45)/Ni$ و $Ti_3C_2(45)/St$ به عنوان الکترو د کار در محلول قلیایی (۱ M KOH) استفاده شد. شکل ۶ (الف) فعالیت الکتروکاتالیستی الکترودهای ساخته شده را نشان می دهد. بر اساس نتایج، برای الکترودهای $Ti_3C_2(45)/Ni$ ، $Ti_3C_2(45)/Cu$ و $Ti_3C_2(45)/St$ به ترتیب پتانسیل مازاد ۲۰۷، ۲۸۸ و 337 mV (vs RHE) در چگالی جریان 10 mA.cm^{-2} بدست آمد. نتایج نشان می دهد که پتانسیل مازاد لایه حاصل بر روی فوم نیکل نسبت به لایه های ساخته شده بر روی مش مس و استیل، مقدار کمتری دارد. برتری زیرلایه فوم نیکل در فعالیت الکتروکاتالیستی نسبت به دو زیرلایه دیگر را می توان ناشی از خاصیت الکتروکاتالیستی عنصر نیکل و همچنین مورفولوژی فوم نیکل دانست. نیکل به دلیل مقاوم بودن در برابر خوردگی در pH های بالا به عنوان یک الکتروکاتالیست مناسب برای واکنش تولید هیدروژن در محیط های قلیایی شناخته شده است. از سوی دیگر ساختار فوم نیکل دارای نسبت سطح به حجم بالایی می باشد. فوم نیکل به دلیل رسانایی الکتریکی، مقاومت در برابر خوردگی بالا و خواص مکانیکی مناسب، به عنوان بستر مناسبی برای الکتروکاتالیست نانوصفحات کربید تیتانیوم عمل می کند



شکل ۳: تصاویر FESEM پودر بالک (الف) $Ti_3C_2(45)$ ، (ب) $B-Ti_3C_2(65)$ و (ج) $B-Ti_3C_2(85)$



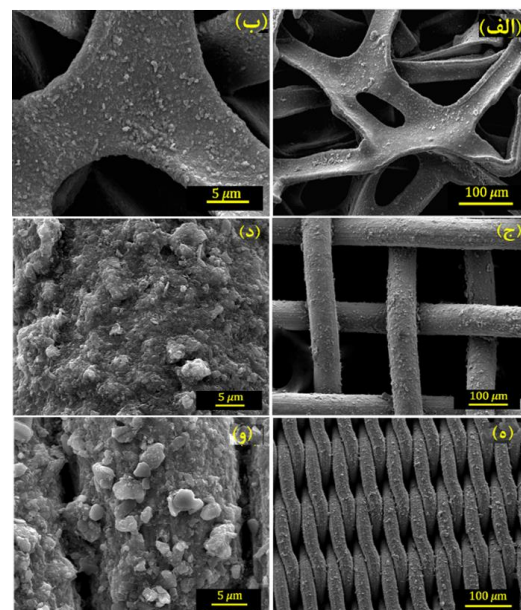
شکل ۴: (الف) نسبت اتمی Al/Ti نمونه ها و (ب و ج) تصویر TEM نانوصفحات Ti_3C_2 .

براساس نتایج حاصل، در چگالی جریان 10 mA.cm^{-2} ، پتانسیل مازاد 251 ، 228 ، 207 mV (vs RHE) به ترتیب برای الکترودهای $\text{Ti}_3\text{C}_2(45)/\text{Ni}$ ، $\text{Ti}_3\text{C}_2(65)/\text{Ni}$ و $\text{Ti}_3\text{C}_2(85)/\text{Ni}$ بدست آمد. نتایج حاصل نشان می‌دهد نانو صفحات Ti_3C_2 دارای خاصیت الکتروکاتالیستی خوبی بوده و اختلافی به اندازه 55 mV بین پتانسیل مازاد الکترودهای $\text{Ti}_3\text{C}_2(45)/\text{Ni}$ و فوم نیکل بدون لایه دیده می‌شود. Ti_3C_2 به دلیل داشتن ساختار لایه‌ای دارای مساحت سطح بالایی می‌باشد. از طرفی وجود Ti در ساختار این ماده، باعث بروز خواص فلزی و رسانندگی آن می‌شود. مجموعه این ویژگی‌ها باعث شده است Ti_3C_2 به عنوان الکتروکاتالیست مناسب در واکنش تولید هیدروژن شناخته شود. از سوی دیگر، با توجه به نتایج بدست آمده، افزایش دمای اچ، موجب کاهش فعالیت الکتروکاتالیستی Ti_3C_2 در واکنش تولید هیدروژن می‌شود. براساس نتایج مطالعات پیشین، با افزایش دما، اکسیداسیون سطحی لایه‌های Ti_3C_2 پس از اچ لایه‌های Al از پیش ماده Ti_3AlC_2 افزایش می‌یابد. در حقیقت، افزایش دما همزمان با افزایش میزان لایه برداری لایه‌های Al، گروه‌های اکسیدی در سطح لایه‌های Ti_3C_2 را افزایش می‌دهد. با افزایش گروه‌های اکسیدی، رسانندگی و به دنبال آن، فعالیت الکتروکاتالیستی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین، الکترودهای $\text{Ti}_3\text{C}_2(45)/\text{Ni}$ به دلیل داشتن پتانسیل مازاد کمتر نسبت به نمونه‌های دیگر، به عنوان الکترودهای مناسب برای واکنش تولید هیدروژن انتخاب گردید. مقایسه نتایج پژوهش حاضر با نتایج گروه‌های دیگر حاکی از آن است که نانوصفحات کربید تیتانیوم ساخته شده در این مطالعه بازده بهتری داشته است [۹-۱۱].

به منظور سنجش پایداری الکترودهای $\text{Ti}_3\text{C}_2(45)/\text{Ni}$ ، از آنالیز ولتامتری چرخه‌ای در بازه $0/3 \text{ V}$ (vs RHE) تا $0/15 \text{ V}$ با سرعت روبش $0/05 \text{ V/s}$ به تعداد 500 چرخه استفاده گردید. در شکل ۶ (ج) نمودار پلاریزاسیون مربوط به الکترودهای $\text{Ti}_3\text{C}_2(45)/\text{Ni}$ قبل و بعد از 500 چرخه نشان داده شده است. براساس نتایج بدست آمده، پتانسیل مازاد 207 و

[۲۴،۲۵]. بنابراین، فوم نیکل به عنوان زیرلایه‌ی مناسب برای ادامه بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی Ti_3C_2 انتخاب گردید. پس از انتخاب فوم نیکل به عنوان زیرلایه، جهت انتخاب یک الکتروکاتالیست پر بازده از بین نانوصفحات کربید تیتانیوم حاصل در دماهای مختلف، سوسپانسیون‌های حاصل به روش الکتروفورسیک بر روی زیرلایه‌ی فوم نیکل لایه‌نشانی شدند. الکترودهای حاصل به صورت $\text{Ti}_3\text{C}_2(45)/\text{Ni}$ ، $\text{Ti}_3\text{C}_2(65)/\text{Ni}$ و $\text{Ti}_3\text{C}_2(85)/\text{Ni}$ نمایش داده می‌شوند.

پس از انجام لایه‌نشانی، عملکرد الکتروکاتالیستی الکترودهای ساخته شده در واکنش تولید هیدروژن به وسیله‌ی اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. با انجام آنالیز ولتامتری روبشی خطی با سرعت روبش $0/05 \text{ V/s}$ ، تاثیر دمای اچ بر روی فعالیت الکتروکاتالیستی Ti_3C_2 بررسی گردید. شکل ۶ (ب) نمودار پلاریزاسیون مربوط به الکترودهای $\text{Ti}_3\text{C}_2(45)/\text{Ni}$ ، $\text{Ti}_3\text{C}_2(65)/\text{Ni}$ و $\text{Ti}_3\text{C}_2(85)/\text{Ni}$ را نشان می‌دهد. در این بررسی، زیرلایه فوم نیکل بدون لایه نیز جهت مقایسه بهتر قابلیت الکتروکاتالیستی الکترودهای ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۵: تصاویر SEM نانوصفحات کربید تیتانیوم بر روی (الف و ب) فوم نیکل، (ج و د) مش مس و (ه و و) مش استیل.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، بالک کریید تیتانیوم (Ti_3C_2) از اچ فاز Ti_3AlC_2 به دست آمد. براساس نتایج، میزان لایه برداری لایه های Al، با افزایش دما رابطه مستقیمی داشت. از میان زیرلایه های فوم نیکل، مش مس و مش استیل استفاده شده برای لایه نشانی نانوصفحات Ti_3C_2 ، زیرلایه فوم نیکل به دلیل خاصیت الکتروکاتالیستی عنصر نیکل و همچنین داشتن نسبت سطح به حجم زیاد، عملکرد الکتروکاتالیستی بهتری از خود نشان داد. بررسی عملکرد الکتروکاتالیستی نانوصفحات کریید تیتانیوم حاصل در دماهای مختلف نشان داد که با افزایش دمای اچ، رسانندگی نانوصفحات Ti_3C_2 به دلیل اکسیداسیون سطحی لایه های Ti_3C_2 ، کاهش پیدا می کند و سبب کاهش فعالیت الکتروکاتالیستی نانوصفحات Ti_3C_2 در دماهای اچ بالا می شود.

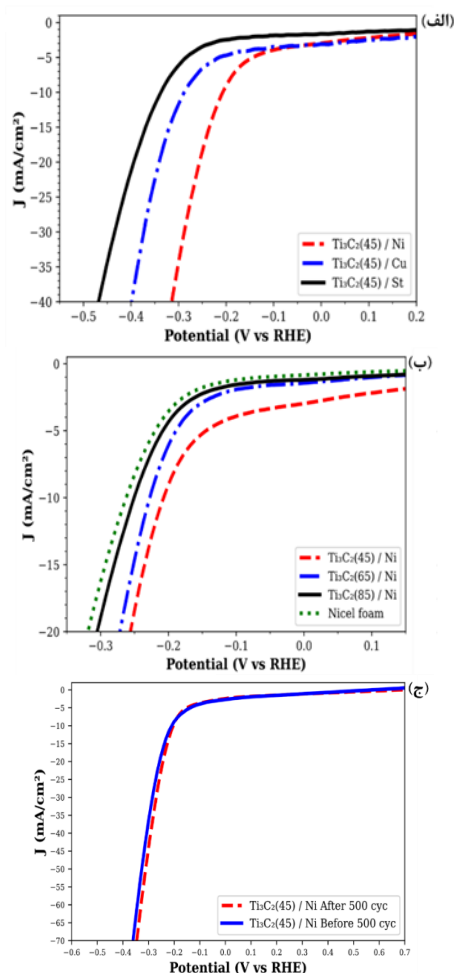
سپاسگزاری

نویسندگان بر خود وظیفه می دانند که از حمایت و پشتیبانی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه صنعتی سهند تبریز در انجام این پژوهش قدردانی نمایند.

مراجع

- [1] S. Singh, S. Jain, Venkateswaran, K. Tiwari, R. Nouni, K. Pandey, S. Goel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **51**, 2015, 623.
- [2] Y. Liu, H. Zhang, J. Zhou, S. Guan, R. Shen, W. Zhang, X. Sheng, L. Wang, X. Guo, X. Wu, J. Jiang, B. Liu, Y. Wang, B. Li, *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **354**, 2024, 124143.
- [3] J. Liu, X. Yang, X. Guo, Z. Jin, *Journal of Materials Science & Technology*, **196**, 2024, 112.
- [4] Z. Lv, W. Ma, M. Wang, J. Dang, K. Jian, D. Liu, D. Huang, *Advanced Functional Materials*, **31**, 2021, 2102576.
- [5] P. Asen, A. Esfandiari, H. Mehdipour, *Nanoscale*, **14**, 2022, 1347.
- [6] L. Quan, H. Jiang, G. Mei, Y. Sun, B. You, *Chemical Reviews*, **124**, 2024, 3694.
- [7] S. Lee, B. Min, J. Bang, *Scientific Reports*, **12**, 6076, 2022.
- [8] A.D. Handoko, K.D. Fredrickson, B. Anasori, K.W. Convey, L.R. Johnson, Y. Gogotsi, A. Vojvodic, Z.W. She, *ACS Applied Energy Materials*, **1**, 2018, 173.
- [9] S. Li, P. Tuo, J. Xie, X. Zhang, J. Xu, J. Bao, B. Pan, Y. Xie, *Nano Energy*, **47**, 2018, 512.
- [10] Y. Jiang, T. Sun, X. Xie, W. Jiang, J. Li, B. Tian, C. Su, *ChemSusChem*, **12**, 2019, 1368.

به 204 mV (vs RHE) در چگالی جریان 10 mA.cm^{-2} - به ترتیب برای قبل و بعد از 500 چرخه، حاصل شد. نتیجه بدست آمده نشان می دهد الکتروکاتالیست $Ti_3C_2(45)/Ni$ از پایداری خوبی برخوردار می باشد. کاهش 3 mV در پتانسیل مازاد و در نتیجه بهبود اندک خاصیت الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیست $Ti_3C_2(45)/Ni$ بعد از 500 چرخه، ناشی از افزایش مدت زمان حضور این الکتروکاتالیست می باشد. با افزایش زمان حضور الکتروکاتالیست، نانوصفحات Ti_3C_2 نزدیک به سطح زیرلایه نیز فرصت شرکت در واکنش تولید هیدروژن را پیدا می کنند و در نتیجه موجب بهبود خاصیت الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیست $Ti_3C_2(45)/Ni$ می شوند.



شکل ۶: نمودار پلاریزاسیون الکتروکاتالیست های (الف) $Ti_3C_2(45)/Ni$ و $Ti_3C_2(65)/Ni$ ، $Ti_3C_2(45)/Ni$ ، $Ti_3C_2(45)/St$ ، $Ti_3C_2(85)/Ni$ و (ج) نمودار پایداری الکتروکاتالیست $Ti_3C_2(45)/Ni$ قبل و بعد از 500 چرخه.

- [18] Y. Pei, X. Zhang, Z. Hui, J. Zhou, X. Huang, G. Sun, W. Huang, *ACS Nano*, **15**, 2021, 3996.
- [19] M. Vakili, G. Cagnetta, J. Huang, G. Yu, J. Yuan, *Molecules*, **24**, 2019, 2478.
- [20] T. Zhang, L. Pan, H. Tang, F. Du, Y. Guo, T. Qiu, J. Yang, *Journal of Alloys and Compounds*, **695**, 2017, 818.
- [21] L. Chen, X. Shi, N. Yu, X. Zhang, X. Du, J. Lin, *Materials*, **11**, 2018, 1701.
- [22] S. Zavahir, P. Sobolciak, I. Krupa, D.S. Han, J. Tkac, P. Kasak, *Nanomaterials*, **10**, 2020, 1.
- [23] V. Nguyen, B.S. Nguyen, C. Hu, C.C. Nguyen, M. Shokouhimehr, A. Hasani, *Nanomaterials*, **10**, 2020, 602.
- [24] M. Gong, D. Wang, C.C. Chen, B.J. Hwang, H. Dai, *Nano Research*, **9**, 2015, 28.
- [25] B. Pierozynski, T. Mikolajczyk, *Electrocatalysis*, **7**, 2016, 121.
- [11] W. Zhao, B. Jin, L. Wang, C. Ding, M. Jiang, T. Chen, S. Bi, S. Liu, *Chinese Chemical Letters*, **33**, 2022, 557.
- [12] N. Liu, Q. Li, H. Wan, L. Chang, H. Wang, J. Fang, T. Ding, Q. Wen, L. Zhou, X. Xiao, *Nature Communications*, **13**, 2022, 5551.
- [13] G. Li, Z. Chen, Y. Li, D. Zhang, W. Yang, Y. Liu, L. Cao, *ACS Nano*, **14**, 2020, 1707.
- [14] M. Faraji, F. Parsaee, M. Kheirmand, *Journal of Solid State Chemistry*, **303**, 2021, 122529.
- [15] H. Li, C. Tsai, A.L. Koh, L. Cai, A.W. Contryman, J.K. Nørskov, X. Zheng, *Nature Materials*, **15**, 2016, 48.
- [16] N.H. Attanayake, S.C. Abeyweera, A.C. Thenuwara, B. Anasori, Y. Gogotsi, Y. Sun, D.R. Strongin, *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 2018, 16882.
- [17] J. Li, Z. Zhang, J. Yi, L. Miao, J. Zhang, Y. He, B. Huang, C. Zhao, Y. Zou, S. Wen, *Nanophotonics*, **9**, 2020, 2415.