

مقاله پژوهشی

طراحی و ساخت نانو کامپوزیت سوئیچ کننده حرارتی ساخته شده از گرافن متخلخل و پلیمرهای خطی و بررسی خواص هدایت الکتریکی آن

ابوالفضل میرزاپور ارمکی*

گروه نانویوتکنولوژی، دانشکده علوم زیستی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، صندوق پستی ۱۷۵-۱۴۱۱۵

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۳/۰۸/۲۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۳/۱۱/۰۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۴/۰۱/۲۲

چکیده

کاربرد گسترده نانو ساختارهای کامپوزیتی مبتنی بر نانوصفحات گرافنی، بررسی و ارزیابی خواص فیزیکی و شیمیایی آن را به موضوعی مهم تبدیل کرده است. در این پژوهش نانو ساختارهای کامپوزیتی لایه لایه فوق سبک بر پایه نانو ساختارهای کربنی "گرافن متخلخل" و ساختارهای پلیمری خطی اشباع از گوانین طراحی و ساخته شد. این نانو ساختارهای کامپوزیتی دارای سطح قابل دسترس بالا، هدایت الکتریکی مناسب و همچنین الگوی ساختاری سه بعدی و شبکه‌ای هستند. نانو ساختارهای کامپوزیتی ساخته شده، اثر سوئیچ کنندگی حرارتی را نشان می‌دهند و هدایت الکتریکی آن‌ها در دماهای مختلف تغییر می‌کند پس از ساخت نانو سامانه‌های کامپوزیتی اثر سوئیچ کنندگی حرارتی آن‌ها با روش‌های الکتروشیمیایی شامل ولتامتری چرخه‌ای، آمپرومتری و طیف‌سنجی امپدانس بررسی شد. بررسی رفتار نانو کامپوزیت گرافن متخلخل/پلیمر خطی در دماهای مختلف نشان می‌دهد که مقاومت الکتریکی انتقال بار این نانو ساختارها با تغییر دما از ۲۰ به ۶۰ °C از ۴۵۹۹/۹ به ۱۰۶۲/۳ اهم کاهش می‌یابد، که افزایش چهار برابری هدایت الکتریکی نانو کامپوزیت را نشان می‌دهد. داده‌های حاصل از مطالعه ولتامتری چرخه‌ای و آمپرومتری توانمند افزایش هدایت الکتریکی نانو کامپوزیت را با افزایش دما تأیید می‌کنند. این افزایش هدایت الکتریکی را می‌توان به انبساط ساختاری و افزایش میزان سطح به حجم نانو کامپوزیت در دماهای بالا نسبت داد.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت، سوئیچ کننده حرارتی، گرافن متخلخل، پلیمر خطی.

۱- مقدمه

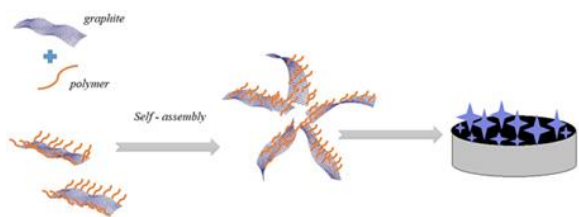
ابزارهای بیوالکترونیکی مورد استفاده و بهره‌برداری قرار می‌گیرند [۵-۱]. گرافن که نانو ساختاری صفحه‌ای، سبک و با سطح در دسترس قابل توجه است به دلیل خواص و ویژگی‌های منحصر بفرد خود در زمینه ساخت سامانه‌های دارویی و پزشکی مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد [۸-۶].

نانو ساختارهای کربن پایه و به صورت خاص نانو ساختارهای شبکه‌ای سه بعدی بر پایه گرافن به صورت گسترده‌ای در حوزه‌های مختلف پزشکی، طراحی و ساخت حسگرها و

* عهده‌دار مکاتبات: ابوالفضل میرزاپور ارمکی

نشانی: گروه نانویوتکنولوژی، دانشکده علوم زیستی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

تلفن: ۰۲۱-۸۲۸۸۳۴۱۸، دورنگار: ۰۲۱-۸۲۸۸۳۴۱۸، پست الکترونیکی: a.mirzapour@modares.ac.ir



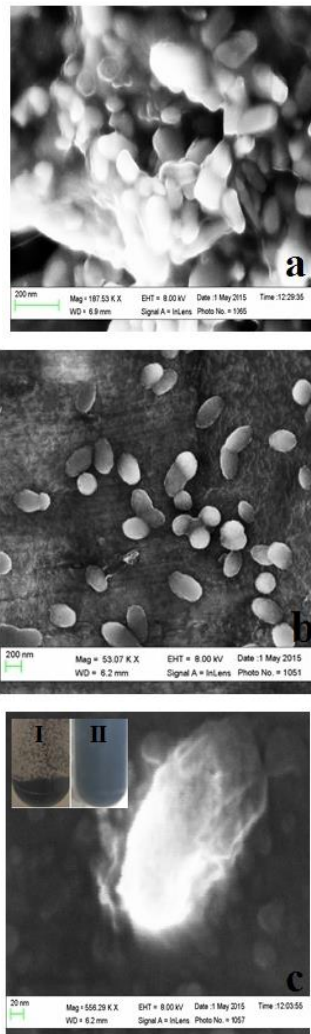
شکل ۱: تصویر گرافیکی فرآیند ساخت نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر گرافن متخلخل.

۲- فعالیت‌های تجربی

گرافن متخلخل از آزمایشگاه همکار در کشور آلمان تهیه شده است. این نانوساختار گرافنی از صفحات گرافنی متخلخل و لایه لایه تشکیل شده که بصورت پیوسته به دور هم پیچیده شده اند. پلی اکریل آمید/گوانین متا اکریلات نیز از آزمایشگاه همکار تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. تمامی مواد شیمیایی شامل نمک‌های فروسیانید (II) و فروسیانید (III) $K_3[Fe(CN)_6]$ ($\geq 98.5\%$) و $K_4[Fe(CN)_6]$ ($\geq 98.5\%$)، نمک بافر فسفات (KH_2PO_4) ($\geq 99\%$) و (K_2HPO_4) ($\geq 99\%$)، نمک پتاسیم کلراید (KCl , $\geq 99\%$)، از سیگما/آلد ریچ خریداری شده است. تمامی محلول‌سازی‌ها در این پژوهش با آب دیونیزه صورت گرفت.

به منظور ساخت نانوکامپوزیت‌های سوئیچ کننده حرارتی مبتنی بر گرافن متخلخل از روش ارئه شده در پژوهش‌های گذشته [۱۲، ۱۳] استفاده شد و مقدار 0.1 mg از گرافن متخلخل را به نسبت وزنی/وزنی 0.1 با پلیمر خطی با شاخه‌های متعدد گوانین در 1 mL آب ترکیب کرده و به مدت ۱۲ ساعت در التراسونیک حمام‌دار قرار می‌دهیم. مخلوط غیرهمگن پلیمر و گرافن در آب پس از ۱۲ ساعت التراسونیک به صورت کامل در آب توزیع شده و به مخلوط کلوئیدی خاکستری رنگ تبدیل می‌شود. ساخت نانوکامپوزیت‌های سوئیچ کننده حرارتی مبتنی بر گرافن متخلخل شامل دو مرحله اساسی است؛ مرحله اول برهمکنش الکتروستاتیک و خودآرایی پلیمر خطی اشباع از گوانین و نانوصفحات فوق سبک گرافن متخلخل و مرحله دوم تثبیت پلیمرهای خطی بر روی صفحات گرافن متخلخل از طریق

یکی از مشکلات نانوساختارهای گرافنی حلالیت اندک آن در حلال‌های آبی است که این مساله استفاده از این نانوماده را در کاربردهای دارویی و پزشکی با چالش همراه کرده است [۹]. گرافن متخلخل در نگاهی دقیقتر نانو ساختارهایی لایه لایه است که از ساختارهای تک لایه‌ای و صفحه‌ای گرافیت ساخته شده است که در حالت فشرده به دور هم پیچیده شدند [۱۰]. خواص الکتریکی و مکانیکی منحصربفرد گرافن از یک سو [۱۱، ۱۲] و خاصیت زیست‌سازگاری آن از سوی دیگر [۱۳، ۱۴]، این نانوماده را به یکی از جذاب‌ترین مواد اولیه برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها با کاربرد زیستی و پزشکی تبدیل کرده است. سطح قابل دسترس مناسب و همچنین قابلیت این نانومواد در برهمکنش‌های کووالان و غیر کووالان با پلیمرها و گروه‌های عاملی شیمیایی [۱۵]، افزایش استحکام نانوکامپوزیت‌های ساخته شده با این نانوماده را موجب می‌شود [۱۶]. نانوکامپوزیت سوئیچ کننده، نانوساختاری مانند هیدروژل‌ها هستند که به تغییرات شیمیایی، حرارت و نور پاسخ داده و خواص مکانیکی متفاوتی از خود نشان می‌دهند [۱۷]. نانوصفحات گرافنی از طریق بر همکنش‌های همپوشانی $\pi-\pi$ با پلیمرها مانند پلی آن ایزوپروپیل اکریل آمید نانوکامپوزیت‌های حساس به حرارت تولید می‌کنند [۱۸]. نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر گرافن متخلخل نسبت به حرارت حساس بوده و با تغییر دما رفتار الکتروشیمیایی متفاوت از خود نشان می‌دهند. تفاوت رفتار الکتروشیمیایی نانوساختارهای کامپوزیتی در دماهای مختلف را می‌توان به تغییر در شدت و میزان برهمکنش‌های لایه گرافنی و لایه پلیمری اصلاح کننده سطح گرافن نسبت داد. در پژوهش پیشرو به منظور رفع ویژگی آبگریزی نانوصفحات گرافنی و عدم توزیع یکنواخت آن در حلال آبی، طراحی و ساخت نانوکامپوزیت مبتنی بر گرافن متخلخل و پلیمر خطی اشباع از گوانین مورد توجه قرار گرفت. بر این اساس ضمن ساخت (شکل ۱) این نانوساختارها رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها در دماهای مختلف بررسی شد.



شکل ۲: (a) عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی گرافن متخلخل تجمع یافته و در حالت پودر و (b,c) عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوساختار ترکیبی و سلسله مراتبی گرافن متخلخل و پلیمر خطی اشباع از گوآنین. شکل I و II به ترتیب گرافن متخلخل در آب و نانوکامپوزیت گرفت/پلیمر خطی اشباع از گوآنین در آب.

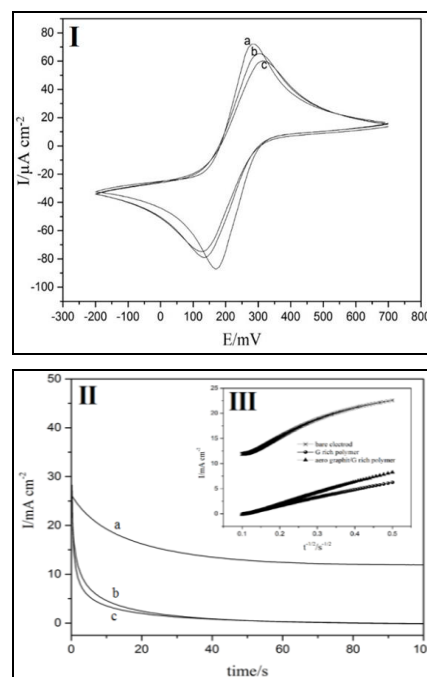
و کاهش تجمع یافتگی می شود. برهمکنش هم افزایی $\pi-\pi$ میان الکترون های غیرمستقر در حلقه های آروماتیک باز گوآنین و الکترون های غیرمستقر P کربن گرافیتی در گرافن متخلخل پوشیدگی سطح نانوصفحات بوسیله این پلیمرها را سبب می شود. همچنین بزرگ نمایی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی افزایش اندازه نانوساختارهای کامپوزیتی در مقایسه با نانوساختار گرافنی را نشان می دهد. شکل I و II به ترتیب گرافن متخلخل در آب نانوکامپوزیت گرفت/پلیمر خطی اشباع از گوآنین را نشان می دهد. همانگونه که در شکل

همپوشانی $\pi-\pi$ برهمکنش های الکتروستاتیک و غیر کووالانی و هم افزایی $\pi-\pi$ میان الکترون های غیر مستقر در حلقه های آروماتیک باز گوآنین و الکترون های غیرمستقر P کربن گرافیتی در گرافن در کنار یکدیگر موجب تثبیت پلیمر بر روی سطوح گرافن شده و کلونید پایداری از گرافن در آب ایجاد می کنند. در ادامه مخلوط همگن بدست آمده بر روی سطح صاف و تمیز طلا و یا کربن شیشه ای نشانده شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق و فضای باز قرار داده می شود تا حلال تبخیر شده و لایه نانوکامپوزیتی بر روی سطح مستقر شود.

۳- نتایج و بحث

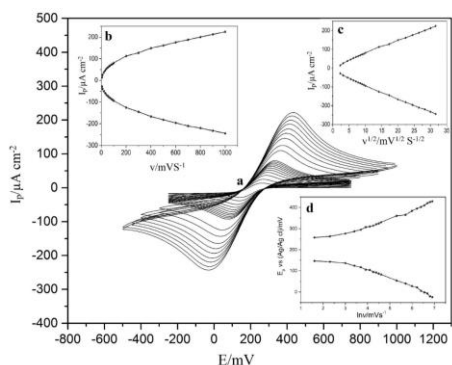
شکل ۲a تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرافن متخلخل و b و c تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوساختار کامپوزیتی گرافن متخلخل/پلیمر خطی اشباع از گوآنین را نشان می دهد. ساختار دو بعدی و لایه لایه صفحه های گرافیتی که به صورت تجمع یافته به روی هم قرار گرفته اند، در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به وضوح قابل مشاهده می باشد. با توجه به اینکه نانوساختارهای گرافنی برهمکنش های الکتروستاتیک قوی با یکدیگر دارند، تمایل آن ها به تجمع و تشکیل الگوهای تجمع یافته زیاد است. نانوساختارهای گرافنی تجمع یافته به دلیل هدایت الکتریکی بالای صفحات گرافنی به صورت کاملاً شفاف در تصویر دیده می شوند. با توجه به تجمع نانوساختارهای گرافنی و شفافیت بالا در تصویر میکروسکوپ می توان نتیجه گرفت سطح این نانوساختارها به صورت پوشیده نشده می باشد. این در حالی است که در تصویر مربوط به نانوساختار کامپوزیتی گرافن متخلخل و پلیمر خطی اشباع شده از گوآنین ساختار تجمع یافته نانوغرافن های سه بعدی به حالت توزیع شده می باشد و سطح آن ها بوسیله پلیمرهای خطی اشباع از گوآنین پوشیده شده است. به وضوح قابل مشاهده می باشد که پلیمرهای خطی در فاصله بین این صفحات گرافنی قرار گرفته و موجب باز شدن این صفحات

قابل مشاهده است. نانو ساختار کامپوزیتی مبتنی بر گرافن متخلخل به صورت کامل در آب توزیع شده است. خواص الکتروشیمیایی تمامی الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانو ساختار کامپوزیتی مبتنی بر گرافن متخلخل از طریق ولتامتری چرخه‌ای (Cyclic Voltammetry: CV)، کروماتوآمپرومتری (Chrono Amperometry: CA) و اسپکتروسکوپی امپدانس (Impedance Spectroscopy: IS) در محلول ۱۰ mM فروسیانید III/III (Fe(CN)₆^{3-/4-}) و کلرید سدیم ۰/۱ M مورد بررسی و مطالعه قرار می‌گیرد. مطالعه ولتامتری چرخه‌ای واکنش احیاء و اکسایش آهن (II) به آهن (III) روش شناخته شده‌ای به منظور بررسی و مطالعه الکترودهای معمولی و اصلاح شده می‌باشد [۱۹]. ولتامتری چرخه‌ای تمامی الکترودهای اصلاح شده شکل سیگموئیدی مشخصی را از خود نشان می‌دهد که پتانسیل پیک اکسایش و پتانسیل پیک احیاء در آن با هم متفاوت است. در صورتی که تفاضل پیک‌های اکسایش و کاهش زیاد باشد نشان می‌دهد که سرعت انتقال الکترون پایین است [۲۰].



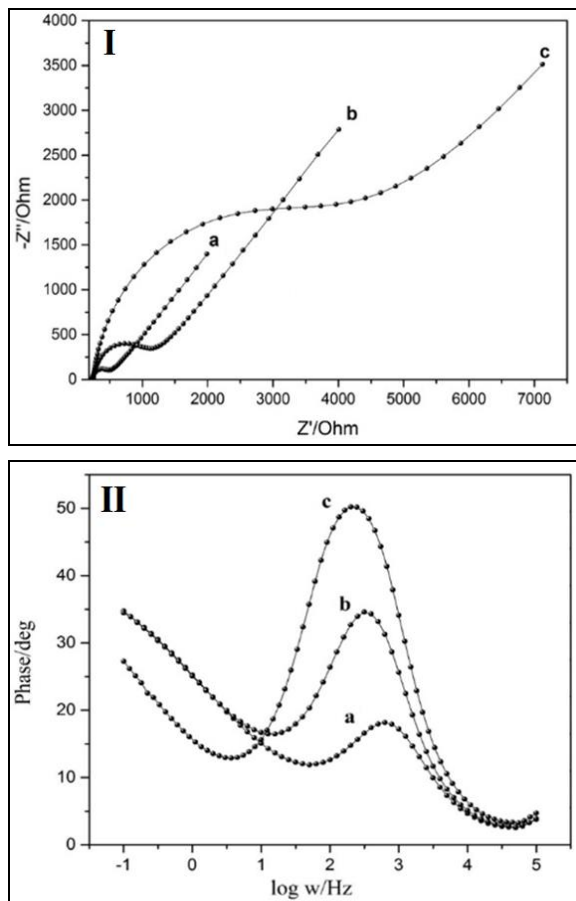
شکل ۳: (I) طیف ولتامتری چرخه‌ای (II) کروماتوآمپرومتری تک مرحله‌ای (III) نمودار نسبت جریان به معکوس مجذور زمان (a) الکترودهای کربن شیشه‌ای (b) پلیمر خطی اشباع از گوانین (c) نانو کامپوزیت‌های خودآرایی شده مبتنی بر گرافن و پلیمر اشباع از گوانین.

شکل ۳ I ولتاگرام‌های چرخه‌ای کربن شیشه‌ای (GCE)، کربن شیشه‌ای اصلاح شده بوسیله پلیمر خطی اشباع از گوانین، کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانو کامپوزیت‌های خودآرایی شده مبتنی بر گرافن و پلیمر اشباع از گوانین در محلول الکترولیت فرو و فری سیانید پتاسیم ۱۰ Mm و پتاسیم کلراید ۰/۱ M را در روبش پتانسیل ۵۰ mV/s و در بازه ۲۰۰mV- تا ۸۰۰ mV را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه اختلاف پیک‌های اکسایش و کاهش در هر سه الکترودها کوچک است در نتیجه سرعت انتقال الکترون سریع است. اما با توجه به اینکه این اختلاف در مورد الکترودها اصلاح شده با پلیمر باریک‌تر از الکترودها اصلاح شده بوسیله نانو ساختارهای ترکیبی خودآرایی شده است، نشان‌دهنده سرعت بیشتر انتقال الکترون در این الکترودها است. از سوی دیگر با توجه به کاهش جریان پیک اکسایش و کاهش در الکترودها اصلاح شده با نانو ساختار ترکیبی نشان می‌دهد که ساختار لایه لایه این نانو ساختار انتقال فروسیانید به سطح الکترودها را با مشکل مواجه می‌کند. شکل ۳ II طیف‌های کروماتوآمپرومتری کربن شیشه‌ای (GCE)، کربن شیشه‌ای اصلاح شده بوسیله پلیمر خطی اشباع از گوانین کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانو کامپوزیت‌های خودآرایی شده مبتنی بر گرافن و پلیمر اشباع از گوانین را نشان می‌دهد همانگونه که مشخص است میزان جریان عبوری از سطح الکترودها اصلاح شده بوسیله



شکل ۴: (a) ولتاگرام چرخه‌ای الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح شده بوسیله نانو کامپوزیت‌های خودآرایی شده مبتنی بر گرافن و پلیمر اشباع از گوانین در سرعت‌های ۱۰ mV/s تا ۱۰۰۰ mV/s (b) نمودار نسبت جریان پیک اکسایش و کاهش به سرعت روبش پتانسیل (c) نمودار نسبت جریان پیک اکسایش و کاهش نسبت به مجذور سرعت روبش پتانسیل (d) نمودار نسبت پتانسیل پیک آندی و کاتدی به لگاریتم طبیعی سرعت روبش پتانسیل.

اسپکتروسکوپی الکتروشیمیایی امپدانس مشخص می‌شود. همچنین از نرم‌افزار Z view برای انطباق نمودارهای امپدانس استفاده می‌شود. شکل I ۵ نمودار نایکوئیست الکتروکربن شیشه‌ای، پلیمر خطی اشباع از گوآنین و نانوکامپوزیت‌های خودآرایی شده مبتنی بر گرافن و پلیمر اشباع از گوآنین را در پتانسیل پیک اکسایش نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود نمودارهای نایکوئیست شامل نیم دایره در فرکانس‌های پایین و بخش خطی در فرکانس‌های بالای طیف است.



شکل ۵: (I) نمودار نایکوئیست (II) نمودار بعد نسبت به فاز (a) الکتروکربن شیشه‌ای (b) پلیمر خطی اشباع از گوآنین (c) نانوساختارهای ترکیبی خودآرایی شده گرافن متخلخل و پلیمر اشباع از گوآنین.

نیم دایره ظاهر شده در فرکانس پایین را می‌توان به مقاومت انتقال بار (charge transport resistance (RCT)) و بخش خطی در فرکانس بالاتر را می‌توان به فرایند انتشار نسبت داد.

نانوساختار ترکیبی پائین تر از سایر الکترودها است. تصویر ۳ III نمودار نسبت جریان به معکوس مجذور زمان را برای سه الکتروکربن مورد مطالعه نشان می‌دهد، خطی بودن هر سه نمودار نشان می‌دهد که فرآیند اکسایش و کاهش بر روی هر سه الکتروکربن تحت کنترل انتشار است. ولتاگرام چرخه‌ای الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده به وسیله نانوساختارهای ترکیبی خودآرایی شده گرافن و پلیمر اشباع از گوآنین در سرعت‌های ۱۰ mV/s تا ۱۰۰۰ mV/s در شکل ۴a نشان داده شده است. همانگونه که مشخص است و در شکل ۴b نیز نشان داده شده است، میان جریان پیک اکسایش و کاهش و سرعت روبش پتانسیل رابطه خطی وجود دارد که بیانگر فعال بودن الکتروشیمیایی سطح الکتروکربن است، با استفاده از شیب این نمودارها و معادله زیر [۲۱] می‌توان سطح فعال در واکنش را محاسبه کرد:

$$I_p = \left(\frac{n^2 F^2}{4RT} \right) v A \Gamma^* \quad (1)$$

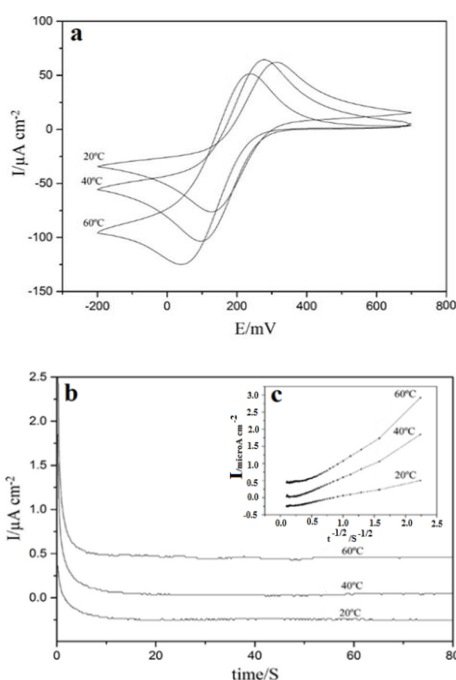
که Γ^* مساحت سطح پوشیده شده از الکتروکاتالیست و با واحد mol/cm^2 و v سرعت روبش پتانسیل است. با توجه به نمودار ۴b و معادله فوق مقدار میانگین Γ^* حاصل از جریان پیک کاتدی و آندی برابر است با $1.3 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}$ رابطه خطی میان جریان پیک اکسایش و کاهش نسبت به مجذور سرعت روبش پتانسیل که در شکل ۴c نشان داده شده است، وابستگی واکنش به انتشار را تأیید می‌کند. با استفاده از نمودار پتانسیل پیک اکسایش و کاهش نسبت به لگاریتم طبیعی و معادله زیر می‌توان ضریب انتقال الکترون را محاسبه کرد [۲۲] که α ضریب انتقال الکترون، v سرعت روبش پتانسیل و سایر نمادها هم از ثابت‌های علمی هستند.

$$E_p = \left(\frac{RT}{n\alpha F} \right) \ln v + \text{constant} \quad (2)$$

با توجه به معادله فوق و نمودار ۴d مقدار α بدست آمده قابلیت انتقال الکترون در الکترودهای مختلف از طریق

R_s بیانگر مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، Q_{dl} ظرفیت خازنی لایه دوگانه و W بیانگر مقاومت انتقال بار یا واربرگ (Warburg) را نشان می‌دهد.

به منظور بررسی میزان حساسیت نانو کامپوزیت ساخته شده مبتنی بر گرافن متخلخل در دماهای مختلف، از طریق دستگاه پتانسیو استات مجهز به سامانه تنظیم دمای سل استفاده شد. بر این اساس رفتار الکتروشیمیایی الکتروکد کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانو کامپوزیت مبتنی بر گرافن متخلخل در سه دمای مختلف ۲۰، ۴۰ و ۶۰ °C مورد بررسی قرار گرفت.



شکل ۶: (a) طیف ولتامتری چرخه‌ای، (b) کروآمپرومتری تک مرحله‌ای و (c) نمودار نسبت جریان به معکوس مجذور زمان نانوساختارهای ترکیبی خودآرایی شده گرافن و پلیمر اشباع از گوانین در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ °C.

ولتاگرام چرخه‌ای الکتروکد کربن شیشه‌ای اصلاح شده به وسیله نانوساختارهای ترکیبی خودآرایی شده گرافن متخلخل و پلیمر اشباع از گوانین در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ °C در شکل فوق نشان داده شده است. افزایش دمای الکترولیت موجب شده تا هم پتانسیل پیک‌های اکسایش و کاهش جابه‌جا شوند و همچنین جریان پیک اکسایش و به ویژه جریان پیک کاهش را دستخوش تغییر کرده است. جابه

مقاومت انتقال بار سطح الکتروکد را می‌توان به قطر نیم دایره نسبت داد و از معادله زیر بدست آورد.

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_{CT} + \sigma \omega^{-1/2}}{(C_d \sigma \omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{CT} + \sigma \omega^{-1/2})^2} - \frac{j \omega C_d (R_{CT} + \sigma \omega^{-1/2})^2 + \sigma \omega^{-1/2} (\sigma \omega^{1/2} C_d + 1)}{(C_d \sigma \omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{CT} + \sigma \omega^{-1/2})^2} \quad (3)$$

که R_s بیانگر مقاومت محلول، C_d خازن لایه دوگانه، ω که برابر $2\pi f$ و f فرکانس را نشان می‌دهد σ هم برابر است با

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2F^2 A}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_0 C_0}} + \frac{1}{\sqrt{D_R C_R}} \right) \quad (4)$$

در این معادله A مساحت الکتروکد، D_0 و D_R ضرایب انتشار اکسید شونده و کاهش شده، C_0 و C_R غلظت اکسید شونده و کاهش شده در محلول را نشان می‌دهد. شکل ۵ II نمودار بعد و فاز الکتروکدهای مورد نظر را نشان می‌دهد پیک‌های ظاهر شده در تمامی این طیف‌ها متناظر با نیم دایره در طیف نایکوئیست است.

جدول شماره ۱ داده‌های مربوط به مدار معادل واکنش اکسایش و کاهش فرو و فری سیانید بر روی الکتروکدهای مورد بررسی را نشان می‌دهد. مدار معادل مربوط به واکنش اکسایش و کاهش فرو و فری سیانید بر روی سطح هر سه الکتروکد مورد بررسی از یک الگو پیروی می‌کند.

جدول ۱: داده‌های مدار معادل واکنش الکتروشیمیایی فرو/فری نانوساختارهای ترکیبی خودآرایی شده الکتروکد شیشه‌ای، الکتروکد اصلاح شده بوسیله پلیمر و گرافن متخلخل و پلیمر اشباع از گوانین در پتانسل مدار باز در دماهای مختلف.

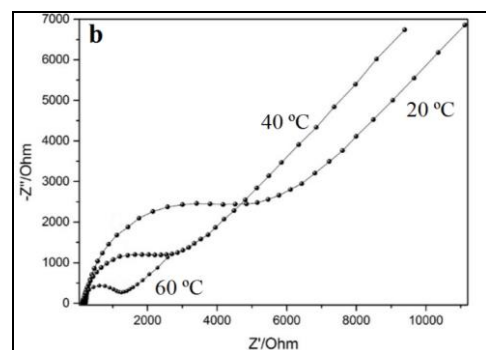
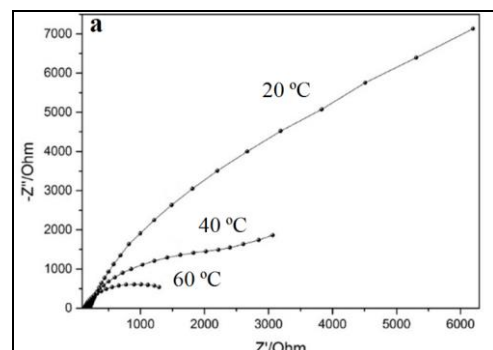
surface immobilization	R_s	R_{ct}	A_{w1}	Q_{dl} (F*10 ⁻⁶)	n
Porous graphene/G rich polymer	219.45	1599	1324	1.93	0.9156
G rich polymer	250.83	1208	2206.1	2.40	0.89788
Bare electrode	231.68	466.03	1054	5.37	0.82778

در دمای 60°C مقاومت واربرگ به صورت کامل حذف شده است. که نشان دهنده باز شدن نانوساختار ترکیبی در اثر تضعیف برهمکنش های هم افزایی $\pi-\pi$ می باشد. با توجه به اینکه نانوساختارهای ساخته نسبت سطح به حجم بالایی در مقایسه با ساختارهای معمولی دارند میزان حساسیت آن ها به افزایش دما و تغییر ساختار سه بعدی آن بیشتر است لذا افزایش هدایت الکتریکی قابل توجه مشاهده شده را می توان به وجود سطح قابل دسترس بالا در اثر بازشدگی حرارتی نسبت داد. ناحیه بین سطحی گرافن/پلیمر متشکل از یک دهنده گرافن دو بعدی و یک گیرنده پلیمری است که بر اساس یک تعامل استوکیومتری گیرنده/دهنده با هم ترکیب می شوند. ترجیحا در دمای نسبتا پایین برهمکنش فعال گیرنده-دهنده (پیوند هیدروژنی) باعث انقباض قابل توجهی در نانوساختار کامپوزیتی می شود. در نمودار نایکوئیست در پتانسیل اکسایش در هر سه دما مقاومت واربرگ حفظ شده اما کاهش پیدا کرده است، مقاومت انتقال بار نیز با افزایش دما روند کاهشی داشته است. داده های مدار معادل واکنش الکتروشیمیایی فرو/فری نانوساختارهای ترکیبی خودآرایی شده گرافن متخلخل و پلیمر اشباع از گوآنین در پتانسیل مدار باز در دماهای مختلف در جدول ۲ ارائه شده است. بر اساس داده های حاصل از شبیه سازی میزان مقاومت الکتریکی انتقال بار در مدار معادل با افزایش دما از 20°C به 40°C از $9334/5$ به $25183/1$ کاهش یافته است که نشان از تقریبا چهار برابر شدن هدایت الکتریکی نانو کامپوزیت در دمای 40°C نسبت به دمای 20°C دارد.

جدول ۲: داده های مدار معادل واکنش الکتروشیمیایی فرو/فری نانوساختارهای ترکیبی خودآرایی شده گرافن متخلخل و پلیمر اشباع از گوآنین در پتانسیل مدار باز در دماهای مختلف.

surface immobilization	R_s	R_{ct}	$Aw1$	Qdl ($F \cdot 10^{-6}$)	n
Porous graphene /dlp 20	210.15	9334.5	31785	3.9051	0.85845
Porous graphene /dlp 40	161.4	2583.1	6431.8	4.633	0.860
Porous graphene /dlp 60	126.49	1532	-----	4.672	0.8618

جایی پتانسیل پیک های اکسایش و کاهش و نزدیک شدن به صفر بیانگر کاهش چشمگیر مقاومت انتقال بار با افزایش دما است. آنچه مشخص است با افزایش دما برهمکنش های الکتروستاتیک میان پلیمر و گرافن کاهش پیدا کرده و موجب افزایش سرعت انتقال اکسید شونده و احیاء شونده به سطح الکتروود می شود. این پدیده در نتایج کروآمپرومتری نیز مشاهده می گردد. نمودار نسبت جریان به مجذور زمان در هر سه حالت به صورت خطی است که نشان دهنده کنترل انتشار در هر سه دما است.



شکل ۷: نمودار نایکوئیست الکتروود کربن شیشه ای نانوساختارهای ترکیبی خودآرایی شده آیروگرافیت و پلیمر اشباع از گوآنین در دماهای 20°C ، 40°C و 60°C (a) در پتانسیل مدار باز و (b) در پتانسیل اکسایش.

نمودار نایکوئیست الکتروود کربن شیشه ای نانوساختارهای ترکیبی خودآرایی شده گرافن متخلخل و پلیمر اشباع از گوآنین در دماهای 20°C ، 40°C و 60°C در پتانسیل مدار باز آهن (III)/آهن (II) در شکل فوق نشان داده شده است، همانگونه که مشاهده می شود با افزایش دما علاوه بر اینکه مقاومت انتقال بار به صورت قابل توجهی کاهش یافته است

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوساختارهای کامپوزیتی مبتنی بر نانوصفحات گرافنی متخلخل و پلیمرهای خطی اشباع از گوانین ساخته شد و ویژگی‌ها و رفتارهای الکتروشیمیایی آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که پلیمرهای خطی اشباع از گوانین به دلیل برهمکنش‌های قابل توجه با نانوصفحات گرافنی به راحتی ساختارهای آبگریز نانوصفحات گرافنی را در آب به صورت یکنواخت توزیع می‌کنند. وجود سطح قابل دسترس قابل توجه در نانوصفحات گرافنی که در دسته نانومواد دو بعدی قرار می‌گیرند امکان برهمکنش‌های الکتروستاتیک قوی میان سطح گرافن و زنجیره‌های پلیمری را فراهم می‌کند. نانوساختارهای کامپوزیتی به صورت پایدار در حلال آبی توزیع شده و پس از تبخیر حلال می‌تواند به صورت صفحات یکنواخت بر روی سطح استقرار یابد. با توجه به نسبت سطح به حجم بالا در نانوساختار میزان تغییرات ساختاری آن‌ها با افزایش دما به صورت چشمگیری با کاهش اندازه افزایش پیدا می‌کند و دمای ذوب به صورت کلی کاهش می‌یابد. مطالعه الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر نشان می‌دهد که نانوساختار ساخته شده هدایت الکتریکی قابل قبولی را نشان می‌دهند و به صورت پایدار بر روی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای مستقر می‌شوند. بررسی رفتار نانوکامپوزیت گرافن متخلخل/پلیمر خطی در دماهای مختلف نشان می‌دهد که این نانوساختار کامپوزیتی نسبت به تغییر دما حساس بوده و هدایت الکتریکی مختلفی را نشان می‌دهد. داده‌های حاصل از مطالعه ولتامتری چرخه و آمپرومتری توامان تأیید می‌کنند که با افزایش دما میزان هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت به دلیل انبساط ساختاری و افزایش میزان سطح به حجم در دماهای بالا افزایش می‌یابد. داده‌های حاصل از مطالعه اسپکتروسکوپی امپدانس در پتانسیل مدار باز و پتانسیل اکسایش آهن III/II نیز کاهش مقاومت الکتریکی نانوکامپوزیت و افزایش میزان هدایت الکتریکی آن را نشان

افزایش هدایت الکتریکی با افزایش دما به 60°C نیز ادامه می‌یابد اما شدت افزایش هدایت الکتریکی کمتر است. جدول ۳ داده‌های مدار معادل واکنش الکتروشیمیایی فرو/فرو نانوساختارهای ترکیبی خودآرایی شده گرافن متخلخل و پلیمر اشباع از گوانین در پتانسیل پیک اکسایش در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. مقدار محاسبه شده از مقاومت انتقال بار نانوکامپوزیت در دماهای مختلف نشان می‌دهد که افزایش دما منجر به تغییر میزان هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت‌های ساخته شده می‌شود و قابلیت هدایت الکتریکی را در این نانوساختارها افزایش می‌دهد. افزایش هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت‌ها در دماهای بالاتر را می‌توان به برهمکنش‌های قویتر و وسیع‌تر پلیمرهای خطی با صفحات گرافنی و افزایش میزان انتقال الکترون از گرافن به پلیمر نسبت داد. می‌توان وجود برهمکنش‌های بیشتر میان زنجیره‌های پلیمری و صفحات گرافنی را به میزان سطح در دسترس در نانوصفحات گرافنی نسبت داد.

جدول ۳: داده‌های مدار معادل واکنش الکتروشیمیایی فرو/فرو نانوساختارهای ترکیبی خودآرایی شده گرافن متخلخل و پلیمر اشباع از گوانین در پتانسیل پیک اکسایش در دماهای مختلف.

surface immobilization	Rs	Rct	Aw1	Q_{dl} ($F \cdot 10^{-6}$)	n
Porous graphene /dlp 20	215.74	4599.9	8377.2	1.8047	0.92387
Porous graphene /dlp 40	153.48	2321.2	5490.1	2.1927	0.92008
Porous graphene /dlp 60	117.9	1062.3	986.32	3.645	0.87488

مقایسه داده‌های حاصل از این پژوهش با مطالعات پیشین انجام شده [۱۲-۱۴] در زمینه بررسی رفتار الکتروشیمیایی نانوساختارهای کامپوزیتی مبتنی بر گرافن نشان می‌دهد که تمامی نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر گرافن با افزایش دما به دلیل کاهش تعداد پیوند‌های هیدروژنی بین لایه‌ها با افزایش سطح قابل دسترس و به دنبال آن انتقال بار الکتریکی آسان‌تر و هدایت الکتریکی بیشتر می‌شوند و بر عکس در دماهای پایین انقباض ساختاری به واسطه پیوندهای هیدروژنی بیشتر هدایت الکتریکی را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد.

- [10] Y.K. Mishra, S. Kaps, A. Schuchardt, I. Paulowicz, X. Jin, D. Gedamu, S. Freitag, M. Claus, S. Wille, A. Kovalev, S. N. Gorb, R. Adelung, *Particle & Particle Systems Characterization*, **30**, 2013, 775.
- [11] M. Mecklenburg, A. Schuchardt, Y.K. Mishra, S. Kaps, R. Adelung, A. Lotnyk, L. Kienle, K. Schulte, *Advanced Materials*, **24**, 2012, 3486.
- [12] O. Parlak, A.P.F. Turner, A. Tiwari, *Advanced Materials*, **26**, 2014, 482.
- [13] O. Parlak, M. Ashaduzzaman, S.B. Kollipara, A. Tiwari, A.P.F. Turne, *ACS Applied Materials & Interfaces Journal*, **7**, 2015, 23837.
- [14] S. Mishra, M. Ashaduzzaman, P. Mishra, H. Swart, A.F. Turner, A. Tiwari, *Biosensors and bioelectronics*, **89**, 2016, 305.
- [15] D. Konios, M.M. Stylianakis, E. Stratakis, E. Kymakis, *Journal of Colloid Interface Sci.*, **430**, 2014, 108.
- [16] O. Parlak, A. Tiwari, A.P.F. Turner, A. Tiwari, *Biosensors and Bioelectronics*, **49**, 2013, 53.
- [17] T. Kwon, Chun, *polymers*, **12**, 2020, 2415.
- [18] J. Liu, W. Yang, L. Tao, D. Li, C. Boyer, T.H.P. Davis, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **48**, 2010, 425.
- [19] I. Danaee, M. Jafarian, A. Mirzapoor, F. Gopal, M.G. Mahjani, *Electrochimica. Acta*, **55**, 2010, 2093.
- [20] B. Unnikrishnan, S. Palanisamy, S.M. Chen, *Biosensors and Bioelectronics*, **39**, 2013, 70.
- [21] J. Nugent, K. Santhanam, A. Rubio, P. Ajayan, *Nano Lett*, **1**, 2001, 719.
- [22] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Wiley*, 2000.

می‌دهد. با توجه به رفتار الکتروشیمیایی نانوساختارهای ساخته شده می‌توان از این نانوصفحات اصلاح شده گرافنی به دلیل سطح قابل دسترس بالا برای استقرار ساختارهای دارویی و پروتئینی استفاده کرد.

مراجع

- [1] S. Gungordu, M. Edirisinghe, T.A. Tabish *Advanced Health care Material*, **12**, 2023, 2201523.
- [2] A. Ibrahim, A. Klopocinsk, K. Horvat, Z. Abdel Hamid, *Polymers*, **13**, 2021, 17.
- [3] A. Tiwari, H.K. Patra, *Wiley-Scrivener*, **7**, 2016, 945.
- [4] M. Vatani, Y. Zare, N. Gharib, K.Y. Rhee, S.J. Park, *Scientific Reports*, **13**, 2023, 5907.
- [5] S. Garlof, M. Mecklenburg, D. Smazna, Y.K. Mishra, R. Adelung, K. Schulte, B. Fiedler, *Carbon*, **111**, 2017, 103.
- [6] Y. Fadil, S.C. Thickett, V. Agarwal, P.B. Zetterlund, *Progress in Polymer Science*, **125**, 2022, 101476.
- [7] Z.J. Yang, Y. Cao, J. Li, Z.Q. Jian, Y.C. Zhang, and X. Y. Hu, *Analtical Chim. Acta*, **871**, 2015, 35.
- [8] Z.G. Liu, Y. J. Guo, C. Dong, *Talanta*, **137**, 2015, 87.
- [9] B.B. Zhan, C.B. Liu, H.P. Chen, H.X. Shi, L.H. Wang, P. Chen, W. Huang, X.C. Dong, *Nanoscale*, **6**, 2014, 7424.