



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال سیزدهم شماره‌ی ۵۰
تابستان ۱۴۰۱، صفحات ۳۱-۲۵

تولید نانو ریون‌های گرافنی چندلایه با باز کردن زیپ نانولوله‌های کربنی چند جداره

حسن آبسالان*

گروه فیزیک، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

Email: h_absalan@iau.ac.ir

رسول پلالک

باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

زهرا حیدری

باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

ارسال ۱۴۰۱/۰۸/۰۶ بازنگری ۱۴۰۱/۰۹/۰۹ پذیرش ۱۴۰۱/۰۹/۲۰

چکیده

در این مقاله، شواهدی مبنی بر تشکیل نانو لوله کربنی چند جداره کوتاه و بدون زیپ از طریق یک روش میکروویو آسان و مقیاس‌پذیر گزارش شده است. این رویکرد شامل یک رفتار میکروویو $KMnO_4$ از نانولوله‌های کربنی چند جداره است. آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ نوری و همچنین طیف‌سنجی رامان، شواهدی از دستیابی به نانولوله‌های کربنی چند جداره زیپ نشده را نشان دادند. اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی چند جداره (با استفاده از ترکیب H_2SO_4 و $KMnO_4$ در مدت ۲۰ دقیقه) منجر به برش و باز کردن زیپ دیواره‌های گرافیتی آن‌ها می‌شود. تولید چنین نانو ساختاری، امکان ادغام آن‌ها در مقیاس بزرگ را در زمینه‌های الکترونیک و مواد کامپوزیتی فراهم می‌کند.

کلید واژه: نانولوله کربنی چند جداره، گرافن، برش.

مقدمه

گرافن، یا گرافیت تک لایه، با خاصیت کریستالی بالا و خواص الکترونیکی نیمه فلزی جالب، به عنوان یک ماده دو بعدی هیجان انگیز است که نویدبخش ساخت دستگاه‌های نانومقیاس می‌باشد [۳-۱]. این ماده به عنوان نازک‌ترین ماده در جهان با استحکام فوق العاده‌ای مشابه یا کمی بیش-تر از نانولوله، اما بسیار بالاتر از فولاد در نظر گرفته می‌شود. گرافیت طبیعی، یک شکل کریستالی از کربن است که در آن، صفحات گرافن با فاصله بین لایه‌ای 0.3345 نانومتر از هم جدا می‌شوند. آن‌ها با نیروهای ضعیف واندروالسی پیوند دارند، در حالی که در الماس، تمام اتم‌های کربن با پیوندهای کووالانسی قوی پیوند می‌خورند. گرافن دارای خواص قابل توجهی مانند وزن سبک، هدایت حرارتی بالا، خواص مکانیکی عالی و خواص انتقال الکترونیکی فوق العاده است [۴] که هنوز در هیچ عنصر یا ترکیب دیگری مشاهده نشده است. چندین رویکرد برای ساخت چنین ساختارهایی، مانند الگوبرداری لیتوگرافی [۵-۸]، روش‌های سونوشیمیایی [۹]، رسوب گذاری بخار شیمیایی [۱۱-۱۰] و باز کردن زیپ نانولوله‌های کربنی یا نانوریون گرافن [۱۸-۱۲] گسترش یافته است. اگرچه نانوریون گرافن، یک ماده نسبتاً جدید است، اما خواص مناسب و تحقیقات گسترده بر روی آن به مهندسان این امکان را داده است که آن را در طیف گسترده‌ای از کاربردها، از الکترونیک گرفته تا صنعت خودرو به کار ببرند و پیشرفت‌های امیدوارکننده‌ای را برای کاربردهای آینده ایجاد کنند. تکنیک‌های مختلفی برای تولید نمونه‌های میکروسکوپی از نانوریون‌های گرافنی، مانند لیتوگرافی [۲۱-۱۹]، شیمیایی [۲۳-۲۲] و رسوب گذاری بخار شیمیایی [۲۴] شیمیایی وجود دارد. به دست آوردن نانوریون گرافن با لپه‌های صاف و عرض کنترل شده در عملکرد بالا دشوار است. روش‌های موجود برای تولید نانوریون‌های گرافنی، شامل سنتز شیمیایی، با برش ورقه گرافن به صورت ریون و فراصوت برای شکستن گرافنی است که سطح آن توسط

پیوند کووالانسی مولکول پلیمر اصلاح شده است، اما این روش مقدار کم‌تری از نانوریون گرافنی را تولید می‌کند. گزارش‌های کمی در مورد تولید نانوریون گرافنی از نانولوله کربنی وجود دارد [۲۷-۲۵]. جیانو و همکاران [۲۶]، یک روش جایگزین برای باز کردن زیپ نانولوله‌های کربنی چند جداره با خاصیت کریستالی بالا را توصیف کرده‌اند که در آن، نانولوله‌های کربنی چند جداره، تا حدی در یک فیلم پلیمری تعبیه می‌شوند. اخیراً یک روش جایگزین برای باز کردن زیپ نانولوله کربنی چند جداره توسط آبراهام و همکاران گزارش شده است [۲۷] که در آن، اتم‌های فلز قلیایی بین استوانه‌های کواکسیال نانولوله قرار می‌گیرند که باعث می‌شود لوله‌ها در امتداد محورهای خود باز شوند. روش‌های فعلی تولید نانوریون‌های گرافنی، شامل ابزارهای پرهزینه یا پیچیده‌ای است که مانع ساخت مقیاس بزرگ و کاربردهای عملی آن‌ها می‌شود. در بین فرآیندهای مربوط به روش باز کردن زیپ نانولوله‌های کربنی، روش تصفیه شیمیایی، متشکل از اکسیداسیون سطحی نانولوله‌های کربنی در فاز مایع، یکی از رویکردهای ارزان‌تر و مقیاس‌پذیر است. با این حال، این واکنش‌ها بسیار زمانبر بوده و حدود چندین ساعت طول می‌کشند. اخیراً اکسیدان‌های آنیونی مانند پرمنگنات پتاسیم [۲۹-۲۸] به عنوان اکسید کننده‌های ملایم‌تری پیشنهاد شده‌اند. در این مطالعه، نانولوله‌های کربنی چند جداره، توسط پرمنگنات پتاسیم برش داده و عامل‌دار شده است. پرمنگنات پتاسیم، یک اکسید کننده ایمن، ملایم و همه کاره در برابر مواد شیمیایی خشن مانند HNO_3 و $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ است [۳۰]. همچنین، از یک رفتار میکروویو همراه با اکسیداسیون شیمیایی خفیف استفاده شده است. تابش میکروویو نانولوله‌های کربنی، زمان واکنش را کاهش داده و به جای روش‌های حرارتی مرسوم، درجه باز کردن زیپ نانولوله‌های کربنی چند جداره را افزایش می‌دهد [۳۱]. نانولوله‌های کربنی چند جداره‌ای تهیه شده، با استفاده از

شده شستشو داده شدند تا اینکه pH فیلتراسیون تثبیت شد و در نهایت یک تشکک نازک سیاه ظاهر شد. سپس از طیف سنجی رامان برای تجزیه و تحلیل تغییرات خواص پیوند اتمی نانولوله های کربنی قبل و بعد از فرآیند تصفیه و مطالعه گروه های تابعی متصل به سطح نانولوله های کربنی چند جداره ای استفاده شد. همچنین از میکروسکوپ الکترونی عبوری و میکروسکوپ اپتیکی برای بررسی بازکردن زیپ نانولوله های کربنی چند جداره ای و مورفولوژی نمونه های آماده و کوتاه شده استفاده شد.

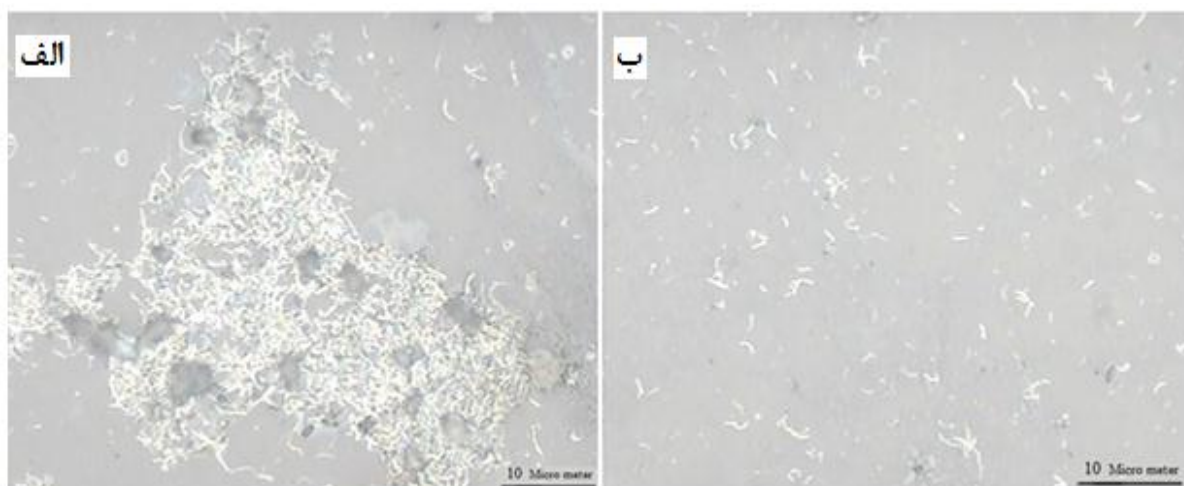
نتایج و بحث

شرایط اچینگ برای باز کردن موفقیت آمیز زیپ نانولوله های کربنی چند جداره ای حیاتی است. شکل ۱، تصاویر میکروسکوپ اپتیکی نانولوله های کربنی چند جداره ای دست نخورده و تصفیه شده را نشان می دهد. بدیهی است که نمونه های نانولوله کربنی چند جداره ای دست نخورده، حاوی بسته های نانولوله کربنی هم تراز به همراه مقدار قابل توجهی کربن آمورف هستند (شکل ۱ الف). از شکل ۱ می بینیم که پس از عملیات اکسیداسیون ۷۰۰ وات به مدت ۲۰ دقیقه، کاهش شدیدی در طول نانولوله های کربنی وجود دارد که می تواند مربوط به مصرف بیش از حد پرمنگنات پتاسیم در آغاز واکنش اکسیداسیون حرارتی باشد. شکل ۲، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانولوله های کربنی چند جداره و محصولات بدست آمده از طریق عملیات میکروویو را نشان می دهد. نانولوله های کربنی چند جداره ای دست نخورده (شکل ۲ الف)، ساختار بسته بندی شده تقریباً تمیزی را ارائه می دهند. تجزیه گونه های حاوی فلونور با استفاده از یک منبع میکروویو ۷۰۰ وات، منجر به تشکیل نانو ساختارهای سطحی نواری شکل شده است (شکل ۲ ب).

طیف سنجی رامان و آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی عبوری و میکروسکوپ نوری مشخصه یابی شده اند.

مواد و روش ها

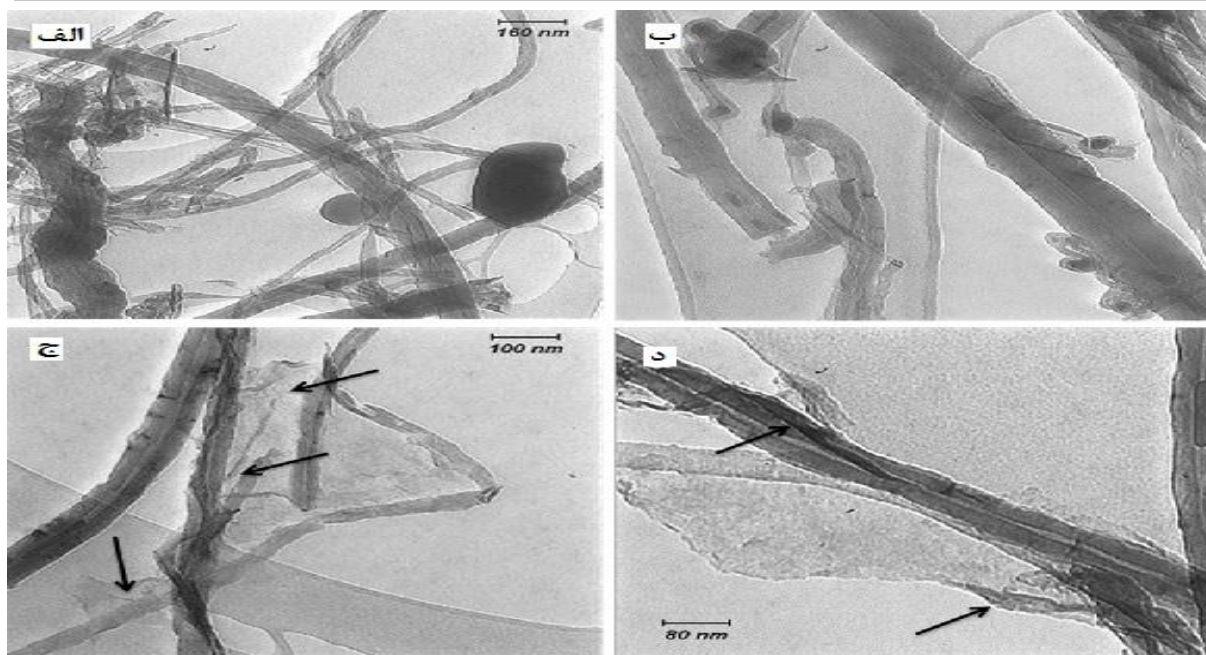
مواد اولیه سنتز نانولوله های کربنی چند جداره با روش رسوب گذاری بخار شیمیایی و شامل لوله هایی به طول ۱۰۰ میکرومتر و قطر ۱۰۰ تا ۱۲۰ نانومتر است که عمدتاً در بسته های حدود ۱ میکرومتر قرار داده شده اند. رفتار میکروویو نمونه های نانولوله (۵۰ میلی گرم) با استفاده از معرف های شیمیایی (KMnO_4 و H_2SO_4 ؛ ۴۶ میلی لیتر) با ریختن آن ها در ظرف واکنش تفلون با حجم ۱۰۰ میلی لیتر انجام شد و در یک محفظه میکروویو خانگی قرار داده شد. مخزن شامل یک لایه داخلی مقاوم در برابر مواد شیمیایی است که حاوی محلول نمونه و ایزوله شده و بدنه مخزن تحت فشار بیرونی با استحکام بالا (پلی آمید) است. به منظور تولید توان خروجی و دمای ثابت، میکروویو باز طراحی شد، بنابراین یک فشارسنج بر روی مخزن یون واکنش نصب می شود تا امکان نظارت بر فشار تا ۱۰ بار را فراهم کند؛ حد فشار روی ۱ بار تعیین شد. یک تخمین تجربی برای ارزیابی کارایی عملکرد، وزن کردن کل جامد خشک باقی مانده قبل و بعد از عمل یونیزاسیون نمونه و تبخیر کامل معرف بود. سپس عمل هضم به مدت ۲۰ دقیقه با قدرت تابش میکروویو ثابت ۷۰۰ وات که با افزایش ۱ درصد قابل تنظیم بود انجام شد. مخلوط با استفاده از غشای پلی تترا فلئورواتیلن (۰/۲۲ میکرومتر) فیلتر شد. نمونه ها تا زمان رسیدن فیلتراسیون به pH خنثی ۷، با آب دی یونیزه شده شسته شدند. نمونه نانولوله کربنی چند جداره به دست آمده پس از عملیات میکروویو، با اسید هیدروکلریک رقیق شسته شد تا هرگونه باقیمانده MnO_2 حذف شود. نانولوله های کربنی چند جداره ای اکسید شده، به طور متوالی با آب دی یونیزه شده، سپس با اتانول، و دوباره با آب دی یونیزه



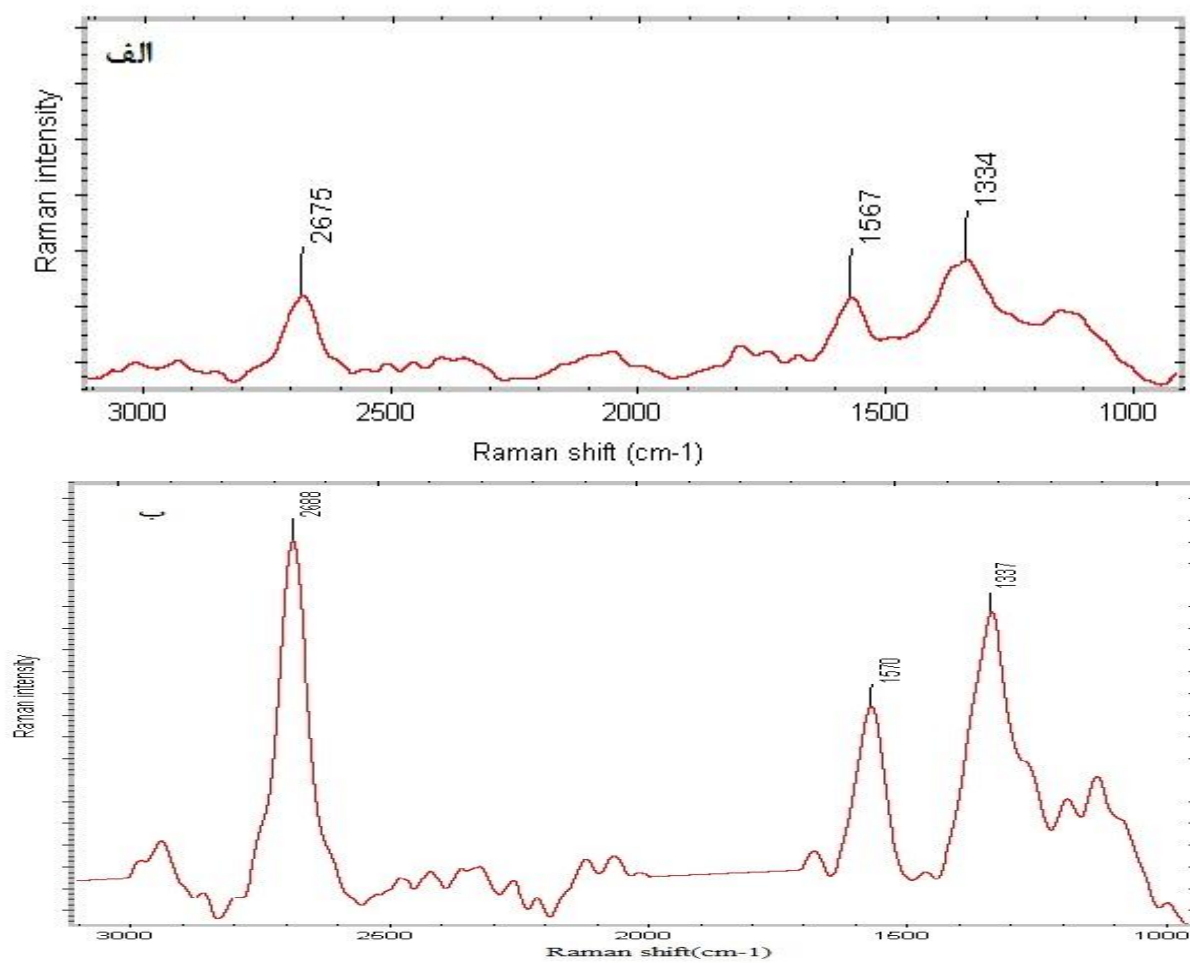
شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ نوری از (الف) نانولوله‌های دست نخورده، (ب) نانولوله‌های کربنی با اکسیداسیون کوتاه شده

نسبت، برای تخمین چگالی عیوب در ساختار نانولوله کربنی و کسر کریستالیت درون صفحه در ساختار گرافیت نیز استفاده می‌شود [۳۵]. مقدار این نسبت برای نانولوله‌های کربنی چند جداره سنتز شده، $1/36$ (شکل ۳ الف). در نانولوله‌های کربنی چند جداره بدون زیپ، این نسبت، از $1/36$ به $1/41$ افزایش می‌یابد (شکل ۳ ب). این امر، به دلیل باز شدن زیپ نانولوله‌های کربنی چند جداره ناشی از اکسیداسیون و درون‌یابی است که باعث ایجاد نقص در آن‌ها می‌شود. از سوی دیگر، شدت پیک دو بعدی در هر سه قله، افزایش یافته است. پیک دو بعدی، نشان‌دهنده نظم برد بلند در نمونه است که از فرآیند پراکندگی دو فونونی و مرتبه دوم ناشی می‌شود و منجر به ایجاد یک فونون غیرکشسان می‌شود [۳۶].

ما مواد خود را با استفاده از طیف سنجی رامان مشخص کردیم (شکل ۳). یک طیف معمولی رامان از نمونه نانولوله کربنی (شکل ۳ الف)، باند G را در حدود 1570 cm^{-1} و پیک D مرتبط با اختلال را در حدود 1337 cm^{-1} نشان می‌دهد. قله موجود در 2675 cm^{-1} (باند ۲ بعدی)، نشانه ای از نانولوله‌های کربنی فلزی چند جداره است [۳۲]. نسبت I(D) به I(G) رامان (که در آن، I(D) و I(G) بترتیب شدت رامان باند D و شدت رامان باند G می‌باشند)، به طور گسترده برای ارزیابی کیفیت نانولوله‌های کربنی و مواد گرافنی استفاده می‌شود [۳۳]. این نسبت، معمولاً برای اندازه‌گیری نقص در شبکه گرافن استفاده می‌شود، زیرا با جمعیت نسبی اتم‌های کربن هیبریداسیون sp^3 مطابقت دارد و همچنین نشان‌دهنده فراوانی اتم‌های لبه است [۳۴]. از این



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از (الف و ب) نانولوله‌های دست نخورده، (ج و د) نانولوله‌های کربنی زیب نشده (۷۰۰ وات به مدت ۲۰ دقیقه)



شکل ۳: طیف رامان (الف) نانولوله‌های کربنی دست نخورده، (ب) تحت عملیات میکروویو

برای تحت کنترل قرار دادن وسعت عملیات، نانولوله‌های کربنی چند دیواره با طیف‌سنجی رامان و همچنین میکروسکوپ الکترونی عبوری و میکروسکوپ نوری مشخص شدند.

این رویکرد ساده و قابل اعتماد باعث می‌شود که نانوریون-ها برای پرداختن به بسیاری از کاربردها در زمینه‌های الکترونیک و مواد کامپوزیت به راحتی قابل دسترسی باشند.

منابع

- [1] Geim, A. K., Novoselov, K. S., 2007, Nature Mater. 6, 183–191.
- [2] Novoselov, K. S., 2005, Nature 438, 197–200.
- [3] Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H., 2005, Nature 438, 201–204.
- [4] Geim, A. K., Kim, P., 2008, Carbon wonderland. Scienti Ameri; 298, 90–97.
- [5] Chen, Z.H., Lin, Y.M., Rooks, M.J., Avouris, P., 2007, Physica E 40, 228.
- [6] Han, M.Y., Ozyilmaz, B., Zhang, Y.B., Kim, P., 2007, Phys. Rev. Lett. 98, 206.
- [7] Tapasz to, L., Dobrik, G., Lambin, P., Biro, L.P., 2008, Nat. Nanotec hnol. 3, 397.
- [8] J.W. Bai, X.F. Duan, Y. Hu ang, Nano Lett., 2009, 2083.
- [9] Z.S. Wu, W.C. Ren, L.B. Gao, B.L. Liu, J.P. Zhao, Cheng, H.M., 2010, Nano Res. 3, 16.
- [10] Campos-Delgado, J., Romo-Herrera, J.M., 2008, et al, Nano Lett. 8, 2773.
- [11] Wei, D.C., Liu, Y.Q., Zhang, H.L., 2009, Journal of American Chemical Society. 131, 11147.
- [12] Datta, S.S., Strachan, D.R., Khamis, S.M., Johnson, A.T.C., 2008, Nano Lett. 8, 1912.
- [13] Kosynkin, D.V., Higginbotham, A.L., Sinitskii, A., Lomeda, J.R., A. Dimiev, B.K. Price, Tour, J.M., 2009, Nature 458, 872.
- [14] Zhang, Z.X., Sun, Z.Z., J. Yao, D.V. Kosynkin, J.M. Tour, Am, J., 2009, Chem. Soc. 131, 13460.
- [15] Cano-Marquez, A.G., F.J. Rodriguez-Macias, Campos-Delgado, J., 2009, et al., Nano Lett. 9, 1527.
- [16] Elias, A.L., Botello-Mendez, A.R., Meneses-Rodriguez, D., 2010, et al., Nano Lett. 10, 366.
- [17] Kim, W.S., Moon, S.Y., Bang, S.Y., Choi, B.G., Ham, H., Sekino, T., Shim, K.B., 2009, Appl. Phys. Lett. 95, 083103.
- [18] Jiao, L., Zhang, L., Wang, X., Diankov, G., Dai, H., 2009, Nature 458, 877.
- [19] Han, M. Y., Oezylmaz, B., Zhang, Y., 2007, Phys. Rev. Lett. 98, 206805.
- [20] Chen, Z., Y.-M. Lin, M. J. Rooks, Avouri, P., 2007, Physica E 40, 228–232.
- [21] Schniepp, H. C., 2006, et al. J. Phys. Chem. B 110, 8535–8539.
- [22] Rollings, E., 2006, et al. J. Phys. Chem. Solids 67, 2172–2177.
- [23] X., Li, X. Wang, Zhang, L., 2008, et al., Science 319, 1229–1232.
- [24] Yang, X., 2008, Journal of American Chemical Society. 130, 4216–4217.
- [25] Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., 2009, Nature 5 (2009) 458-872.
- [26] Jiao, L., Zhang, L X., Wang, X., 2009, et al. Nature 8, 458-877.

اگرچه مکانیسم برهمکنش‌های میکروویو نانولوله کربنی نامشخص است، اما طیف گسترده‌ای از کاربردهای بالقوه شامل تشعشعات میکروویو با نانولوله‌های کربنی، از جمله فرآیندهای تصفیه وجود دارد.

کربن‌های بی‌نظم یا بی‌شکل، به دلیل انرژی‌های فعال‌سازی پایین‌تر برای اکسیداسیون و همچنین وجود تعداد زیاد آن‌ها، تمایل دارند سریع‌تر از کربن‌های گرافیتی نانولوله‌های کربنی چندجداره اکسید شوند [۳۰–۳۱].

انتهای درپوش‌دار نانولوله‌های کربنی، به دلیل انحنای بیش‌تر، نسبت به دیواره‌های جانبی کم‌تر تحت فشار قرار می‌گیرند. اکسیداسیون انتهایی باز اتم‌های کربن را از بین می‌برد.

همچنین اکسیداسیون در دیواره‌های جانبی معیوب ممکن است لوله‌ها را تکه تکه کند. در اکسیداسیون عواملی مانند پرمنگنات پتاسیم در بسته‌های بین لوله‌ها نفوذ می‌کنند و از طریق واکنش با دیواره‌های جانبی، بسته‌ها را به بسته‌های کوچک‌تر و لوله‌های جداگانه می‌شکنند.

زمان اکسیداسیون بیش‌تر، گروه‌های عملکردی بیش‌تری را روی درپوش‌ها و دیواره‌های جانبی نانولوله‌ها ایجاد می‌کند.

نتیجه‌گیری

ما یک روش هضم میکروویو را برای برش و باز کردن زیب نانولوله‌های کربنی در حضور KMnO_4 اسیدی ایجاد کرده‌ایم. از مزایای این تکنیک، زمان عملیات کوتاه، ظرف بسته، معرف ملایم و سبز رنگ، کارکرد آسان و روش قابل کنترل است.

نشان داده شد که چگونه می‌توان از طریق میکروویو، نانوساختارهای مبتنی بر کربن متشکل از نانولوله‌های کربنی چندجداره کوتاه‌تر و بدون زیب با حلالیت بالا در آب به دست آورد.

- [27] Abraham, G. C., Fernando, J., 2009, et al. *Nano Lett* 9, 1527–1533.
- [28] Dash, S., Patel, S., Mishra, B.K., 2009, *Tetrahedron* 65, 707–739.
- [29] Kuo, C.-Y., Lin, H.-Y., 2009, *Desalination* 249, 707–739.
- [30] Kang, Z., Wang, E., Mao, B., 2006, et al. *Mater. Lett.* 60, 2266.
- [31] F. H. Ko, C. Y. Lee, C. J. Ko., 2005, *Carbon* 43, 727–733.
- [32] Ferrari, A.C., 2007, *Solid State Commun.* 143, 47 – 57.
- [33] Z.H. Ni, Y.Y. Wang, T. Yu, Shen, Z.X., 2008, *Nano Res.* 1 .273
- [34] N.KS, G. AK, M. SV., 2004, *Science* 306, 666–669.
- [35] M. DG, P. S, H. A., 1994, *Phys Rev B* 50, 5905–5917.
- [36] L. JH, T. M, M. E, H. KE, M. V., 2011, *Carbon* 49, 2581–2602.