



برش نانو لوله‌های کربنی چند دیواره و تولید نانو صفحات گرافن توسط امواج الکترومغناطیس

رسول پالاک

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

زهرا حیدری

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

حسن آبسالان

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

چکیده

در این مطالعه یک روش اکسایشی برای برش و باز کردن انتهای نانولوله‌های کربنی چند دیواره که به روش رسوب بخارات شیمیایی سنتز شده‌اند، مورد بررسی قرار گرفته است. اثر زمان‌های عملیاتی مختلف (۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰ دقیقه) به‌عنوان پارامتر موثر در برش طول نانولوله‌های کربنی با استفاده از محیط اکسیدکننده پرمنگنات پتاسیم و اسید سولفوریک (نسبت مولی ۳ به ۱)، بررسی شد. نمونه‌های اولیه و مورد عملیات به وسیله طیف سنج مرئی و فرابنفش (UV-visible) و همچنین آنالیزهای میکروسکوپ‌های نوری (OM) و الکترونی تراگسیلی (TEM) و روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که افزایش زمان عملیات اکسایش و حرارت دهی با امواج الکترومغناطیس، منجر به کاهش طول نانولوله‌های کربنی طی ۴۰ دقیقه از ۷۹ میکرومتر به ۱ میکرومتر می‌شود. نکته‌ی قابل توجه این است که در زمان‌های ۲۰ دقیقه هم برش عمودی و هم برش طولی نانولوله‌های کربنی مشاهده می‌شود که این برش طولی منجر به تولید نانو صفحات گرافن می‌شود. این روش به علت سهولت و سرعت در انجام عملیات، می‌تواند به‌عنوان یک روش موثر در برش طولی نانولوله‌های کربنی و تولید نانوریون مورد استفاده قرار گیرد.

کلید واژه: نانولوله‌های کربنی چند دیواره، برش، گرافن، امواج الکترومغناطیس، پرمنگنات پتاسیم.

مقدمه

برش یا باز کردن انتهای نانولوله‌های کربنی به دلیل دارا بودن کاربردهای زیاد هم چون استفاده در سنسورهای مولکولی، آنالیزهای اسید دزوکسی ریبونوکلیک (DNA)، فرستنده‌های الکترونی، نانوکامپوزیت‌ها و ذخیره گاز هیدروژن، یکی از اهداف مهم محققان به شمار می‌رود [۵-۱]. علاوه بر این کنترل طول نانولوله‌های کربنی در هنگام برش از مباحث مهم کاربردی شدن نانولوله‌های کربنی نیز می‌باشد. روش‌های متفاوتی جهت برش دادن و باز کردن انتهای نانولوله‌های کربنی به کار گرفته می‌شود که عبارتند از روش‌های شیمیایی [۶]، مکانیکی [۷] و یا ترکیبی [۸].

روش برش مکانیکی با ایجاد اصطکاک و سایش بالا بین نانو ذرات و نانولوله‌های کربنی [۹-۱۰] سبب شکسته شدن پیوندهای بین اتم‌های کربن در نانولوله‌ها می‌شود. اما این روش منجر به ایجاد بی‌نظمی و در هم ریختگی پیوندهای نانولوله‌ها می‌شود. در روش شیمیایی نیز نانولوله‌های کربنی را می‌توان با عامل سازی جزئی مثلاً با فلئوئور [۶]، یا با استفاده از محیط‌های اسیدی برش داد اما این روش بسیار پیچیده و پرهزینه بوده و مدت زمان زیادی را لازم دارد و رسیدن به بازده بالا سخت می‌باشد. در این بین حالت ترکیبی نیز می‌تواند توسط یک دستگاه مافوق صوت و یا رفلاکس همراه یک محلول اسیدی انجام گیرد. در این روش می‌توان به بازدهی بالایی دست پیدا کرد ولی مدت زمان‌های طولانی برای برش لازم می‌باشد.

استفاده از امواج ماکروویو که سبب کاهش شدید زمان-های بسیار طولانی از عملیات‌ها مثل رفلاکس اسید و اولتراسونیک می‌شود.

تولید نانوصفحات گرافن از نانولوله‌های کربنی در زمان-های بسیار کوتاه.

استفاده از آنالیزهای کامل میکروسکوپی برای تشخیص

برش‌های موجود آمده در سطح نانولوله‌های کربنی.

فاکرز و همکارانش [۱۱] با استفاده از رفلاکس اسید نیتریک و سپس با استفاده از فیلتراسیون جریان عرضی کربن‌های آمورف را ابتدا جدا ساخته و سپس اولین برش را به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۵ درجه تحت تاثیر امواج مافوق صوت و در مخلوطی از $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ به نسبت (۱/۳) انجام دادند. یانگ کیو و همکارانش [۱۲] در طی سه مرحله توانستند نانولوله‌هایی را که به روش نشست بخارات شیمیایی سنتز شده بود را برش دهند. این روش استفاده از رفلاکس اسید نیتریک در مرحله اول و در ادامه استفاده از آلتراسونیک به همراه محلول $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{SO}_4$ بود.

در این مقاله ما با استفاده از یک محیط اکسیدکننده (پرمنگنات پتاسیم) به همراه امواج الکترومغناطیس توانستیم در یک حالت ترکیبی، در مدت زمان‌های بسیار کوتاه نسبت به دیگر روش‌های محققان، نانولوله‌های کربنی را به طول‌های کنترل شده برش دهیم. هم‌چنین در طی این عملیات موفق به باز کردن انتهای نانولوله‌های کربنی و برش طولی و نهایتاً تولید نانوصفحات گرافن بشویم. برای تشخیص برش‌های ایجاد شده آنالیز کامل میکروسکوپی بر روی نمونه‌ها صورت گرفت.

مواد و روش‌ها

نانولوله‌های چند دیواره‌ای آرایه به وسیله روش رسوب بخارات شیمیایی تولید شده است (قطر < ۱۰۰ نانومتر، طول ۸۰ میکرومتر و خلوص > ۹۰٪). درجه آنالیزی پرمنگنات پتاسیم (KMnO_4) و اسید سولفوریک (H_2SO_4) نیز از شرکت مرک آلمان به دست آمده است.

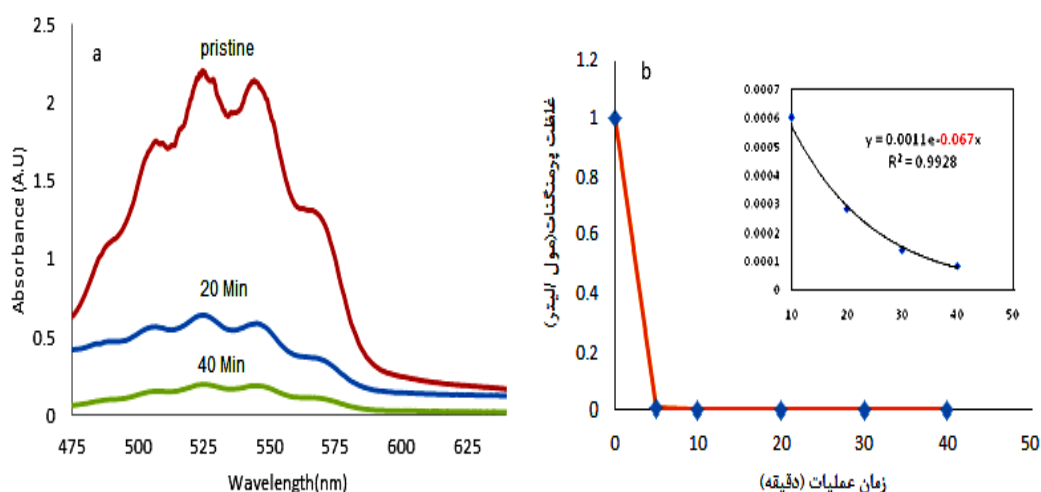
در مرحله نخست ۷۵ میلی گرم از نانولوله‌های آرایه سنتز شده به ظرف تفلونی (۱۰۰ میلی لیتر) اضافه می‌شود. مقدار ۴۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار پرمنگنات پتاسیم با ۶/۵ میلی لیتر اسید سولفوریک ۱۸ مولار (نقش افزایش قدرت اکسید

نمونه‌های اولیه و مورد عملیات به وسیله طیف سنج مرئی و فرابنفش (Avantes, AvaLight-DH-S) برای مطالعه مقدار مصرف پرمنگنات پتاسیم در طول عملیات استفاده شد. برای بررسی ساختاری و ریخت شناسی نمونه‌های برش گرفته نیز از روش‌های آنالیز میکروسکوپی نوری (OM) و الکترونی تراگیلی LEO 912 AB electron microscope, TEM) (Hitachi Japan S4160 و روبشی Fe-SEM) استفاده گردید. نمونه‌های میکروسکوپ تراگیلی ابتدا در داخل اتانول به مدت ۱۵ دقیقه توسط امواج مافوق صوت پخش شده و سپس روی لایه ی مس چکانیده می‌شود.

مقدار جذب غلظت پرمنگنات پتاسیم در زمان‌های مختلف از عملیات در شکل ۱- a نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود پرمنگنات در طول موج ۵۲۵ نانومتر از خود جذب نشان می‌دهد. با توجه به نمونه‌های کالیبره شده، مقدار غلظت پرمنگنات پتاسیم در طول زمان‌های عملیات مختلف مورد محاسبه قرار گرفت.

کنندگی) به ظرف تفلونی اضافه می‌گردد. ظرف آزمایش را درون ماکروویو (LG-4284TCR) گذاشته و شرایط عملیاتی آزمایشات توسط یک کنترلر PID تنظیم می‌گردد. بدین صورت که دما در ۹۰ درجه سلسیوس و توان دستگاه ۷۰۰ وات تنظیم می‌گردد. عملیات برش نمونه‌های خام، تحت امواج الکترومغناطیس و در زمان‌های مختلف صورت می‌گیرد. پس از اتمام زمان عملیات برش، مخلوط سوسپانسیون جامد با مایع از ظرف تفلونی به درون بشر انتقال داده شده و سپس با استفاده از غشا پلی تترا فلورو اتیلن (۲۲/۰ میکرومتر) فیلتر می‌شود. نمونه‌های روی فیلتر با آب مقطر و اتانول تا زمانی که pH فیلتریت به عدد ۶/۵ الی ۷ برسد شست‌وشو داده می‌شوند. در آخر نیز، نمونه‌های جامد سیاه داخل آون خلا به مدت ۸ ساعت، در دمای ۷۰ درجه خشک می‌شوند. این عملیات‌ها در زمان‌های مختلف ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ دقیقه تکرار می‌شود.

یافته‌ها و بحث

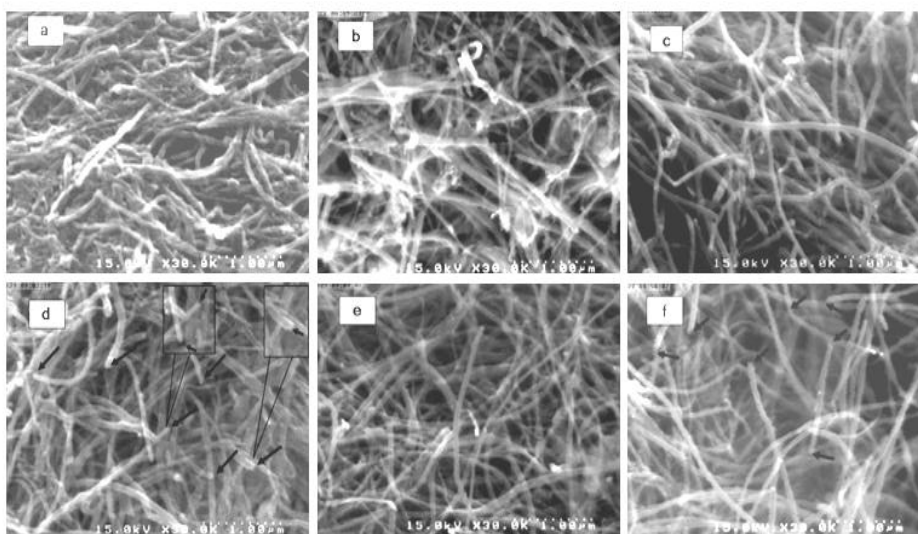


شکل ۱: (a) مقدار جذب پرمنگنات در زمان‌های مختلف (b) مقدار غلظت مصرف پرمنگنات در زمان‌های مختلف

در شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به نانولوله‌ها، قبل و بعد از عملیات اکسیداسیون نشان داده شده است. همان طور که از شکل ۲-a مشخص است، نانولوله‌های کربنی با لایه‌هایی از ناخالصی‌های کربنی پوشیده شده است. پس از اکسیداسیون (شکل ۲-b) و (۲-c) مشاهده و توضیح تصاویر SEM بیش‌تر شده و این مطلب نشان دهنده خالص شدن نانولوله‌ها می‌باشد که با مصرف پرمنگنات پتاسیم با توجه به نمودار شکل ۱ مطابقت دارد.

هم‌چنین با توجه به اشکال (۲-d) و (۲-e) مشاهده می‌شود بعد از زمان‌های ۲۰ دقیقه، برش‌های ایجاد شده در سطح نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد. این برش‌ها می‌تواند بخاطر آماده‌سازی سطح نانولوله‌های کربنی در زمان‌های قبل ۲۰ دقیقه باشد.

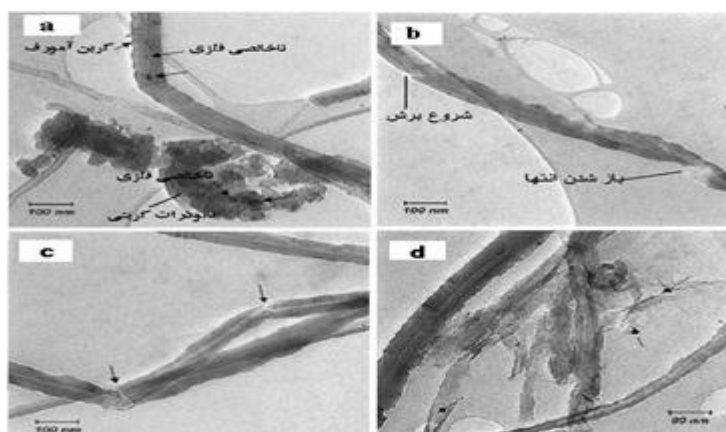
مشاهده می‌شود در شکل ۱-b، شیب سرعت مصرف غلظت پرمنگنات پتاسیم، در زمان‌های اولیه از واکنش (۱۰ دقیقه) از ۱ مولار به ۰/۰۰۱ کاهش پیدا می‌کند ولی این شیب غلظت بعد از ۱۰ دقیقه ملایم‌تر می‌گردد. این اختلاف در سرعت مصرف پرمنگنات پتاسیم می‌تواند به علت اکسیداسیون کربن باشد که در دو مرحله اتفاق می‌افتد. در مرحله اول پرمنگنات پتاسیم، نانو ذرات کربنی و کربن‌های بی شکل را از بین می‌برد. در مرحله دوم مصرف پرمنگنات پتاسیم صرف برش دیواره‌های نانولوله‌های کربنی می‌شود. این ناخالصی‌ها به علت ضعیف بودن پیوند بین شان بسیار سریع‌تر از ساختارهای گرافیتی منظم نانولوله‌ها اکسیده می‌شوند.



شکل ۲: تصاویر مربوط به برش نانولوله‌های کربنی (a) خام (b) ۵ (c) ۱۰ (d) ۲۰ (e) ۳۰ (f) ۴۰ دقیقه

قسمت‌هایی که به هپتاگون و پنتاگون معروف هستند و ساختار نانولوله‌های کربنی در این قسمت‌ها ضعیف‌تر می‌باشد اتفاق می‌افتد [۱۳].

نتایج حاصل از تصاویر TEM در شکل ۳ مشاهده می‌شود. با بررسی تصاویر ارائه شده از نانولوله‌های کربنی خام (۳-a) با نانولوله‌های عملیات شده می‌توان حذف ناخالصی‌های کربنی، برش‌های ایجاد شده و باز شدن سر نانولوله‌ها را مشاهده کرد (شکل ۳-b و c). این برش‌ها بیش‌تر در

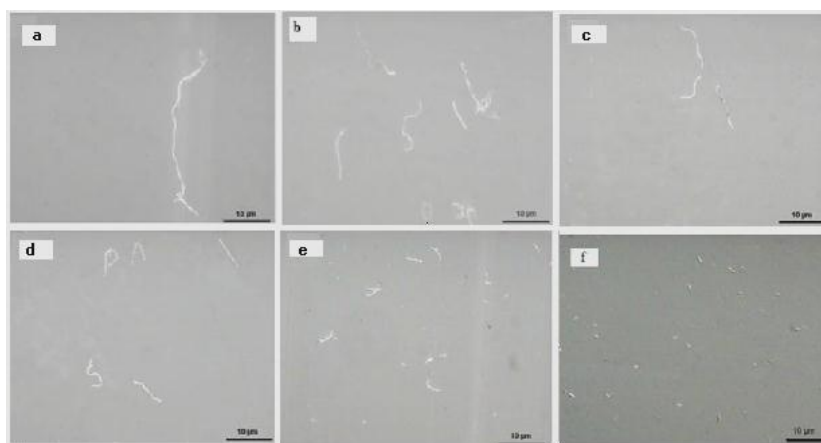


شکل ۳: عکس های TEM از نانولوله های (a) خام (b) ۱۰ (c) ۲۰ دقیقه

بررسی توزیع طول نانولوله های کربنی

شکل ۴ تصاویر مربوط به آنالیز میکروسکوپ نوری نانولوله های کربنی خام و عملیات شده می باشد. مشاهده می شود که طول نانولوله های کربنی با افزایش زمان عملیات، کاهش یافته است.

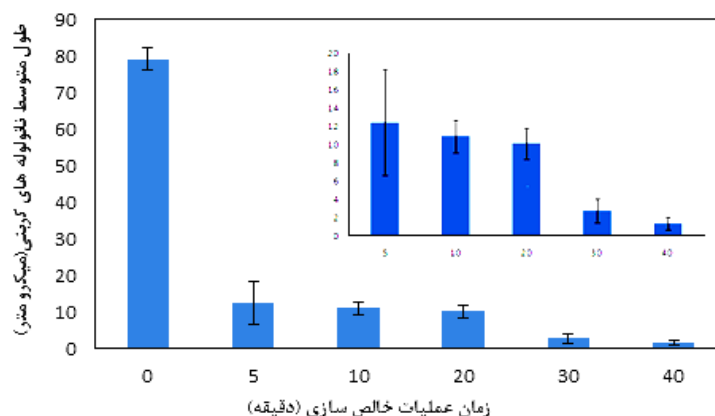
هم چنین با توجه به شکل (۳-d) مشاهده می شود به علت شرایط مساعد برای اکسیداسیون، بعضی از نانولوله های کربنی به صورت طولی برش خورده و در نهایت صفحات گرافن به وجود آمده است.



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ نوری از نانولوله های کربنی برش خورده (a) نانولوله های کربنی خام (b) ۵ (c) ۱۰ (d) ۲۰ (e) ۳۰ (f) ۴۰ دقیقه عملیات شده

زمان های ما بین ۱۰ الی ۲۰ دقیقه طول نانولوله های کربنی تقریباً ثابت باقی می ماند. این می تواند به علت مقاوم بودن ساختارهای منظم گرافیتی سطح نانولوله های کربنی در مقابل اکسیداسیون باشد.

هم چنین شکل ۵ نشان می دهد، در زمان های صفر تا ۵ دقیقه یک کاهش شدید در طول نانولوله های کربنی وجود دارد که می تواند به علت مصرف زیاد پرمگنات پتاسیم در ابتدای زمان عملیات اکسیداسیون حرارتی باشد. با این حال در



شکل ۵: توزیع طول نانولوله های کربنی در زمان‌های مختلف از عملیات اکسیداسیون

- [7] Gao, B., 2000, Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes Original Research Article Chemical Physics Letters. vol. 327, 69-75.
- [8] Farkas, E., Anderson, M.E., Chen, Z.H., Rinzler, A.G., 2002, Length sorting cut single wall carbon nanotubes by high performance liquid chromatography, Chemical Physics Letters. vol.363, 111-116.
- [9] Niesz, K., Siska, A., Vessele nyi, I., Hernadi, K., Me hn, D., Galba cs, G., Ko nya, Z., Kiricsi, I., 2002, Catal. Today vol.76 , 3.
- [10] Kukovecz, A ., Kanyo, T., Ko nya, Z., Kiricsi, I., 2005, Long-time low- impact ball milling of multi-wall carbon nanotubes Carbon, vol , 994-1000.
- [11] Farkas, E., Anderson, M.E., Chen, Z.H., Rinzler, A.G., 2002, Length sorting cut single wall carbon nanotubes by high performance liquid chromatography, Chemical Physics Letters. Vol.363, 111-116.
- [12] Hou, P. X., Liu, C., Tong, Y., Liu, M., Cheng, H. M., 2001, Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method, Journal of Materials Research. Vol.16, 2526-2529.
- [13] Lee, G. D., Wang, C.-Z., Yoon, E., Hwang, N.-M., Ho, K.-M., 2010, The role of pentagon-heptagon pair defect in carbon nanotube: The center of vacancy reconstruction, Appl. Phys. Lett. Vol.97, 3106-3109.

البته در زمان‌های بیش‌تر از ۲۰ دقیقه مقدار این برش‌ها به شدت افزایش یافته و طول نانولوله‌ها کوتاه‌تر می‌شود که این نتایج در مطابقت خوبی با نتایج حاصل از آنالیز دستگاه‌های UV-visible و میکروسکوپ‌های الکترونی می‌باشد.

هم‌چنین خط‌های توزیع سایز نمودار میله‌ای نیز، نشان دهنده یک روند نزولی از توزیع طول نانولوله‌های کربنی است که نشان دهنده این مطلب می‌باشد که با افزایش زمان عملیات نانولوله‌های کربنی به قسمت‌های مساوی و یکنواخت برش خورده و نیازی به عملیات بیش‌تر جهت برش نمی‌باشد. در طی این عملیات طول نانولوله‌های کربنی چند دیواره آرایه، از ۷۹ میکرومتر به ۱ میکرومتر کاهش یابند.

منابع

- [1] Wang, S., Liang, Z., Wang, B., Zhang, C., Rahman, Z., 2007, Precise cutting of single walled carbon nanotubes, Nanotechnology, vol.18 , 1-6.
- [2] Tans, S.J., Verschueren, A.R.M. , Dekker, C.,1998, Electron-electron correlations in carbon nanotubes, Nature vol. 393, 49.
- [3] Roth, S., Burghard, M., Krstic, V., Liu, K., Muster, J., Philipp, G., Kim, G.T., Park, J.G. , Park, Y.W., Curr. ,2001, Quantum transport in molecular nanowires transistors, Appl. Phys.vol 1, 56.
- [4] Ajayan, P., Schalder, L., Giannaris, C., Rubion, A., 2000, Adv. Mater.vol. 12 , 750.
- [5] Z. Jin, K.P. Pramoda, G. Xu, S.H. Goh., 2001, Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites, Chem. Phys. Lett.vol. 337(1-3), 43-47.
- [6] Gu, Z., Peng, H., Hauge, R.H., Smalle, R.E., Margrave, J.L.,2002, Cutting Single-Wall Carbon Nanotubes through Fluorination, Nano Lett. vol.2, 1009-1013.