

دیسپرز کردن نانولوله‌های کربنی در محیط آبی به منظور استفاده در نانوکامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی

هادی برزگر بفرولی^{*}، تورج عبادزاده، محمد حسن امین، جعفر جعفری پورمیبیدی و علیرضا آقایی

پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

* نویسنده مسئول مکاتبات: هادی برزگر بفرولی (E-mail: hadi.merc@gmail.com)

چکیده

در کار حاضر، جهت ایجاد گروه‌های عاملی بر روی سطح نانولوله‌های کربنی، آنها در محیط آبی به صورت کاملاً هموزن دیسپرز شدند. از این رو، ابتدا نانولوله‌های کربنی در محیط‌های اسیدی مختلف از قبیل اسید نیتریک/اسید سولفوریک و اسید نیتریک/اسید سولفوریک/اسید کلریدریک دیسپرز شدند. سپس جهت بررسی ایجاد گروه‌های عاملی روی سطح نانولوله‌ها، از تکنیک‌های طیف‌سنجی رامان، طیف‌سنجی مادون قرمز و آنالیز توزین حرارتی استفاده گردید. با استفاده از این تکنیک‌ها حضور گروه‌های عاملی کربوکسیلیک (COOH-) و هیدروکسیل (OH-) بر روی سطح نانولوله‌های کربنی اثبات شد. بهترین محلول اسیدی برای ایجاد گروه‌های عاملی و مقدار بهینه نانولوله‌ها در آب با استفاده از تکنیک اسپکتروفتومتر (UV-Vis) مشخص شد. نتایج به دست آمده توسط اسپکتروفتومتر (UV-Vis) نشان داد که بهترین محلول اسیدی، محلول حاوی اسید نیتریک/اسید سولفوریک/اسید کلریدریک و مقدار بهینه نانولوله‌های کربنی در ۱۰۰ cc آب، ۰/۱ گرم می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی، دیسپرز شدن، گروه‌های عاملی، نانوکامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی.

Abstract

In present work, with use from the creation of functional groups on CNTs, they dispersed wholly homogenous in aqueous media. Hence, outset CNTs were immersed in two different acidic media such as H_2SO_4/HNO_3 and $H_2SO_4/HNO_3/HCl$. Afterwards sake survey the creation of functional groups on CNTs, used analysis of Raman spectroscopy, transform Fourier infrared spectroscopy and thermogravimetry decomposition. The presence of hydroxyl and carboxylic functional groups on CNTs was proved using of this analysis. The best acidic solution the creation of functional groups on CNTs and optimum value CNTs in water characterized with using of UV-vis spectroscopy. Results obtained by UV-vis spectroscopy indicated the best acidic solution, $H_2SO_4/HNO_3/HCl$ solution and optimum value CNTs 0.1 g/100 cc water.

نانولوله‌های کربنی توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) در سال ۱۹۹۱، توسط Iijima در آزمایشگاه NEC در ژاپن [۴] ادامه داشت و از آن زمان به بعد بود که بررسی و مطالعه نانولوله‌های کربنی به طور جدی آغاز شد. نانولوله‌های کربنی را می‌توان به صورت یک صفحه گرافیت در نظر گرفت که به صورت یک لوله درآمده است. برخلاف الماس که بلور مکعبی سه

۱- مقدمه

در دهه‌های ۱۹۷۰ و ۱۹۸۰ رشته‌های کربنی با قطر بسیار کم (کمتر از ۱۰ نانومتر) از طریق رشد الیاف کربنی توسط تجزیه هیدروکربن‌ها در دمای بالا و در حضور فلزات واسطه (به عنوان کاتالیست) ساخته می‌شدند [۱-۳]. اما تا به حال مطالعه دقیق و منظمی از چنین رشته‌های نازکی در آن سال‌ها گزارش نشده است. این امر تا زمان مشاهده

عامل دار کردن، یک فرآیند شیمیایی است که بر اساس آن، روی سطح مواد، گروه های عاملی مورد نظر را ایجاد می کنند [۱۳]. تاکنون استفاده از آمین ها و تری آمین ها جهت ایجاد گروه های عاملی گزارش شده است [۱۴]. همچنین اثر پلاسما بر اصلاح سطح نانولوله های کربنی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۵]. در کار حاضر با استفاده از روش شیمیایی و عملیات اسیدی در محلول های اسیدی مختلف گروه های عاملی مورد نظر روی سطح نانولوله های کربنی ایجاد شد، سپس قدرت دیسپرز شدن نانولوله ها در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

نانولوله های کربنی مورد استفاده در این کار از شرکت Plasmachem آلمان خریداری شد. همچنین اسید نیتریک، اسید سولفوریک و اسید کلریدریک از شرکت Merck آلمان خریداری شد.

۲-۲- ایجاد گروه های عاملی بر روی سطح نانولوله ها

از دو روش برای ایجاد گروه های عاملی بر روی سطح نانولوله های کربنی استفاده شد. در روش اول مقدار مناسبی نانولوله های کربن در محلول اسیدی، اسید سولفوریک/ اسید نیتریک (با نسبت حجمی ۳ به ۱) در دمای اتاق معلق شد. سپس محلول به دست آمده به مدت دو ساعت تحت عملیات آلتراسونیک قرار گرفت. بعد از آن محلول به مدت ۲۴ ساعت پیرسازی شد. در نهایت محلول اسیدی و نانولوله های کربنی با استفاده از آمونیاک خنثی شد و پس از فیلتر کردن در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت خشک شد. در روش دوم پس از عملیات آلتراسونیک اسید کلریدریک نیز اضافه شد و بقیه مراحل مشابه با روش اول انجام شد. در جدول ۱ نحوه کدگذاری نمونه ها براساس محیط اسیدی به کار گرفته شده، ارائه شده است.

بعدی آن توسط اتم های کربن متصل به چهار اتم کربن دیگر، به صورت یک چهار وجهی آرایش یافته، گرافیت شامل صفحه های دو بعدی از اتم های کربن است که به صورت شش وجهی هایی آرایش یافته اند. در این حالت هر اتم کربن به سه اتم کربن دیگر متصل است. رول شدن این صفحات گرافیت به صورت یک سیلندر، نانولوله های کربنی را ایجاد می کند. خواص نانولوله ها به آرایش اتمی آنها (چگونگی رول شدن صفحات گرافیت)، قطر و طول لوله ها، و مورفولوژی یا ساختار نانوی آنها وابسته است. نانولوله ها به صورت تک دیواره (SWNT) و یا چند دیواره (MWNT)، که متشکل از چندین نانولوله تک دیواره هم مرکز است، وجود دارند [۱۵].

نانولوله های کربنی به علت ویژگی های ساختاری، مکانیکی، الکتریکی و حرارتی برای پژوهشگران مختلف دارای جذابیت زیادی می باشد [۸-۶]. امروزه استفاده از نانولوله های کربنی به عنوان جزء تقویت کننده در کامپوزیت های ماتریس سرامیکی، بخش وسیعی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است [۱۱-۹]. وقتی از یک ماده تقویت کننده در ماتریس استفاده می شود، فصل مشترک ماتریس و جزء تقویت کننده دارای اهمیت زیادی می باشد. نانولوله های کربنی به علت اندازه نانومتری و سطح ویژه بالا ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) [۱۲] که چندین برابر بزرگتر از فیبرهای معمولی می باشد، به شدت آگلومره می شوند که این آگلومره شدن و عدم دیسپرز آنها در ماتریس منجر به کاهش ویژگی های کامپوزیت می گردد. یکی از روش های اکسید کردن سطح مواد در علم مواد، ایجاد گروه های عاملی با استفاده از روش های شیمیایی می باشد.

تاکنون چندین محقق از این روش ها جهت بهبود برهم کنش و دیسپرز شدن مواد در محیط مورد نظر استفاده کرده اند. دستیابی به ویژگی های مورد نظر در کامپوزیت های حاوی نانولوله های کربنی وابسته به دیسپرز شدن هموزن نانولوله ها در ماتریس می باشد. یکی از روش های مناسب جهت افزایش برهم کنش بین ماتریس و تقویت کننده و دیسپرز شدن هموزن تقویت کننده در ماتریس، ایجاد گروه های عاملی روی سطح تقویت کننده می باشد.

کربنی می باشد. اساس کار این تکنیک بر پایه نشان دادن اختلاف طیف مشخصه کربن های sp^3 ، sp^2 ، sp و کربن های نامنظم sp^2 ، فلورن ها و نانولوله های کربن می باشد [۱۶]. در محدوده فرکانس بالای طیف رامان، دو پیک مشاهده می شود که از مشخصه های نانولوله های کربنی می باشد. این پیکها یکی مربوط به پیوند گرافیت (G band) و دیگری مربوط به بی نظمی و عیوب ساختاری (D band) می باشد [۱۷].

در طیف رامان می توان مشاهده کرد که پیک های D band و G band به ترتیب در محدوده 1330 cm^{-1} و 1580 cm^{-1} قرار گرفته اند. این پیک ها همچنین نشان دهنده این است که بر اثر عملیات اسیدی ساختار نانولوله ها از بین نرفته است. اختلافی که در طیف رامان نانولوله های تحت عملیات اسیدی شده (CNTsn، CNTsnc) و اولیه (CNT) مشاهده می شود این است که، با انجام عملیات اسیدی شدت پیک مربوط به عیوب ساختاری نسبت به پیک گرافیت افزایش پیدا کرده است. این پدیده نشان می دهد که بعضی از پیوند های کربنی بر اثر عملیات اسیدی شکسته شده است و گروه های عاملی مورد نظر، کربوکسیلیک ($-\text{COOH}$) و هیدروکسیل ($-\text{OH}$) ایجاد شده است.

۳-۳- آنالیز توزین حرارتی

در شکل ۳ نتایج حاصل از آنالیز توزین حرارتی مشاهده می شود. آنالیز توزین حرارتی نشان می دهد که تجزیه نانولوله هایی که تحت عملیات اسیدی قرار گرفته اند، زودتر از نانولوله های اولیه می باشد. این پدیده را می توان به وجود گروه های عاملی بر سطح نانولوله ها نسبت داد. کاهش وزن در 220 درجه سانتیگراد به علت تجزیه گروه های کربوکسیلیک می باشد [۱۸].

نتایج به دست آمده از آنالیز حرارتی تطابق خوبی با نتایج طیف سنجی رامان دارد. جذب گروه های عاملی، تعداد عیوب ساختاری نانولوله های کربنی را افزایش می دهد که باعث افزایش شدت پیک های عیوب ساختاری نسبت به پیوندهای گرافیت می شود و در نتیجه باعث کاهش دمای تجزیه نانولوله های کربنی می گردد.

جدول ۱: نمونه های تهیه شده در محلول های اسیدی مختلف.

کد نمونه	محلول اسیدی
CNT	-
CNTsn	اسید نیتریک/اسید سولفوریک
CNTsnc	اسید نیتریک/اسید سولفوریک/اسید کلریدریک

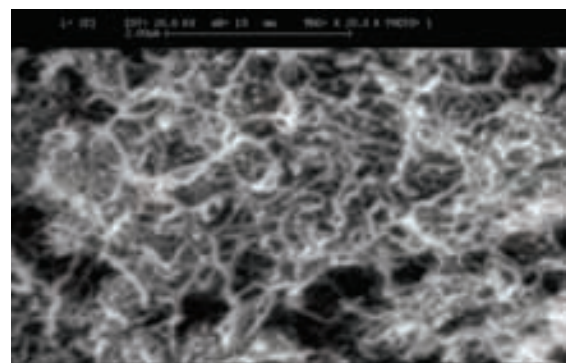
۳-۲- روش های آنالیز

جهت تشخیص نانولوله های کربنی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips XL30) و طیف سنجی رامان استفاده شد. جهت تشخیص گروه های عاملی ایجاد شده بر روی سطح نانولوله های کربنی از طیف سنجی رامان، آنالیز حرارتی افتراقی و طیف سنجی مادون قرمز همراه با سری فوریه (Perkin Elmer Spectrum 2000, Norwalk, CT) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی

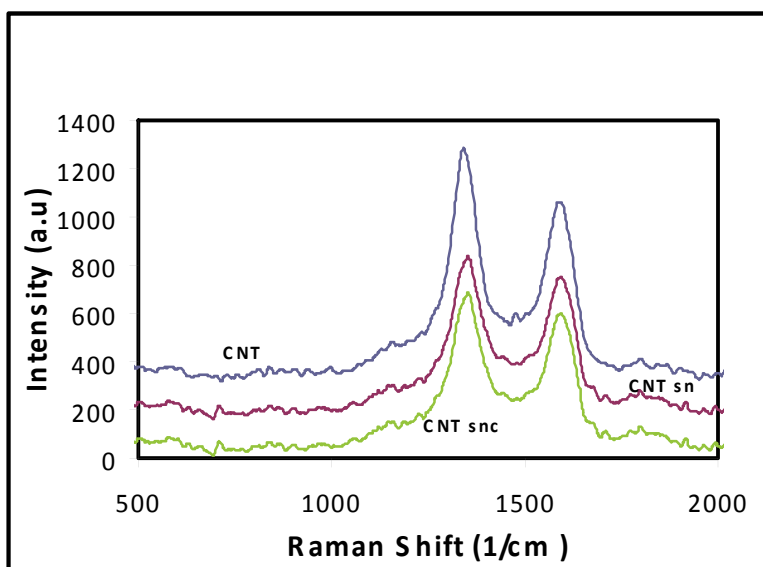
در شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی نانولوله های کربنی مشاهده می شود. ضخامت نانولوله های کربنی در محدوده $20-50$ نانومتر می باشد. همچنین طول آنها در محدوده $10-1$ میکرومتر می باشد.



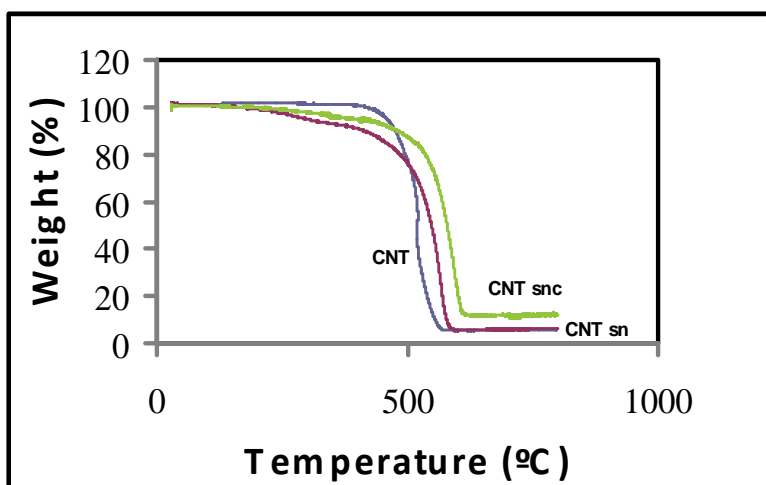
شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانولوله های کربنی.

۳-۲- نتایج حاصل از طیف سنجی رامان

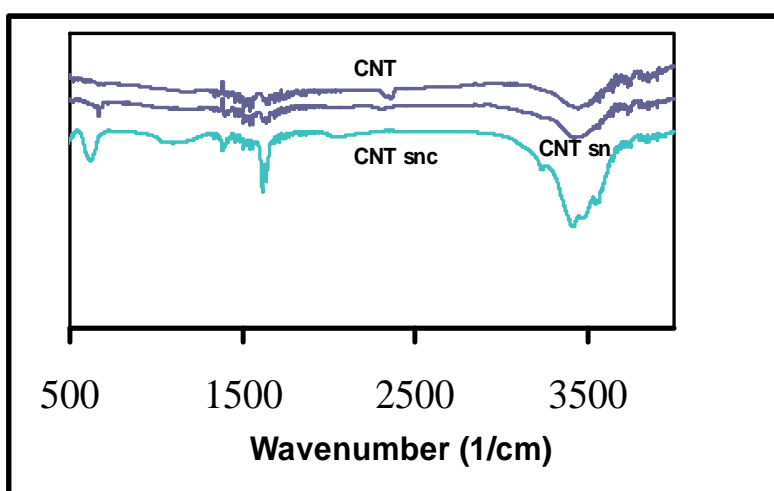
شکل ۲ طیف سنجی رامان نانولوله های کربنی را نشان می دهد. این تکنیک روش مناسبی برای تشخیص مواد



شکل ۲: طیف سنج رامان نانولوله‌های کربنی قبل و بعد از عملیات شیمیایی.



شکل ۳: آنالیز توزین حرارتی نانولوله‌های کربنی.

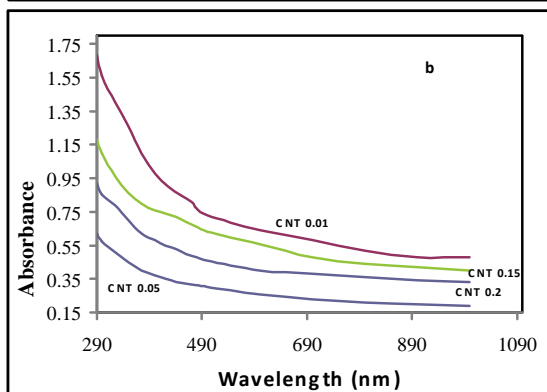
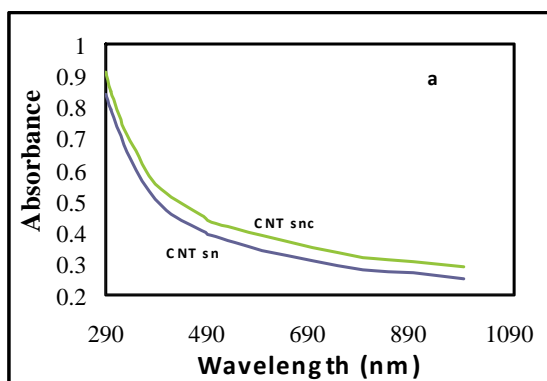


شکل ۴: طیف مادون قرمز نانولوله‌های کربنی.

شکل ۵a و ۵b مشاهده می شود که در روش شیمیایی محلول اسیدی، اسید نیتریک/اسید سولفوریک/اسید کلریدریک دارای میزان جذب بیشتری نسبت به محلول اسید نیتریک/اسید سولفوریک می باشد بنابراین بهترین محلول برای اکسیدی شدن سطح نانولوله های کربنی است. همچنین مشاهده می شود که مقدار بهینه نانولوله های کربنی در این روش ۰/۱ گرم در ۱۰۰ cc آب می باشد.

۳-۵-۲- نتایج میکروسکوب الکترونی روبشی بعد از ایجاد گروه های عاملی

در شکل ۶ تصاویر SEM بعد از ایجاد گروه های عاملی نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، پس از عملیات اسیدی به منظور ایجاد گروه های عاملی، تغییری در ساختار نانولوله ها مشاهده نمی شود. این تصاویر علاوه بر عدم تخریب ساختار در محیط اسیدی، پایداری شیمیایی بالای نانولوله ها را نیز نشان می دهد.



شکل ۵: طیف اسپکتروفتومتر نانولوله های کربنی (a) تعیین بهترین محلول اسیدی جهت ایجاد گروه های عاملی و (b) تعیین مقدار بهینه نانولوله های کربنی.

۳-۴- نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز

شکل ۴ طیف مادون قرمز نانولوله های کربنی اولیه (CNT) و نانولوله هایی که تحت عملیات اسیدی قرار گرفته اند (CNTsn, CNTsnC) را نشان می دهد. وقتی نانولوله ها در برابر اشعه مادون قرمز قرار می گیرند، اختلاف حالت بار بین اتم های کربن باعث تشکیل دو قطبی های الکتریکی می شود. وجود این دو قطبی ها تولید سیگنال هایی می کند که به صورت طیف مشاهده می شود [۱۹]. تقارن بالا در نانولوله های کربنی اولیه (CNT) باعث تولید سیگنال های ضعیف مادون قرمز می شود که علت آن اختلاف ناچیز حالت بار بین اتم های کربن است. اختلاف ضعیف حالات بار باعث تولید دو قطبی های کمی در نانولوله های کربنی اولیه می کند و پیک مربوط به پیوند C=C که تقریباً در 1600 cm^{-1} قرار دارد مشاهده نمی شود. این پیک مشخصه به طور واضح در CNTsn و CNTsnC قابل مشاهده است. پیک های بین 3800 cm^{-1} تا 2800 cm^{-1} از پیک های مشخصه ارتعاشات انبساطی پیوندهای C-H و O-H می باشد. این پیکها را می توان به گروه های کربوکسیلیک و هیدروکسیل نسبت داد. پیکهای موجود در 1500 cm^{-1} نشان دهنده شروع تشکیل گروه های کربوکسیلیک به علت اکسیداسیون سطح می باشد [۲۰]. پیک های مشاهده شده در محدوده $1100-500 \text{ cm}^{-1}$ نیز از پیک های مشخصه مربوط به CNTsn و CNTsnC می باشد. نتایج به دست آمده از طیف سنجی مادون قرمز نیز تطابق خوبی با نتایج آنالیز توزین حرارتی و رامان دارد.

۳-۵- تعیین بهترین محلول اسیدی و مقدار بهینه نانولوله های کربنی

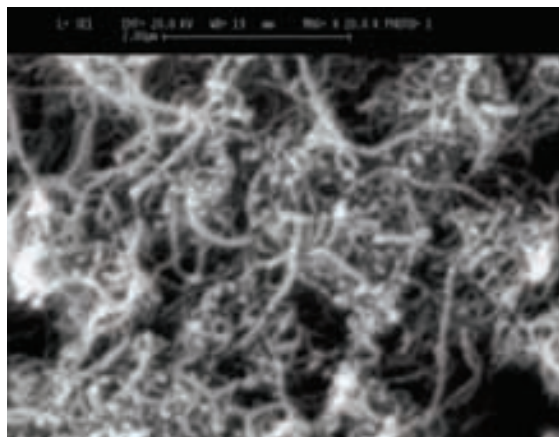
۳-۵-۱- نتایج حاصل از اسپکتروفتومتر (UV-Vis)

نانولوله های کربنی آگلومره شده در ناحیه نور ماوراء بنفش غیر فعال می باشد و فقط نانولوله هایی که به خوبی دیسپرز شده باشند، توانایی جذب در این ناحیه را دارند [۲۱]. بنابراین با استفاده از طیف جذب اسپکتروفتومتر (UV-Vis) می توان میزان دیسپرز شدن نانولوله های کربنی را تعیین کرد. در شکل ۵ طیف های اسپکتروفتومتر نمونه های تهیه شده مشاهده می شوند. در

نتایج حاصل از این کار، علاوه بر رفع مشکل دیسپرز شدن نانولوله‌ها در محیط آبی، امکان استفاده از این نانولوله‌های کربنی را در نانوکامپوزیت‌ها فراهم می‌کند. پیش بینی می‌شود که استفاده از نانولوله‌های کربنی دیسپرز شده در محیط آبی در نانوکامپوزیت‌های زمینه سرامیکی باعث افزایش ویژگی آنها از جمله استحکام مکانیکی، چقرمگی شکست، سختی و غیره شود.

مراجع

- [1] S.S. Wong, E. Joselevich, A. Woolley, C. Cheung, C. Lieber, *Nature*, **394**, 1998, 52.
- [2] T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Tseng, C. Cheung, C. Lieber, *Science*, **298**, 2000, 94.
- [3] Z. Y. Postma, H. Balents, C. Dekker, *Nature*, **402**, 1999, 273.
- [4] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund, S. Diego: Academic Press, 1996.
- [5] C. Xu, B. Wei, R. Ma, J. Liang, X. Ma, D. Wu, *Carbon*, **37**, 1999, 855.
- [6] G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, T. Hashida, *Diamond and Related Mater*, **17**, 2008, 1554.
- [7] X. Chen, J. Wang, M. Lin, W. Zhong, T. Feng, X. Chen, J. Chen, F. Xue, *Materials Science and Engineering A*, **492**, 2008, 236.
- [8] M. Jiang, Z. Dang, S. Yao, J. Bai, *Chemical physics letters*, **457**, 2008, 352.
- [9] T. Wei, Z. Fan, G. Luo, F. Wei, *Materials Letter*, **62**, 2008, 641.
- [10] Y. Chen, Y.Q. Zhang, T.H. Zhang, C.H. Gan, C.Y. Zheng, G. Yu, *Carbon*, **44**, 2006, 37.
- [11] L. Zhu, C. Tian, J. Zhai, R. Yang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **125**, 2007, 254.
- [12] J.H. Park, P.S. Alegaonkar, S.Y. Jeon, J.B. Yoo, *Composites Science and Technology*, **68**, 2008, 753.
- [13] H. Kitano, K. Tachimoto, Y. Anraku, *Journal of Colloid and Interface Science*, **306**, 2007, 28.
- [14] E.D. Mowles, W.H. Zhong, D.M. Hercules, C.M. Lukehart, *Carbon*, **43**, 2005, 2883.
- [15] P. He, Y. Gao, *Composites: Part A*, **37**, 2006, 1270.
- [16] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon*, **40**, 2002, 2043.
- [17] E. Flahaut, Ch. Laurent, A. Peigney, *Carbon*, **43**, 2005, 375.
- [18] X.H. Men, Z.Z. Zhang, H.J. Song, K. Wang, W. Jiang, *Composites science and technology*, **68**, 2008, 1042.
- [19] A. Loiseau, X. Blase, J. Charlie, "Synthesis Methods and Growth Mechanisms", *Lecture Notes in Physics*, **677**, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [20] G. Socrates, "Infrared Characteristic Group Frequencies", John Wiley & Sons, England, 1994.
- [21] J. Yu, N. Grossiord, C.E. Koning, J. Loos, *Carbon*, **45**, 2007, 618.



شکل ۶: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه CNTsnc بعد از ایجاد گروه‌های عاملی.

۴- نتیجه‌گیری

ایجاد گروه‌های عاملی روی سطح نانولوله‌های کربنی با استفاده از عملیات اسیدی مختلف بررسی شد و توسط طیف سنجی رامان، طیف سنجی مادون قرمز و آنالیز توزین حرارتی تشخیص داده شد. نتایج به دست آمده از طیف سنجی رامان، سالم بودن ساختار نانولوله‌ها بعد از عملیات اسیدی را نشان داد. وجود گروه‌های عاملی روی سطح نانولوله‌ها توسط آنالیز توزین حرارتی تایید شد. همچنین وجود گروه‌های کربوکسیلیک (COOH-) و هیدروکسیل (OH-) توسط طیف سنجی مادون قرمز به اثبات رسید. همچنین با استفاده از تکنیک اسپکتروفتومتر (UV-Vis) بهترین محلول اسیدی و مقدار بهینه نانولوله‌های کربنی که به ترتیب محلول اسید نیتریک/اسید سولفوریک/اسید کلریدریک و ۰/۱ گرم در ۱۰۰ cc آب می‌باشد تعیین شد. تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی پس از ایجاد گروه‌های عاملی نشان داد که در اثر عملیات اسیدی ساختار نانولوله‌ها تغییر نکرده است. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از هر دو نوع محیط می‌تواند منجر به جذب مقدار مناسبی گروه‌های عاملی روی سطح نانولوله‌های کربن و ایجاد محیط دیسپرز مناسبی شود.