Archive of SID

ساخت نانو لوله های سیلیکاتی با استفاده از قالب نانو لوله های کربنی و مشخصه یابی آنها

رسول ملک فر[1]، محمد حسن رجبی[2]، محمد حسین مجلس آرا[3]

چکیده: نانو کامپوزیت نانو لوله های کربنی بس دیواره که توسط سیلیکات تحت پوشش قرار گرفته (Silica@MWCNT) به روش محلولی - ژله ای ساخته شده است. با استفاده از نانو کامپوزیت های مذکور و همچنین نانو لوله ها ی کربنی، به عنوان قالب، نانو لوله های سیلیکاتی (Silica-NTs) تولید گردید. نانو کامپوزیت ها و نانو لوله های ساخته شده مورد مشخصه یابی اپتیکی قرار گرفتند. طیف سنجی های پس پراکندگی میکرو رامان و UV/Vis/NIR و FTIR وجود ساختار نانولوله های کربنی و طیف سنجی های UV/Vis/NIR و FTIR وجود ترکیبات سیلیکاتی را در نانو کامپوزیت به خوبی نشان می دهد. همچنین اطلاعات استخراج شده از طیف سنجی های مذکور، وجود ترکیبات سیلیکاتی در نانو لوله ها را به طور واضح تایید می کند. عکس حاصل از SEM، به طور واضح اثبات می کند که نانو لوله های سیلیکاتی ساخته شده به صورت نانو لوله هستند.

واژه های کلیدی: روش محلولی – ژله ای، سیلیکات، نانو لوله های کربنی، Silica-NTs، قالب.

1- مقدمه

از آنجایی که نسبت طول به قطر نانو لوله های کربنی بسیار بالا است، خواص اپتیکی، الکتریکی، حرارتی و مکانیکی ناشی از آنها نقش مهمی را در زمینه های مختلف فناوری نانو ایفا می کند. یکی از راهکارهای استفاده از خواص نانو لوله های کربنی، ساخت کامپوزیت های مختلف با فلزات، پلیمرها و سرامیک ها است.

در هنگام قرارگرفتن نانو لوله های کربنی در درون ماتریس، مشکلاتی از قبیل پخش نایکنواخت نانو لوله های کربنی در سراسر کامپوزیت و چسبندگی ضعیف بین آنها وجود دارد، که راهکار این مشکلات را می توان با پوشش قرار دادن نانو لوله های کربنی حل کرد. با پوشش یکنواخت نانو لوله های کربنی، برهم کنش های نامطلوب بین نانو لوله ها رفع می شود و باعث بهبود پیوند دو رویه با ماتریس می شود.

اخیرا فناوری آمیختن مواد عایق با نانو لوله های کربنی پیشرفت و کاربردهای بسیار زیادی را در تولید ترانزیستورهای اثر میدانی، حسگرهای گازی، مدارات مولکولی، قطعات اپتوالکترونیکی و کلید ها و ... بوجود آورده است. در این خصوص نانو کامپوزیتی که با سیلیکات (عایق) و نانو لوله های کربنی ساخته شده است باعث افزایش در رسانندگی حرارتی، خواص اپتیک غیرخطی و سختی شده است. در نانو کامپوزیت تولید شده، سیلیکات در واقع یک عایق است و هنگامی که نانو لوله های کربنی را مورد پوشش قرار می دهد باعث

1) (دانشیار)، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، rasoul_malekfar@yahoo.com
2) دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک دانشکده علوم پایه و عضو باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد اسلامی- واحد تهران شمال mhr872010@yahoo.com
3) (دانشیار)، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت معلم، majlesara@gmail.com

www.SID.ir

Archive of SID

ایجاد ابر دی الکتریکی می گردد. فرآیند مذکور موجب می شود که ضریب دی الکتریک نانو کامپوزیت در فرکانس های پایین، خیلی بزرگ و اتلاف الکتریکی آن کم گردد.

روش هایی که برای پوشش نانو لوله های کربنی توسط سیلیکات به کار گرفته می شود عبارتند از: 1- نشست از فاز مایع، 2- نشست الکتریکی، 3- نشست بخار شیمیایی، 4- میسل معکوس، 5- روش محلولی- ژله ای (سل-ژل).

همچنین یکی از کاربردهای نانولوله های کربنی، ساختن قالبی برای نانو لوله ها و نانو میله ها در ذرات مختلف است. بدین منظور در این مقاله از قالب نانو لوله های کربنی برای ساخت Silica-NTs استفاده شده است.

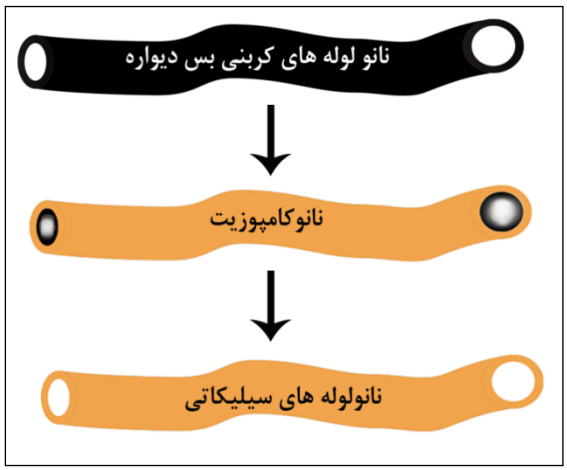
Silica-NTs آبدوست، سازگار با محیط زیست و فوتولومینسانس هستند، و در جداسازی های زیستی، کاتالیزورهای بیولوژیکی، حسگرهای بیولوژیکی، حامل های تحویل ژن یا دارو و قطعات نانویی اپتوالکترونیکی می توانند به کار گرفته شوند.

در اینجا با استفاده از روش محلولی- ژله ای، نانوکامپوزیتSilica@MWCNT تولید و در ادامه با بهره گیری از قالب نانو لوله های کربنی، Silica-NTs ساخته شد. با استفاده از ابزار **طیف** سنجی، نمونه‌های نانوکامپوزیت و نانو لوله های تولید شده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

2. بخش تجربی

فرآیند ساخت نانو کامپوزیت Silica@MWCNT و Silica-NTs به صورت شکل(1) می باشد.

10میلی گرم از نانو لوله های کربنی بس دیواره (این نانو لوله ها با روش نشست بخار شیمیایی ساخته شده و قبلا با اسیدهای نیتریک و سولفوریک خالص سازی شده است) را با 50 میلی لیتر اتانول و 1/6 میلی لیتر هیدروکسید آمونیوم در سامانه فراصوتی (آلتراسونیک) به مدت 30 دقیقه پخش کرده و سپس آن را به مدت 15 دقیقه هم می زنیم تا اینکه محلولی همگن و پایدار بدست آید.



شکل 1: فرآیند ساخت نانو کامپوزیت Silica@MWCNT و Silica-NTs

در ادامه 2/5 میلی لیتر tetraethoxysilane (با توجه به مقدار اتانول) به ترکیب اضافه کرده و به مدت 16 ساعت مخلوط می کنیم. تمامی واکنش های مذکور در دمای اتاق انجام می گیرد. به منظور جدا سازی کامل ذرات آزاد سیلیکات از ترکیب، مخلوط را در سانتریفیوژ قرار داده (با دور 3000) تا رسوب آن جدا گردد. رسوب حاصل را با آب به مدت 15 دقیقه توسط سامانه فراصوتی (آلتراسونیک) پخش نموده و این مرحله را برای حداقل 4 بار به طور مکرر تکرار می کنیم. در نهایت رسوب را از کاغذ صافی عبور داده و خشک می نماییم.

در این مرحله نانو کامپوزیت Silica@MWCNT حاصل گردید و در ادامه نمونه حاصل را در کوره با دمای 600 درجه سانتیگراد قرار داده تا اینکه کربن آن اکسید شود و نمونه تولید شده Silica-NTs حاصل می گردد. در ادامه آن با بهره گیری از ابزار طیف سنجی، نمونه های ساخته شده مورد ارزیابی و مشخصه یابی ساختاری قرار گرفت.

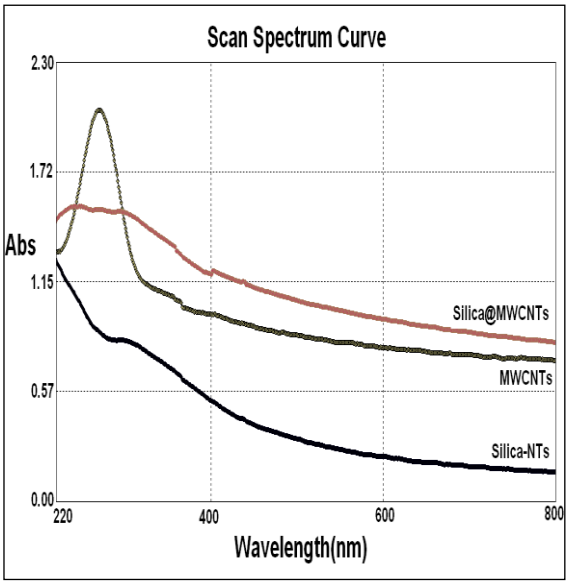
www.SID.ir

Archive of SID

3. بحث و بررسی

شکل(2) نمایش طیف سنجی جذبی UV/Vis/NIR را برای نانو لوله های کربنی بس دیواره، نانو کامپوزیت Silica@MWCNT و Silica-NTs نشان می دهد.

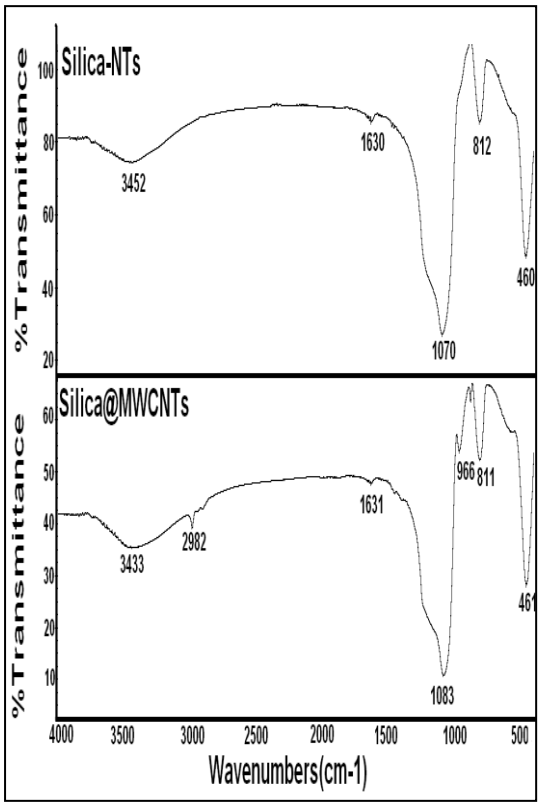
در نانوکامپوزیت Silica@MWCNT با توجه به اینکه عایق (سیلیکات)، نانو لوله های کربنی را تحت پوشش قرار داده است در بازه طیفی بین 250 الی 400 نانومتر جذب نسبتا ضعیف تری نسبت به نانو لوله های کربنی وجود دارد. با گذار از نواحی ماورای بنفش و مرئی و نزدیک شدن به ناحیه فروسرخ نزدیک در حوالی ناحیه 800 نانومتر جذب خیلی کمتر و در عین حال شفافیت نمونه بیشتر می شود. ضمنا Silica-NTs در محدوده ماورای بنفش، جذب خیلی ضعیفتری دارند که نشان می دهد، سیلیکات نسبت به نور ماورای بنفش، شفاف است.



شکل2: طیف سنجی UV/Vis/NIR برای نانو لوله های کربنی بس دیواره، نانو کامپوزیتSilica@MWCNT و Silica-NTs در ناحیه طیفی 220-800 nm

آنچه از نتایج بالا حاصل می شود این است که نانو لوله های کربنی توسط سیلیکات تحت پوشش قرار گرفته اند و همچنین شفاف بودن سیلیکات اثبات می شود.

طیف ضبط شده توسط طیف سنجی FTIR بر روی Silica-NTs و نانو کامپوزیت Silica@MWCNT در شکل (3) نشان داده شده است. در Silica-NTs یک نوار قوی در $1070\ cm^{-1}$ به دلیل کشش نامتقارن Si–O–Si به طور واضح دیده می شود. همچنین وجود دو برآمدگی در $812\ cm^{-1}$ و 460 که منسوب به ارتعاش متقارن Si–O–Si می باشد، ظاهر شده است. بعلاوه دو نوار در$3452\ cm^{-1}$ و1630 که منسوب به ارتعاش و پیوند OH است، مشاهده می شود.



شکل3: طیف سنجی FTIR از نانوکامپوزیت Silica@MWCNT و Silica-NTs در محدوه طیفی 400 -4000 cm^{-1}

در نانوکامپوزیت Silica@MWCNT، نوار قوی مربوط به کشش نامتقارن Si–O–Si در $1083\ cm^{-1}$ به طور واضح دیده می شود. دو پیک منسوب به ارتعاش متقارن Si–O–Si در$811\ cm^{-1}$ و 461 مشاهده می گردد و مد ارتعاش کششی C–H در ناحیه $2982\ cm^{-1}$ می توان دید. برآمدگی ظاهر شده در

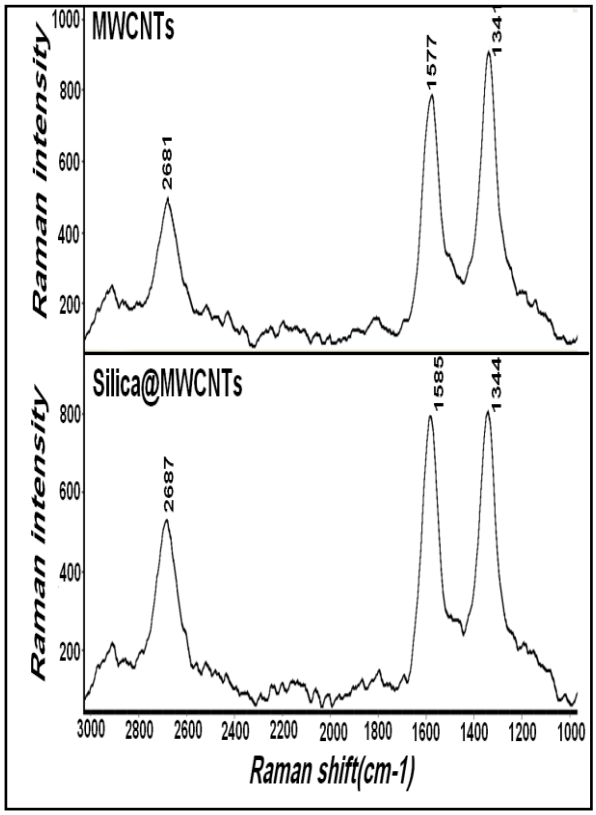
www.SID.ir

Archive of SID

cm^{-1} 966 مربوط به کشش Si–OH می باشد. همچنین مدهای ارتعاشی و پیوندی OH در ناحیه های $3433cm^{-1}$ و1631مشاهده می شود.

با توجه به طیف سنجی پس پراکندگی میکرو رامان صورت گرفته بر روی نمونه نانو کامپوزیتی که در شکل (4) نمونه ای از آن ارایه گردیده است، نانو کامپوزیت Silica@MWCNT دارای سه برآمدگی بسیار شاخص می باشد. برآمدگی cm^{-1} 1588 تحت عنوان مد مماسی خط Gنانو لوله های کربنی خوانده می شود. در حالی که برآمدگی ظاهر شده در cm^{-1} 1344 بنام مد فونونی

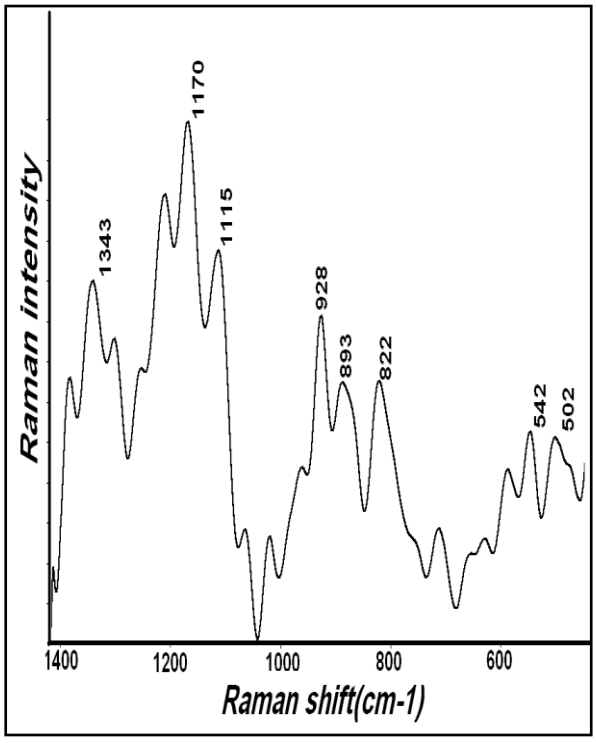
القاء کننده بی نظمی D است که این مد به دلیل اندازه محدود بلورها و نواقص است. ضمنا برآمدگی ظاهر شده درcm^{-1} 2687 بنام مد 'G (دو برابر مد D است) نانو لوله های کربنی خوانده می شود.



شکل4: طیف سنجی پس پراکندگی رامان برای نانو لوله های کربنی بس دیواره و نانوکامپوزیت Silica@MWCNT در ناحیه طیفی cm^{-1} 3000–500.

همچنین در شکل (4) دیده می شود که برآمدگی cm^{-1} 1344 از cm^{-1} 1588 بیشتر است که شایان این مطلب است که نانو لوله های کربنی بس دیواره، سهم کمی از گرافیت را دارند. با توجه به طیف های بررسی شده برای نانولوله های کربنی و نانو کامپوزیت Silica@MWCNT، مشاهده می شود که در خواص نانو لوله های کربنی موجود در نانو کامپوزیت هیچگونه تغییراتی مشاهده نشده است. همچنین اگر فرآیند هیدرولیز tetraethoxysilane به طور کامل صورت نگیرد برآمدگی هایی درمحدوده cm^{-1} 700- 400 ظاهر می شود.

شکل (5)، طیف سنجی پس پراکندگی میکرو رامان را برای سیلیکات نشان می دهد. در محدوده های cm^{-1} 800، 900 و 1170 پیک های قوی مشاهده گردید که قله cm^{-1} 1170 مربوط به مد ارتعاشی کششی Si– OSi در سیلیکات است و همچنین نانو لوله سیلیکاتی به صورت بی شکل تشکیل شده اند.

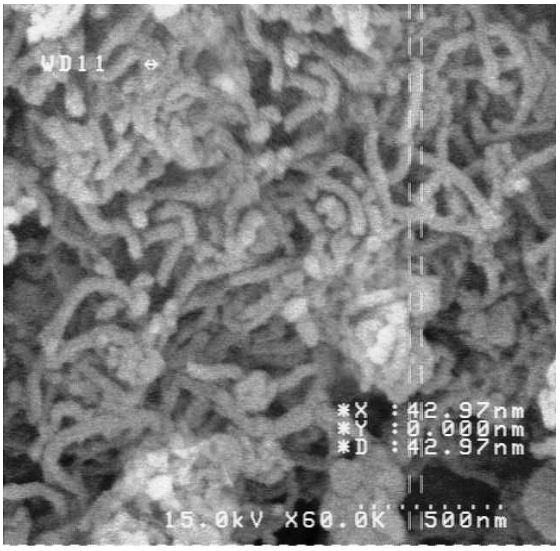


شکل5 : طیف سنجی میکرو رامان برای Silica-NTs درمحدوده طیفی cm^{-1} 1500 – 500

www.SID.ir

Archive of SID

شکل(6) عکس های تهیه شده از SEM را نشان می دهد. این عکس نانو لوله ای بودن، Silica-NTs را تایید می کند و ضمنا این نانو لوله ها قطری بین 40-50 nm و طولی در حد چند میکرومتر دارند.



شکل 6 : تصویر SEM حاصل از Silica-NTs

4. نتیجه گیری

نتایج حاصل شده از ساخت نانو کامپوزیت Silica@MWCNT و تجزیه و تحلیل های طیفی نشان می دهد که با توجه به طیف سنجی های UV/Vis/NIR، FT-IR سیلیکات به طور کامل نانو لوله های کربنی را تحت پوشش قرار داده است. طیف سنجی های پس پراکندگی میکرو رامان، UV/Vis/NIR و FT-IR حضور ساختار نانو لوله های کربنی را در نانو کامپوزیت به طور کامل تشریح می کند. با توجه به نتایج طیف سنجی های مذکور در نمونه Silica-NTs تولید شده، وجود ساختار سیلیکاتی در آن ها به خوبی محرز و بصورت بی شکل می باشد. همچنین عکس SEM حاصل شده از Silica-NTs، نانولوله ای بودن آن را تایید می کند.

مراجع

[1] Yang Y., et. al., *A facile method to fabricate silica-coated carbon nanotube and silica nanotubes from carbon nanotubes templates*, J. Mater. Sci. 44, 2009, pp. 4539–4545.

[2] Hongbing Z., et. al., *Characterization and nonlinear optical property of a multi-walled carbon nanotube/silica xerogel composite*, Chemical Physics Letters 411, 2005, pp. 373–377.

[3] Kim M., et. al., *Fabrication of silica nanotubes using silica coated multi-walled carbon nanotubes as the template*, Journal of Colloid and Interface Science 322, 2008, pp. 321–326.

[4] Marino I., et. al., *Micro-Raman monitoring of solvent-free TEOS hydrolysis*, Journal of Non-Crystalline Solids 351, 2005, pp. 495–498.

[5] Ramon Colorado Jr., Andrew R. B., *Silica-Coated Single-Walled Nanotubes: Nanostructure Formation*, Chemistry of material, Vol. 16, No 14 July 13, 2004.

[6] Yong Zhu et. al, A Simple Route to Coat Multiwalled Carbon Nanotubes with Silica, Chemistry Letters, Vol.36, No.9, 2007.

[7] Iari-Gabriel M., et al., *Micro-Raman monitoring of solvent-free TEOS hydrolysis*, Journal of Non-Crystalline Solids 351, 2005, pp. 495–498.

پیوست ها

در این طرح از Silica@MWCNT و Silica-NTs بترتیب به معنای نانو لوله های کزبنی بس دیواره که توسط سیلیکات تحت پوشش قرار گرفته اند و نانو لوله های سیلیکاتی استفاده گردید.

.

www.SID.ir