

تغییر مورفولوژی و بررسی ساختاری نانوساختارهای کربنی

احمد قضاآلو^{۱*} و مجتبی شریعتی نیاسر^۲

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

۲- آزمایشگاه پدیده های انتقال و فناوری نانو، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران

چکیده

ابتدا به تغییر مورفولوژی نانوساختارهای کربنی شامل فولرن، نانولوله های کربنی و گرافن پرداخته و سپس مطالعه ساختاری آنها مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد فرایند اکسیداسیون در نانوساختارهای کربنی تاثیر بسیار متنوعی در مقدار تخلخل و زبری سطح دارند و در ساختار گرافن با سطح متخلخل اثر گذاری کمتری از خود نشان می دهند. به عبارتی اثر فرایند اکسیداسیون بر قسمتی از سطوح نانوساختار بیشتر متمرکز می گردد که دارای سطحی صاف تر باشد. این موضوع در گرافن خالص بسیار محسوس تر است زیرا سطح صفحات آن دارای صافی کافی می باشد در نتیجه فرایند اکسیداسیون ۵/۲٪ زبری سطح و ۳۵/۲٪ تخلخل را افزایش می دهد. در حالیکه گرافن هامرز ۱۳/۱٪ زبری بیشتر نسبت به گرافن خالص دارد. با توجه به بررسی های بعمل آمده و نتایج AFM از نانوساختارهای کربنی نتیجه می شود که فرایند عاملدار کردن در کنار مورفولوژی اولیه نانوساختار می تواند موجب افزایش تخلخل و زبری سطح شود و مقدار این افزایش کاملاً تابع میزان صافی سطح نانوساختار اولیه و هندسه چند بعدی آن می باشد. همچنین فرایندهای عاملدار کردن بر کاهش شدت پدیده کلاسترینگ نانوذرات اثر مثبت دارند و کاهش اندازه ذرات نانوساختارها در کلاسترهای خود موجب افزایش تخلخل و زبری سطحی می شود. بنابراین فرایندهای عاملدار کردن می توانند مورفولوژی نانوذرات را به لحاظ ساختاری، خواص سطحی و هندسه شدت تغییر داده و بر اساس این تغییرات رفتار متفاوتی از آن نانوساختار ارائه دهند.

واژه های کلیدی: فولرن، نانولوله کربنی، گرافن، مورفولوژی، زبری سطح

ghozatlooa@ripi.ir : ایمیل نویسنده مسئول

۱- مقدمه

استفاده از روش های مختلف پایداری و آبدوست کردن نانوذرات موجب ایجاد خواص سطحی جدیدی می شود و به موجب آن رفتار فیزیکی نانوذرات تغییر می کند. همچنین نانوذرات یکسانی وجود دارند که با هندسه های مختلف تولید می شوند و بر اساس آن عملکرد و اثر متفاوتی را از خود بروز می دهند. با توجه به اینکه نانوساختارهای کربنی اغلب دارای خاصیت آبریزی هستند برای ایجاد پایداری آنها در آب دو روش آبدوست کردن توسط سورفکتنت و روش اصلاح خواص سطحی استفاده می شود. بدیهی است زمانیکه از سورفکتنت برای پایداری نانوساختاری در آب استفاده شود مورفولوژی آن نانوساختار تغییر نمی کند. ولی زمانیکه توسط فرایندهای مختلف فیزیکی و شیمیایی خاصیت آبدوستی در آن ایجاد می گردد مورفولوژی نانوساختار تغییر می کند که این تغییر در رفتار نانوساختار تاثیر مستقیم خواهد گذاشت. بنابراین سعی شده در این مقاله به نحوه بررسی تغییر مورفولوژی نانوساختارهای کربنی پرداخته شود و آنالیز های مختلفی که در این خصوص مورد استفاده قرار می گیرند شناسایی و به چگونگی تحلیل آنها مبادرت شود.

۲- اصلاح خواص سطحی نانوساختارهای کربنی

امروزه نانوساختارهای کربنی متفاوتی سنتز شده و در فرایندهای مختلف مورد استفاده قرار می گیرند که همگی از آلوتروپی های

بوده که برای این منظور می‌بایست نمونه‌ها در دمای 120°C و به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه در خلا حرارت داده شوند تا بخار آب، دی‌اکسید کربن و یا سایر مولکول‌هایی که ممکن است حجم حفره‌های ماده را اشغال کرده باشند، حذف گردند. سپس نمونه‌ها تا ۷۷ درجه کلوین سرد شده و در معرض مقدار مشخصی از گاز نیتروژن قرار می‌گیرد و فرصت برقراری تعادل ایجاد می‌شود. با توجه به فشار گاز به هنگام تعادل و با استفاده از رابطه گازها، مقدار گاز جذب شده محاسبه می‌شود.

تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) برای بررسی انواع سطوح و تعاملات بین ذرات کاربرد گسترده‌ای دارد [۳]. در این میکروسکوپ یک باریکه میکرونی با قطر ۱۰۰ به عنوان یک قلم بسیار تیز عمل کرده و با قرار گیری در فاصله نزدیک به سطح نمونه، تصویر آنرا ترسیم می‌کند. این میکروسکوپ بدلیل استفاده از نیروهای اتمی مانند نیروی واندروالس برای آنالیز سطح می‌تواند توپوگرافی سطح تصویر فاز، خواص مغناطیسی، دانه بندی و ضخامت تک لایه را مورد بررسی قرار دهد.

۴- تجزیه و تحلیل نتایج

پس از انجام فرایندهای اصلاح خواص سطحی نانوساختارهای فولرن، CNT و گرافن آزمون‌های مشخصه یابی و آنالیزهای مربوطه برای هر یک از آنها انجام و به بررسی وضعیت مورفولوژی آنها پرداخته شد.

۴-۱- طیف سنجی نانوساختارهای کربنی

شکل (۱-الف) طیف XRD نانولوله‌های کربنی چند دیواره را پس از فرایند اکسیداسیون در محیط اسیدی نشان می‌دهد. از آنجائیکه طیف XRD نانولوله‌های کربنی چند دیواره که توسط روش اسیدی اکسید شده اند دارای یک پیک بلند و نسبتاً باریک در ناحیه $2\theta/7$ درجه مربوط به دسته صفحات (۰۰۲) با فاصله 0.34 نانومتر به دلیل ساختار هگزاگونال و یک پیک کوتاه و پهن در ناحیه $2\theta/6$ درجه مربوط به دسته صفحات (۱۰۰) می‌باشد [۴] این پیک‌ها به خوبی مشهود است. گرافن در زاویه $2\theta/6$ درجه یک پیک کوتاه و پهن می‌دهد [۵]. اکسیدگرافن نیز در زاویه $2\theta/6$ درجه دارای یک پیک بلند و پهن است [۵]. پیک زاویه $2\theta/6$ درجه برای صفحات (۰۰۲) نماینده دسته صفحات با فاصله 0.34 نانومتر و پیک زاویه $2\theta/8$ درجه برای صفحات (۱۱۱) نماینده دسته صفحات با فاصله 0.749 نانومتر است. شکل (۱-ب) و شکل (۱-ج) به مقایسه طیف XRD گرافن و اکسیدگرافن می‌پردازد و ملاحظه می‌شود که در فرایند اکسیداسیون گرافن پیک شاخص گرافن در زاویه $2\theta/6$ درجه ضمن باریک‌تر شدن به زاویه‌های کوچک‌تر در محدوده ۱۱ درجه منتقل شده است و دارای کشیدگی بسیار زیادی است. بدین معنا که ساختار کریستالی گرافن کمی دچار بی‌نظمی شده است. بنابراین نتیجه می‌شود که طی فرایند اکسیداسیون ساختار کریستالی گرافن تغییر کرده و مورفولوژی جدیدی در آن ایجاد شده است.

در ساختار کربن‌های فولرن پیک‌های نواحی ۱۱ و ۱۸ و $2\theta/21$ درجه به عنوان پیک‌های شاخص می‌باشند. این پیک‌ها به ترتیب نماینده دسته صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) و (۲۲۰) می‌باشند [۶].

اولتراسونیک می‌کنیم. سپس آنرا به کمک آب مقطر چند بار شسته تا pH آن به حالت خنثی درآید و در آن در دمای 50°C درجه‌سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت خشک می‌کنیم. پودر نرم و سیاه رنگ بدست آمده اکسیداسیدی نانوساختار استفاده شده است.

برای پایداری فولرن از روش آسیاب گلوله‌ای استفاده می‌شود. برای اصلاح سطحی فولرن ابتدا ۱ گرم پودر فولرن در 500 cc ایزوپروپیل الکل ریخته و به مدت ۴ روز در دمای محیط در دستگاه اولتراسونیک حمامی قرار می‌گیرد. سپس مخلوط حاصل را با نسبت وزنی گلوله به نمونه ۱۰ به ۱ برای آسیاب موثر در آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای ریخته و با دور هم‌زدن 50 rpm طی مدت زمان ۷۲ ساعت آسیاب می‌گردد تا خوب در فاز مایع توزیع شود. سپس محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه توسط دستگاه اولتراسونیک قرار داده می‌شود. پس از آن پودر موجود در محلول به کمک سانتریفوژ دور بالا از ایزوپروپیل الکل جدا شده و با آب دی‌یونیزه شده شسته می‌شود و در آن در دمای 35°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت خشک می‌شود. پودر فولرن خشک شده در آب دارای پایداری مناسبی است.

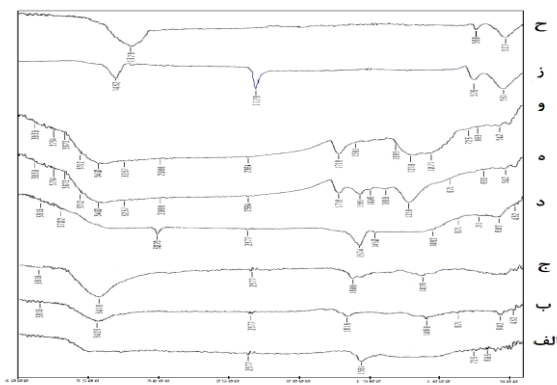
۳- آزمون مشخصه یابی و آنالیز سطحی

هر اتم می‌تواند نور تابیده شده را جذب و یا یک فوتون جدید ساطع کند که هر دو از لحاظ فرکانس و نور تابیده شده اول، فاصله و تاخیر مشخصی دارند. از روی میزان این تاخیر و اندازه پیک‌ها می‌توان اطلاعات لازم را از نوع اتم و پیوندهای آن بدست آورد و ساختمان مولکول را تعیین و بررسی کرد. این دو پدیده اساس شناسایی و اندازه‌گیری مواد به روش "طیف سنجی" می‌باشد.

طول موج‌های پرتو X با فواصل بین اتم‌ها در مواد بلوری برابر است، بنابراین مواد بلوری برای پرتو X می‌توانند نقش پراش را ایفا کنند. طرح پراش ایجاد شده توسط یک جسم بلوری برای شناسایی آن جسم به کار می‌رود. با استفاده از این روش می‌توان اطلاعاتی در خصوص بلورینگی ساختار و نوع ماده بدست آورد. همچنین با استفاده از پهنای پیک می‌توان اطلاعات مرتبط با اندازه کریستال‌ها را بدست آورد.

ترکیباتی که پیوندهای کوالانسی مختلفی دارند بر اساس پیوندشان فرکانس‌های متفاوتی از اشعه الکترومغناطیس را در ناحیه مادون قرمز جذب می‌کنند. از این رو انرژی جذب شده توسط گروه‌های عاملی خاص در طول موج مشخص به خود انجام شده و منجر به کاهش شدت عبور نور می‌شود و معمولاً به عنوان تابعی از عدد موجی رسم می‌شود. در نتیجه طیف FTIR اطلاعاتی را در مورد ساختمان شیمیایی یک مولکول و نوع گروه‌های عاملی آن در اختیار می‌گذارد.

سطح ویژه عبارت از مساحت کل جسم متخلخل تقسیم بر جرم جسم است. اساس کار اندازه‌گیری تخلخل و سطح ویژه بر پایه جذب سطحی ماده جذب شده می‌باشد و عمومی‌ترین آنها روش BET است که بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع انجام می‌شود [۲]. آماده‌سازی نمونه‌ها شامل خشک‌کردن و گاز زدایی



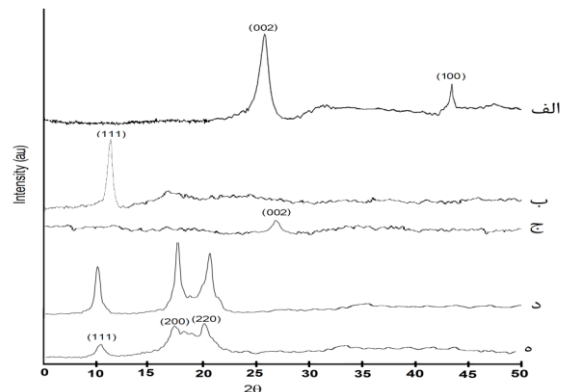
شکل ۲: مقایسه طیف FTIR

(الف) نانولوله کربنی خالص (ب) اکسید نانولوله کربنی تک دیواره
 (ج) اکسید نانولوله کربنی چند دیواره
 (د) گرافن خالص (ه) اکسیدگرافن (ج) گرافن هامرز
 (د) فولرن خالص (ه) فولرن اصلاح شده

همچنین کاهش شدت پیک ناحیه 1574 cm^{-1} مربوط به ساختار $(C=C)$ است و تغییر آن به سمت جلوتر و در ناحیه 1581 cm^{-1} نشان می‌دهد ساختار گرافن به سمت یک ساختار کربوکسیلایونی سوق یافته است و همچنین ساختار هگزاگونال گرافنی در طول فرایند اکسیداسیونی کمی دچار تخریب قرار گرفته است. این موضوع تطابق بسیار خوبی با نتایج دیگر دارد [۱۰].

اکسیدگرافن بدست آمده از روش هامرز شامل چهار نوع گروه عاملی است که دو گروه آن شامل گروه‌های اپوکسی ($=O$) و گروه‌های هیدروکسید (OH) بر روی صفحات گرافنی و در نقاطی که نقایص ساختاری ایجاد شده قرار دارند و دو گروه دیگر آن شامل گروه‌های عاملی آلدهیدی (COH) و گروه‌های عاملی اسیدی کربوکسیل ($COOH$) در لبه صفحات گرافنی قرار دارند. از طرفی در اصلاح شیمی سطح، گروه‌های عاملی کربوکسیل بیشتر مورد تغییر قرار می‌گیرند و سایر گروه‌های عاملی فوق تقریباً ثابت می‌باشند. بنابراین ساختار شیمیایی دو اکسیدگرافن هامرز و اکسیداسیدی گرافن CVD کاملاً با یکدیگر متفاوت است.

در شکل (۲-و) پیک ناحیه 1071 cm^{-1} مربوط به گروه‌های $(C-O)$ شامل گروه‌های اپوکسی و هیدروکسیل ساختار اکسیدی و پیک ضعیف ناحیه 1581 cm^{-1} و پیک ناحیه 1718 cm^{-1} مربوط به گروه‌های $(C-C)$ و $(C=O)$ است که جز ساختار اصلی و هگزاگونال گرافن محسوب می‌شود [۱۱] که در مجموع ساختار اکسیدگرافن را در گرافن هامرز تأیید می‌کنند. که با نتایج بدست آمده در تحقیقات دیگر یکسان می‌باشد [۱۰]. فولرن دارای چهار پیک مشخصه در ناحیه 1525 cm^{-1} و 1575 cm^{-1} و 1180 cm^{-1} و 1430 cm^{-1} می‌باشد [۱۲]. با ملاحظه شکل (۲-ز) وجود پیک در ناحیه 1531 cm^{-1} و 1576 cm^{-1} و 1178 cm^{-1} و 1432 cm^{-1} پیک‌های شاخص ساختار کروی فولرن را به خوبی نشان می‌دهد. بنابراین این طیف، ساختار فولرن را اثبات می‌کند. سپس با مقایسه آن با طیف (۲-ح) مشاهده می‌شود که پیک ناحیه 1531 cm^{-1} به سمت ناحیه 1527 cm^{-1} سوق یافته و کمی شدت آن کاهش یافته است. همچنین پیک ناحیه 1576 cm^{-1} به سمت ناحیه 1566 cm^{-1} سوق یافته و شدت آن نیز بسیار کاهش داشته است



شکل ۱: مقایسه طیف XRD

(الف) اکسید نانولوله کربنی (ب) اکسیدگرافن (ج) گرافن خالص
 (د) فولرن خالص (ه) فولرن اصلاح شده

شکل (۱-د) و (۱-ه) طیف XRD فولرن را با ساختار اصلاح شده آن مقایسه می‌کند و ملاحظه می‌شود که نانوساختار فولرن تهیه شده دارای پیک‌های شاخص فولرن با ساختار کروی می‌باشد. پس از اعمال فرایند اصلاح خواص سطحی، ساختار فولرن از نظر کریستالی کمی دچار تخریب شده است. نقایص ساختاری بر سطح فولرن در اثر فرایند آسیاب کردن بوجود آمده است.

در طیف سنجی FTIR ساختار نانولوله‌های کربنی دارای پیک شاخص ناحیه 1560 می‌باشد که مربوط به پیوند دو گانه کربن و نشان دهنده ساختار آروماتیکی آن است [۷]. در اکسیداسیدی نانولوله کربنی پیک‌های ناحیه 1340 cm^{-1} و 1620 cm^{-1} و 1071 به ترتیب مربوط به گروه‌های هیدروکسید اسیدی (OH) و پیوند دوگانه اکسیژن با کربن ($C=O$) و پیوند اکسیژن با کربن ($C-O$) است [۸]. همچنین پیک ناحیه 800 cm^{-1} مربوط به گروه‌های کششی ($C-O-C$) است. شکل (۲-ب) و (۲-ج) به مقایسه طیف FTIR نانولوله کربنی با اکسیداسیدی نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره می‌پردازد. ملاحظه می‌شود که ظهور پیک‌های ناحیه 1342 cm^{-1} و 1618 cm^{-1} و 1068 cm^{-1} که مربوط به گروه‌های کربوکسیل اسیدی که در طول فرایند اکسیداسیون اسیدی نانولوله‌های کربنی بوجود آمده است. این موضوع ساختار اکسیدی نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره را تأیید می‌کند. در فرایند تولید اکسیدگرافن به روش اسیدی تنها گروه‌های عاملی کربوکسیل معروف به گروه کربوکسیلات است که به لبه‌های گرافن پیوند می‌خورند. در طیف سنجی FTIR از اکسیداسیدی گرافن پیک‌های 1218 cm^{-1} و 1718 cm^{-1} و 1079 cm^{-1} و 1340 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند یگانه ($C-O$) و پیوند رزونانسی ($C-O$) و گروه‌های هیدروکسید اسیدی (OH) و پیک 1718 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی ($C=O$) به عنوان یک شاخص محسوب می‌شود که با حضور و ظهور آنها تشکیل گروه‌های کربوکسیلیک ($COOH$) تأیید می‌شود [۹]. با ملاحظه طیف شکل (۲-ه) ظهور پیک پهن در محدوده 1340 cm^{-1} نشان دهنده پیوند گروه‌های عاملی (OH) بر ساختار اکسیدگرافن است. همچنین ظهور پیک‌های 1218 cm^{-1} و 1718 cm^{-1} بیانگر تشکیل گروه‌های کربوکسیلیک بر ساختار گرافن می‌باشد که در طول فرایند اکسیداسیون اسیدی انجام شده است.

بعلاوه پیک ناحیه 1- cm^{-1} ۱۱۷۸ پس از اعمال اصلاح ساختاری بر روی فولرن از بین رفته است و پیک ناحیه 1- cm^{-1} ۱۴۳۲ به سمت ناحیه 1- cm^{-1} ۱۳۷۸ میل کرده است تغییر محل این پیک به سمت عقب‌تر نشان دهنده تخریب در ساختار فولرن می‌باشد زیرا محل پیک‌ها به سمت الگوی طیف FTIR فولرن با ساختار C70 می‌باشد. بنابراین فرایند آسیاب گلوله‌ای موجب ایجاد تخریب در سطح کروی فولرن شده است. این موضوع با مشاهده افزایش نوسانات در شکل (۲-ج) نیز قابل تأیید است. زیرا در ساختار فولرن C70 در طول موج‌های کوچک‌تر مقدار نوسانات طیف FTIR بیشتر می‌شود. همچنین عریض‌تر شدن پیک ناحیه ۱۳۷۸ نشان می‌دهد که ساختار فولرن دچار تخریب شده و بر سطح آن نقایص ساختاری بوجود آمده است. این پهن‌تر شدن استعداد سطح فولرن برای ایجاد پیوند با سایر ترکیبات را مستعدتر می‌کند زیرا این موضوع ناشی از افزایش تعداد سایت‌های فعال در سطح فولرن می‌باشد که به دلیل شکسته شدن برخی پیوندهای سطحی و ایجاد رادیکال‌های فعال بر سطح آن شده است. بدان معنا که تعداد الکترون‌های آزاد بر سطح فولرن بشدت افزایش یافته است و در نتیجه سایت‌های فعال برای برقراری پیوند با ترکیبات مناسب به خوبی وجود دارد. میزان تخلخل نانوساختارهای کربنی مورد استفاده اندازه گیری و نتایج آن در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱: مقدار BET نانوساختارهای کربنی مورد استفاده

ردیف	نانوذره	نام نمونه	BET (m^2/g)
۱	نانولوله کربنی تک دیواره عاملدار	f-SWNT	۸۹۵/۶
۲	نانولوله کربنی تک دیواره خالص	SWNT	۶۳۵/۲
۳	نانولوله کربنی چند دیواره عاملدار	f-MWNT	۶۸۸/۴
۴	نانولوله کربنی چند دیواره خالص	MWNT	۴۳۹/۷
۵	گرافن عاملدار	f-G-CVD	۳۰۵/۲
۶	گرافن خالص	G-CVD	۲۲۵/۷
۷	گرافن هامرز	GO-hummers	۳۴۰/۹
۸	فولرن عاملدار	f-C60	۱۹۳/۴
۹	فولرن خالص	C60	۲۳۸/۵

با توجه به جدول (۱) ملاحظه می‌شود که فرایند عاملدار کردن نانولوله‌های کربنی که در محیط اسیدی انجام می‌شود موجب افزایش سطح ویژه نانوذرات می‌شود. دلیل این موضوع عمدتاً به علت باز شدن دو سر ابتدایی و انتهایی نانولوله‌ها توسط اسید می‌باشد. در اینصورت فضای متخلخل بیشتری شامل سطح داخلی و سطح خارجی نانولوله‌های کربنی در دسترس قرار می‌گیرد و عملاً نانوساختار مورد نظر متخلخل‌تر می‌شود. با عاملدار کردن نانولوله‌های کربنی تک دیواره مقدار تخلخل ۴۱٪ افزایش می‌یابد و از مقدار $2/m^2g$ ۶۳۵/۲ به $2/m^2g$ ۸۹۵/۶ می‌رسد. این درحالی است که در نانولوله‌های کربنی چند دیواره فرایند عاملدار کردن موجب افزایش ۵۶/۵٪ در تخلخل می‌شود. بنابراین علاوه بر اینکه بطور کلی فرایند اکسیداسیون اسیدی موجب افزایش تخلخل در نانولوله‌های کربنی می‌شود این فرایند تأثیر تخریبی بیشتری بر نانولوله‌های چند دیواره دارد و مورفولوژی سطحی آنرا بیشتر تغییر می‌دهد از این رو است که میزان تخلخل در چند دیواره‌ها

کمتر از تک دیواره‌ها است [۱۳]. در نانوصفات گرافنی مشاهده شد که تأثیر فرایند اکسیداسیون در تخلخل کل مثبت بوده و موجب افزایش ۳۵/۲٪ شده است. اگر چه میزان تخلخل در نانوصفات خالص گرافنی بسیار کمتر از نانولوله‌ها است ولی این نانوساختارها در مقابل محیط‌های اسیدی مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهند و در نتیجه کمتر دچار تخریب قرار می‌گیرند. یکی از مهمترین دلایل این موضوع تسهیل فرایند شبکه‌ای شدن نانولوله‌های کربنی نسبت به نانوصفات گرافنی است. بدین ترتیب که با شبکه‌ای شدن نانولوله‌های کربنی گاهاً فضاهای بین شبکه‌ای از مقدار حفره‌های مزو کوچکتر شده و عملاً نوعی تخلخل کاذب را ایجاد می‌کنند و باعث افزایش مقدار تخلخل گزارش شده می‌شوند. وجود چنین تخلخلی بطور کلی می‌تواند مفید واقع شود. نکته قابل توجه نتایج عکس فرایند عاملدار کردن در نانوساختارهای فولرینی است بدین ترتیب که با عاملدار کردن فولرن مقدار تخلخل به میزان ۱۸/۹٪ کاهش نشان می‌دهد. با توجه به اینکه فرایند عاملدار کردن فولرن در برخی موارد موجب عدم دسترسی به حفره‌های درونی آن می‌شود این موضوع کاهش نسبی تخلخل را در ساختار آن به دنبال خواهد داشت. بر اساس اعداد جدول (۱) اینطور نتیجه می‌شود که فرایند عاملدار کردن نانوساختارهای کربنی موجب تغییر در مقدار تخلخل شده و در نتیجه خواص سطحی این نانوساختارها را دچار تغییر می‌کند و بنابراین موجب تغییر در مورفولوژی آنها می‌شود. ولی نوع و میزان تأثیر این فرایندها علاوه بر اینکه تابع مستقیمی از نوع فرایند است بشدت تابع شکل هندسی اولیه این نانوساختارها نیز می‌باشد. بطوریکه در نانولوله‌های کربنی اثر مثبت با بیشترین تأثیر را می‌گذارد و بر فولرن کروی اثر منفی با کمترین تأثیر را دارد. همچنین نتیجه می‌شود که فرایندهای عاملدار کردن موجب تغییر در مورفولوژی نانوساختارها نیز می‌شود [۱۳].

در این تحقیق از میکروسکوپ AFM تحت اتمسفر هوا و در مد Tapping برای بررسی زبری سطح نانوساختارهای کربنی استفاده شد. مشاهده شد که زبری سطح نانولوله‌های کربنی خالص تک دیواره خالص و عاملدار شده در یک سطح ۱۰ در ۱۰ میکرومتر مربع به ترتیب حدود ۷/۸ و ۹/۳ نانومتر می‌باشد. زبری سطح نانولوله‌های کربنی عاملدار شده بستگی شدیدی به نوع و مقدار گروه‌های عاملی موجود بر سطح آنها دارد که در فرایند اکسیداسیون اسیدی به ضخامت ایجاد شده توسط گروه‌های اسیدی بر روی سطح نانولوله بستگی پیدا می‌کند بنابراین فرایند عاملدار کردن موجب افزایش زبری نسبی در سطح نانولوله‌های کربنی تک دیواره شده است. این نتایج تطابق خوبی با نتایج حاصل از آنالیز BET دارد زیرا مقدار BET در اثر فرایند عاملدار کردن نانولوله‌های کربنی تک دیواره حدود ۴۱٪ افزایش داشته است که گویای افزایش تخلخل و در نتیجه زبری سطح می‌باشد زیرا زبری سطحی ۶/۹٪ افزایش نشان می‌دهد.

زبری سطح نانولوله‌های کربنی در حالت خالص ۶/۶ نانومتر و در حالت عاملدار شده در محیط اسیدی ۷/۶ نانومتر محاسبه شده است. این اعداد با نتایج حاصل از آنالیز BET تطابق خوبی دارد بطوریکه فرایند عاملدار کردن نانولوله‌های کربنی چند دیواره

فرایند عاملدار کردن سطحی فولرن مقدار تخلخل را کاهش ولی زبری سطح را افزایش می‌دهد. به نظر می‌رسد افزایش کاذب زبری سطح فولرن که ناشی از کاهش اندازه کلاسترهای فولرني است مورفولوژی در دسترس این نانوساختار را به سمت يك ساختار نامنظم‌تر سوق دهد.

۵- نتیجه‌گیری

اثر فرایند عاملدار کردن بر خواص سطحی نانوذرات تابع نوع نانوذره و هندسه آن می‌باشد. اگرچه فولرن، CNT و گرافن نانوساختار کربنی دارند ولی هندسه صفر، يك و دو بعدی آنها و همچنین تعداد لایه‌ها بر میزان اثر پذیری خواص سطحی از فرایند عاملدار کردن موثر است. بدین ترتیب که کاهش تعداد لایه‌های ساختارهای يك بعدی رفتار آنها را به سمت ساختارهای دو بعدی سوق می‌دهد. در ساختارهای دوبعدی افزایش ترک‌های ساختاری و همچنین چین و چروک‌های سطحی موجب افزایش زبری سطح گرافن و ناهمسانی در ساختار آن شده و خواص انتقال الکترونی را در سطح آن دچار اختلال می‌کند.

فرایند عاملدار کردن در شرایط یکسان در يك ساختار با تخلخل بالا تاثیر کمتری را بر افزایش زبری سطح داشته است. فرایندهای عاملدار کردن الزاماً موجب افزایش چشمگیر زبری سطح نمی‌شوند و میزان تاثیر گذاري آنها به میزان تخلخل اولیه و خواص سطحی نانوذرات بستگی دارد. اگر سطحی از نانوذره دارای یکنواختی زیاد و تخلخل کم باشد استعداد آن سطح در افزایش تخلخل و زبری بیشتر از سطحی است که خود از تخلخل کافي برخوردار است. مورفولوژی گرافن نانومتخلخل خالص مسطح‌تر از گرافن نانومتخلخل عاملدار شده است که عمدتاً به دلیل عدم حضور نقایص ساختاری ناشی از فرایند عاملدار شدن می‌باشد. فرایند عاملدار کردن باعث افزایش یکنواختی ذرات فولرن شده است که ناشی از کوچک شدن کلاسترهای فولرن است. اگرچه فرایند عاملدار کردن فولرن باعث کاهش تخلخل آن شده است ولی مقدار زبری سطح را افزایش داده است.

۶- منابع

- [1] Y. Chiang, W. H. Lin, Y. C. Chang, The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation, Applied Surface Science, (2011), 2572401.
- [2] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Physical Chemistry Division: Commission on Colloid and Surface Chemistry, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units Appendix II Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part II: Heterogeneous Catalysis, Pure and Applied Chemistry, 46, (1976), pp.71-90.
- [3] Kuhlmeier, D., Rodda, E., Kolarik, L.O., Furlong, D.N., Bilitewski, U., Application of atomic force microscopy and grating coupler for the characterization of biosensor surfaces Biosensors and Bioelectronics, 18, (2003), pp.925-936.
- [4] Van der Lee MK, Van Dillen AJ, Bitter JH, De Jong KP. Deposition Precipitation for the Preparation of Carbon

موجب افزایش ۵۶/۵٪ تخلخل شده است که به دنبال آن زبری سطح نیز ۱۵/۱٪ بیشتر شده است. بنابراین عاملدار کردن موجب افزایش زبری سطح شده و زبری سطح ناشی از افزایش تخلخل می‌باشد. بنابراین وجود يك رابطه مستقیم بین زبری سطح و تخلخل در نانولوله‌ها و به دنبال آن ساختارهای يك بعدی وجود دارد. اگرچه این رابطه بصورت خطی نمی‌باشد بلکه بصورت نمایی با افزایش تخلخل، زبری سطح با شدت کمتری افزایش می‌دهد. زیرا با توجه به نسبت خطی تخلخل در نانولوله‌های کربنی انتظار می‌رود میزان زبری سطح حدود ۵۶/۵٪ افزایش داشته باشد در حالیکه این مقدار تنها ۱۵/۱٪ می‌باشد.

مقدار زبری سطح گرافن خالص ۳/۴ نانومتر است [۱۴]. زبری موجود در سطح گرافن باعث تغییر در خواص نوری گرافن می‌شود. متوسط زبری سطح گرافن خالص ۳/۸ نانومتر و برای گرافن عاملدار شده ۴ نانومتر بدست آمده است. بنابراین فرایند عاملدار کردن ۵/۲٪ زبری سطحی گرافن را افزایش داده است در حالیکه این فرایند در شرایط مشابه زبری نسبی نانولوله کربنی تك دیواره را ۶/۹٪ و نانولوله کربنی چند دیواره را ۱۵/۱٪ افزایش داده است. اگرچه ساختار گرافن خالص ذاتاً دارای چین و چروک‌های ناهمسانی است که ناشی از فرایند خنک کردن گرافن پس از اتمام مرحله رشد نانوصفحات گرافنی در فرایند CVD می‌باشد ولی فرایند عاملدار کردن بر شدت و میزان این ناهمسانی افزوده است.

مقدار زبری نسبی گرافن هامرز ۴/۳ نانومتر محاسبه شد. بنابراین با توجه به اینکه گرافن هامرز خود نوعی اکسید گرافن محسوب می‌شود مقدار زبری نسبی آن با اکسیدگرافن حاصل از فرایند عاملدار کردن حدود ۰/۳ واحد متفاوت است بطوریکه ساختار گرافن هامرز دارای سطحی زبرتر می‌باشد. وجود ناخالصی‌های مختلف در ساختار گرافیت مثل H, N, CO₂, SiO₂, CH₄, Al₂O₃ موجب می‌شود اکسیدگرافن بدست آمده توسط روش هامرز ساختاری ناخالص‌تر داشته باشد و در نتیجه زبری سطح آن افزایش یابد. تمایل ساختاری گرافن نانومتخلخل عاملدار شده به زبری بیشتر در سطح و همچنین خشن‌تر شدن سطح آن به خوبی قابل استنتاج می‌باشد. بطوریکه زبری سطح گرافن خالص ۴/۲ نانومتر و گرافن عاملدار شده ۴/۴ نانومتر محاسبه شد. فرایند عاملدار کردن گرافن نانومتخلخل موجب افزایش زبری نسبی تا ۴/۷٪ شده است. این میزان نسبت به سایر نانوساختارهای اخیر کمترین مقدار می‌باشد.

زبری سطح فولرن خالص ۳/۱ نانومتر و زبری سطح فولرن اصلاح شده ۳/۶ نانومتر محاسبه شده است. این موضوع با نتایج آنالیز BET فولرن تطابق ندارد. قبل و بعد از فرایند اصلاح سطحی افزایش یکنواختی در ساختار فولرن اصلاح شده مشهود است که ناشی از کاهش متوسط مسیر آزاد پویش بین ذرات فولرن می‌باشد [۱۵]. بنابراین فضای خالی بین ذرات کاهش یافته است این کاهش فضای خالی بین کره‌های فولرني موجب افزایش تخلخل کاذب در شبکه فولرن می‌شود که توسط نتایج BET قابل محاسبه نمی‌باشد ولی در زبری سطح فولرن اثر مثبت گذاشته و توسط پروب میکروسکپ AFM شناخته می‌شود. از این رو ملاحظه می‌شود که

- Nanofiber Supported Nickel Catalysts, J. Am. Chem. Soc, 127, (2005), pp.13573-13582.
- [5] Park O., Jeevananda T., Kim N.H., Kim S., and Hee L.J., Effects of surface modification on the dispersion and electrical conductivity of carbon nanotube/polyaniline composites, Scripta Materialia, 60, 7, (2009), pp. 551-554.
- [6] Marappan Sathish, and Kun'ichi Miyazawa, Synthesis and Characterization of Fullerene Nanowhiskers by Liquid-Liquid Interfacial Precipitation: Influence of C60 Solubility, Molecules, 17, (2012), pp.3858-3865
- [7] Sara Safari Kish, Alimorad Rashidi, Hamid Reza Aghabozorg, LeilaMoradi, Increasing the octane number of gasoline using functionalized carbon nanotubes, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 3472-3477.
- [8] C. Hontoria-Lucas, A.J. López-Peinado, J. López-González, D. de,M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martín-Aranda, Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides, Phys. Chem. Charact, Carbon, 33, (1995), pp.1585-1592.
- [9] Li C.C., Lin J.L., Huang S.J., Lee J.T., and Chen C.H., A new and acid exclusive method for dispersing carbon multi walled nanotubes in aqueous suspensions, Colloids Surf. A: Physicochem, Eng. Aspects, 297, (2007), pp.275-281.
- [10] Tessy T.B. and Ramaprabhu S., Investigation of thermal and electrical conductivity of graphene based nanofluids, applied physics 108, 124308, (2010), pp.1-8.
- [11] Masoumeh Akhfash, John A. Boxall, Zachary M. Aman, Michael L. Johns & Eric F. May, " Hydrate formation and particle distributions in gas-water systems", Chemical Engineering Science, 104, (2013), pp.177-188.
- [12] Susana Iglesias-Groth, Franco Cataldo and Arturo Manchado, Infrared spectroscopy and integrated molar absorptivity of C60 and C70 fullerenes at extreme temperatures, Mon. Not R., Astron. Soc, (2011), pp.1-10.
- [13] Chuen-Chang Lin and Chung-Lun Kuo, Effects of Carbon Nanotubes Acid Treated or Annealed and Manganese Nitrate Thermally Decomposed on Capacitive Characteristics of Electrochemical Capacitors, Nanomaterials, (2013), pp.1-8.
- [14] Jae Young Kim, Ji-Wook Jang, Duck Hyun Youn, Jae Yul Kim, Eun Sun Kim and Jae Sung Lee, Graphene-carbon nanotube composite as an effective conducting scaffold to enhance the photoelectrochemical water oxidation activity of a hematite film, RSC Adv., 2, (2012), pp.9415-9422.
- [15] G. K. Wertheim, D. E. Buchanan, E. E. Chaban, and J. E. Rowe, Surface effects in photoemission from alkali-fullerides, Solid. State Communications, 83, 785 (1992).