

ساخت نانونوارهای گرافنی از نانولوله‌های کربنی و بکارگیری آنها در ادوات نانومتری

سمیه محمدی*

دانشکده علوم مهندسی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران

چکیده

مواد بر پایه کربن sp^2 شامل نانولوله کربنی، گرافن و نانونوار گرافنی به دلیل خصوصیات منحصر به فرد توجه محققان را در زمینه‌های مختلف به خود جلب کرده‌اند. در این میان نانونوارهای گرافنی به دلیل پهنای کم و دارا بودن شکاف انرژی برای استفاده به عنوان کانال ترانزیستورها مناسب هستند. همچنین در صورت دارا بودن نقص در لبه‌ها در می‌توانند در انواع حسگرهای شیمیایی و الکتروشیمیایی و ادوات ذخیره انرژی مورد استفاده قرار بگیرند. از سال ۲۰۰۹ تا کنون روش‌های متنوعی برای ایجاد این نانونوارها ارائه شده است. یکی از پربازده‌ترین و مقرون به صرفه‌ترین این روش‌ها، برش نانولوله‌های کربنی و تبدیل آنها به نانونوار است. در این مقاله، یک جمع بندی جامع از روش‌های ارائه شده برای این تبدیل ارائه می‌شود و در ادامه به برخی از کاربردهای این ساختارها در ایجاد ادوات نانومتری اشاره می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: نانولوله کربنی، نانونوار گرافنی، برش طولی، پلاسما، ترانزیستور، حسگر، ادوات ذخیره انرژی.

ایمیل نویسنده مسئول: so.mohammadi@ut.ac.ir

۱-مقدمه

اولین گزارشات از تولید نانونوارهای گرافنی از سال ۲۰۰۸ آغاز شد [۱]. نانونوارهای گرافنی در واقع، نوارهای باریکی از گرافن هستند که در جهت خاصی برش خورده‌اند. این نانونوارها، علاوه بر خصوصیات ذاتی گرافن، دارای خصوصیات منحصر به فرد دیگری نیز هستند. در نانونوارهای با عرض کم، آثار محدودیت کوانتومی ظاهر می‌شود و این ساختارها به صورت سیم‌های شبه یک بعدی عمل می‌کنند. محاسبات تئوری پیش‌بینی می‌کنند نانونوارهای با عرض زیر ۱۰ nm دارای شکاف انرژی هستند و مقدار این شکاف انرژی با عرض نانونوار رابطه معکوس دارد به گونه‌ای که با افزایش عرض نانونوار، شکاف انرژی کاهش می‌یابد و برای نانونوارهای با عرض بیش از ۱۵ nm، شکاف انرژی تقریباً صفر می‌شود [۲۳]. وجود شکاف انرژی، استفاده از نانونوارها را به عنوان کانال ترانزیستورها مطلوب می‌سازد. از جمله خصوصیات دیگر نانونوارها، وجود لبه‌های باز است. این لبه‌ها یکی از منابع نقص در ساختار هستند که برای استفاده در منابع ذخیره انرژی و انواع حسگرهای شیمیایی و الکتروشیمیایی و زیستی به عنوان جذب کننده یون‌ها و تعامل با مولکول‌ها می‌توانند مناسب باشند [۴۵].

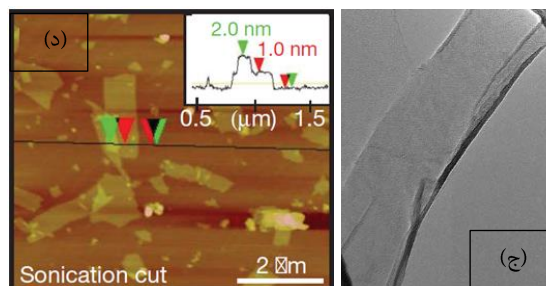
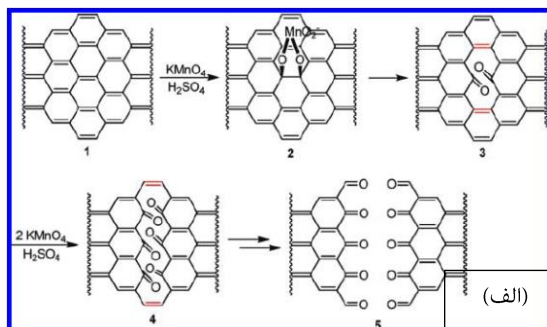
بدست آوردن نانونوارهای گرافنی از روش‌های مختلفی امکان‌پذیر است. مهم‌ترین این روش‌ها عبارتند از نقش نگاری^۱ نانومتری گرافن و زدایش یا برش طولی نانولوله کربنی و جداکردن دیواره‌های آن. در روش اول ابتدا باید به ساخت گرافن پرداخت

که خود با چالش‌های بسیاری روبروست. همچنین، نقش نگاری نانومتری فرایندی وقت‌گیر است و احتیاج به تجهیزات گران‌قیمت دارد. روش دوم ساده‌تر و ارزان‌تر است و قابلیت تولید نانونوارها را در مقیاس بالا فراهم می‌سازد. در این روش مشخصات نانولوله مورد استفاده به خصوص قطر و کیفیت آن در ضخامت، عرض و کیفیت نانونوارهای بدست آمده موثر است [۷ و ۱۹]. نانولوله‌های کربنی، صفحات گرد شده گرافنی هستند و مانند گرافن می‌توانند تک دیواره^۲ یا چند دیواره^۳ باشند و معمولاً دارای قطری بین ۷/۰ تا بیش از ۱۰۰ nm هستند. با زدایش یا برش طولی این نانولوله‌ها می‌توان نانونوارهایی با عرض و ضخامت‌های مختلف بدست آورد. به دلیل توانایی در تولید آسان و وسیع نانولوله‌های کربنی با ابعاد دلخواه، تنها با یافتن روشی برای تبدیل این نانولوله‌ها به نانونوار می‌توان به تولید نانونوارها در مقیاس وسیع و با ابعاد دلخواه دست یافت که این خود یکی از مزایای این روش است.

در این مقاله، ابتدا روش‌هایی را که تا کنون برای بدست آوردن نانونوارهای گرافنی از نانولوله‌های کربنی ارائه شده به تفصیل و به صورت طبقه‌بندی شده مورد بررسی قرار می‌دهیم و در ادامه به برخی کاربردهای نانونوارهای گرافنی به خصوص نانونوارهای بدست آمده با استفاده از نانولوله‌های کربنی در ساخت ادوات نانومتری از جمله ترانزیستورها و ادوات ذخیره انرژی خواهیم پرداخت.

^۲ Single wall
^۳ Multi wall

^۱ Lithography



شکل ۱. (الف) طرحواره‌ای از مراحل شکسته شدن پیوندهای کربن-کربن و تشکیل پیوندهای اکسیژن-کربن و در نهایت پاره شدن نانولوله در محلول KMnO_4 و H_2SO_4 (ب) طرحواره‌ای از نحوه باز شدن تدریجی نانولوله در جهت طولی در محلول ذکر شده در قسمت (الف)، (ج) تصاویر TEM و (د) تصاویر AFM از نانولوله‌های بدست آمده [۶].

۲-۱-۲ ایجاد نقص اولیه در نانولوله توسط اسید هیدروکلریک

این روش برای تبدیل نانولوله‌های تک دیواره به نانولوله‌های تک لایه معرفی شده است. نانولوله‌های بدست آمده با این روش عموماً نیمه‌هادی هستند. نانولوله‌های تک دیواره در دمای حدود 100°C در اسید هیدروکلریک (HCl) غلیظ هم زده می‌شوند تا نانوذرات کاتالیزوری آهن (Fe) که برای رشد آنها مورد استفاده قرار گرفته‌اند از بین بروند. با این کار جلوی تجزیه نانولوله‌ها توسط نانوذرات آهن گرفته می‌شود. همچنین، HCl سبب ایجاد نقص در ساختار نانولوله می‌شود که دلیل اصلی شروع فرآیند برش

۲- ساخت نانولوله گرافنی با استفاده از نانولوله‌های کربنی در سال‌های اخیر (از سال ۲۰۰۸ میلادی)، استفاده از نانولوله‌های کربنی به عنوان راه حل جدیدی برای بدست آوردن نانولوله‌های گرافنی ارائه شده است. روش‌هایی ارائه شده بیشتر بر اساس زدایش و جدا کردن دیواره‌های نانولوله و پاره کردن آنها در جهت طولی است. این روش‌ها به دو گونه تر (در محیط محلول) و خشک انجام می‌شوند که در ادامه به آنها اشاره می‌شود.

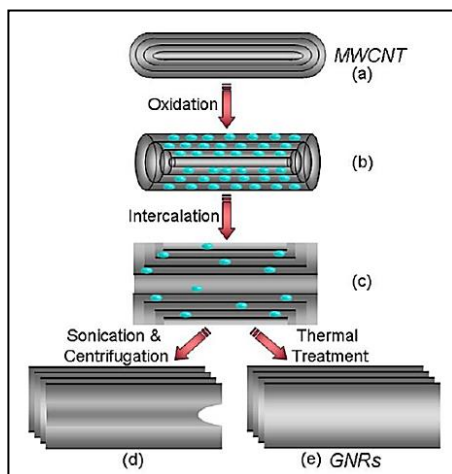
۲-۱ تبدیل نانولوله کربنی به نانولوله گرافنی در محیط محلول

این روش معمولاً بر پایه استفاده از محلول‌های اسیدی استوار است. بدین صورت که با قرار گرفتن نانولوله‌های کربنی در محیط اسیدی پیوندهای کربن-کربن توسط مداخله یون‌های موجود در محلول گسسته شده نانولوله‌ها دچار پارگی و برش می‌شوند.

۲-۱-۲ تبدیل نانولوله کربنی تک دیواره به نانولوله گرافنی تک لایه

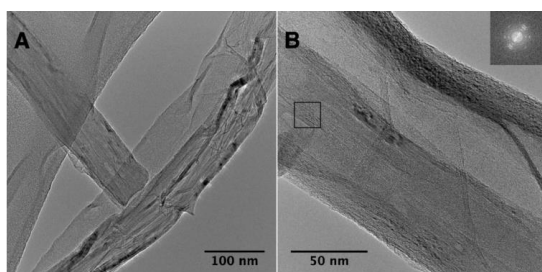
برخی از محققین برای ایجاد نانولوله‌های گرافنی از ابتدا از نانولوله‌های کربنی تک دیواره استفاده کردند تا بدون نگرانی در مورد جدایش دیواره‌ها تنها با انجام عملیات برش بر روی آنها به نانولوله‌ای گرافنی تک لایه دست یابند. در ادامه، روش‌هایی که تا کنون در این زمینه معرفی شده‌اند توضیح داده می‌شوند.

۲-۱-۱-۲ استفاده از محلول اسید سولفوریک و پرمنگنات پتاسیم اولین و پرکاربردترین روش باز کردن نانولوله‌های کربنی به روش تر، استفاده از محلول اسید سولفوریک (H_2SO_4) و پرمنگنات پتاسیم (KMnO_4) است [۶۸ و ۹۹]. قرار گرفتن نانولوله‌های کربنی در این محلول در دمای اتاق به مدت چند ساعت، منجر به پاره شدن نانولوله‌ها در جهت طولی یا عرضی می‌شود. جهت پارگی، بستگی به نقطه اولیه پارگی و جهت کایرالیته نانولوله دارد. فرآیند باز شدن نانولوله، در شکل ۱- (الف) نشان داده شده است. محلول اسید سولفوریک و پرمنگنات پتاسیم دارای یون‌های آزاد اکسیژن است. این یون‌ها به تدریج سبب شکسته شدن پیوند کربن-کربن شده خود با کربن پیوند تشکیل می‌دهند. با توجه به مکان تشکیل اولین پیوندهای اکسیژن-کربن، و همچنین ساختار نانولوله، ادامه واکنش در جهت خاصی ادامه می‌یابد و در صورت مناسب بودن شرایط، منجر به باز شدن طولی نانولوله می‌شود. در شکل ۱- (ب)، طرحواره‌ای از نحوه باز شدن تدریجی نانولوله در جهت طولی نشان داده شده است. نانولوله‌های بدست آمده با این روش، در واقع از جنس اکسید گرافن هستند که با انجام عملیات حرارتی تبدیل به گرافن می‌شوند [۶]. تصاویر TEM و AFM نانولوله‌های بدست آمده به ترتیب در شکل‌های ۱- (ج) و (د) نشان داده شده است.



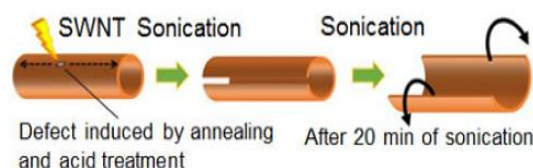
شکل ۳. طرحواره‌ای از مراحل تولید نانونوارهای گرافنی با استفاده از نانولوله کربنی چند دیواره در محلول HNO_3 و H_2SO_4 . تشکیل پیوندهای COOH و CO سبب فاصله گرفتن دیواره‌ها از یکدیگر می‌شوند و با ایجاد لرزش دیواره‌ها کاملاً از هم جدا می‌گردند [۱۲].

۲-۲-۱-۲ جدایش دیواره‌های نانولوله کربنی توسط یون‌های لیتیم در روش قبلی، ابتدا دیواره‌های نانولوله با قرار گرفتن در محلول HNO_3 و H_2SO_4 از هم فاصله گرفتند و سپس طی عملیات سونیکیت دیواره‌ها کاملاً از هم جدا شدند. اگر یون‌های لیتیم نیز به محلول فوق اضافه شوند، علاوه بر این که دیواره‌ها بیشتر و سریعتر از هم فاصله می‌گیرند برای جدایش کامل آنها نیز دیگر نیازی به عملیات سونیکیت نیست. این پدیده به دلیل کوچک بودن یون‌های لیتیم و قابلیت نفوذ و قرارگیری آنها بین صفحات گرافنی نانولوله اتفاق می‌افتد. در شکل ۴، تصاویر TEM از نانولوله‌های تبدیل شده به نانونوار با این روش نشان داده شده است. نانولوله‌های مذکور، ابتدا در محلول HNO_3 و H_2SO_4 دچار برش می‌شوند؛ سپس در THF^7 معلق شده در نهایت با اضافه کردن محلول NH_3 و فلز لیتیم تبدیل به نانونوارهای گرافنی جدا از هم می‌گردند [۱۴].



شکل ۴. تصاویر TEM از نانولوله‌های چند دیواره با دیواره‌های جدایش یافته توسط یون‌های لیتیم [۱۴].

نانولوله در طول عملیات سونیکیت (اعمال لرزش ماورا صوت) است. در ادامه، نانولوله‌ها همراه با ماده پلیمری به نام PMPV^۴ در دی‌کلرومتان^۵ (DCE) حل شده و تحت عملیات سونیکیت قوی قرار می‌گیرند که باعث برش نانولوله‌ها از محل نقص اولیه و تبدیل آنها به نانونوار می‌شود. در این فرآیند، مدت زمان لازم برای تبدیل نانولوله به نانونوار به قطر اولیه نانولوله ارتباط دارد [۱۰]. در شکل ۲، طرحواره‌ای از نحوه برش طولی یک نانولوله تک دیواره به روش ذکر شده نشان داده شده است.



شکل ۲. طرحواره‌ای از نحوه برش طولی نانولوله کربنی تک دیواره با استفاده از HCl . نقص اولیه توسط یک عملیات حرارتی اولیه در محلول اسید هیدروکلریک انجام می‌شود. در ادامه با اعمال یک عملیات سونیکیت نانولوله‌ها از محل نقص دچار برش می‌شوند [۱۰].

۲-۱-۲ تبدیل نانولوله کربنی چند دیواره به نانونوارهای گرافنی تک لایه

علاوه بر برش نانولوله‌های کربنی تک دیواره که در قسمت‌های قبل توضیح داده شد، برای افزایش درصد نانونوارهای ایجاد شده می‌توان از برش نانولوله‌های کربنی چند دیواره نیز برای دستیابی به نانونوارهای گرافنی استفاده کرد. در این صورت، علاوه بر برش نانولوله‌ها می‌بایست عملیاتی به منظور جداسازی صفحات از یکدیگر نیز انجام داد.

۱-۲-۱-۲ ایجاد جدایش بین دیواره‌های نانولوله توسط اسید سولفوریک و اسید نیتریک

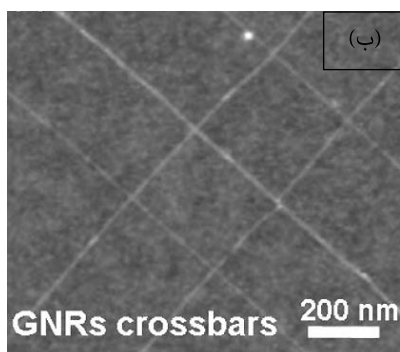
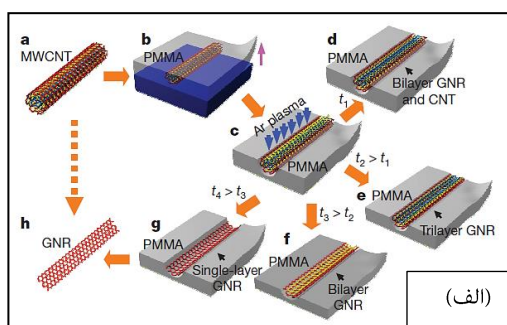
برخی از محققین از محلول HNO_3 و H_2SO_4 برای اکسید کردن کربن‌های موجود در ساختار نانولوله چند دیواره استفاده کرده‌اند [۱۱ و ۱۲]. با قرار دادن نانولوله‌های چند دیواره در این محلول، به دلیل تشکیل پیوندهای COOH و CO ، دیواره‌ها از یکدیگر فاصله می‌گیرند. می‌توان با ایجاد لرزش با استفاده از دستگاه سونیکیت، دیواره‌ها را کاملاً از هم جدا کرد (شکل ۳). در اینجا نیز، دیواره‌های جدا شده، نانونوارهایی از جنس اکسید گرافن هستند که می‌توان با اعمال یک عملیات حرارتی و انجام فرآیند کاهش^۶، آنها را تبدیل به نانونوارهای گرافنی کرد. برای ایجاد فاصله بین دیواره‌ها می‌توان از نفوذ مواد دیگر با ذرات بسیار ریز مانند لیتیم یا پتاسیم نیز بین دیواره‌های نانولوله استفاده کرد که در ادامه توضیح داده می‌شود [۱۴ و ۱۳].

^۴ poly[(m-phenylene- vinylene)-co-(2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene)]

^۵ dichloromethane

^۶ Reduction

متاکریلات^۸ (PMMA) و زدایش سطح آن با استفاده از پلاسمای آرگون [۱۵]. همانطور که در شکل ۶- (الف) نشان داده شده است، با زدایش تدریجی پلیمر، سطوح بالایی نانولوله‌ها نیز در معرض پلاسمای قرار گرفته به تدریج زدایش می‌شوند. به این ترتیب، بدون آسیب دیدن دیواره‌ها، نانولوله‌ها از بالا به پایین زدایش شده در نهایت به صورت نانونوارهای تک لایه یا چند لایه در کف باقی می‌مانند. با کنترل زمان زدایش می‌توان نانونوارهایی با ضخامت‌های مورد نظر بدست آورد. از آنجا که باز کردن نانولوله‌ها در این روش در محیط خشک انجام می‌شود، قابلیت قرار دادن نانونوارها در محل‌های دلخواه وجود دارد. در شکل ۶- (ب)، تصویر AFM از نانونوارهای متقاطع بدست آمده با این روش نشان داده شده است [۱۶]. پلیمر لایه نشانی شده در این روش نهایتاً با استفاده از بخار استون برداشته می‌شود [۱۵].



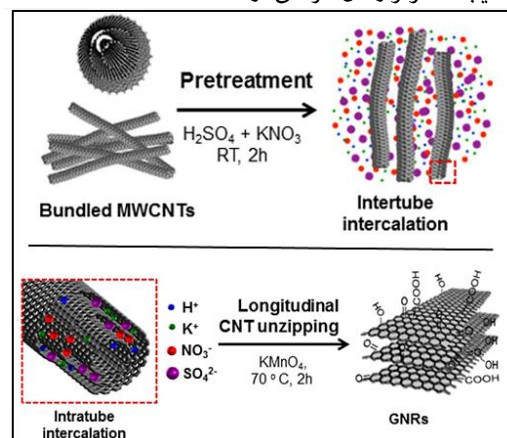
شکل ۶: (الف) طرحواره‌ای از نحوه زدایش خشک نانولوله کربنی دفن شده در PMMA، (ب) تصویر AFM از نانونوارهای متقاطع بدست آمده با استفاده از روش تشریح شده در قسمت (الف) [۱۶ و ۱۵].

۲-۲-۲-۲ محافظت دیواره‌ها با پلاسمای گاز SF₆ و زدایش با پلاسمای گاز هیدروژن به صورت متناوب

در روش دیگری، به منظور جلوگیری از زدایش دیواره‌های کناری با اعمال پلاسمای ترکیبی O₂، H₂ و SF₆ لایه‌ای محافظ بر روی دیواره‌ها تشکیل می‌گردد. اساس این روش بر پایه فلورینه کردن دیواره‌های نانولوله با استفاده از پلاسمای گاز SF₆ است. با اعمال پلاسمای گاز SF₆ یون‌های فلوئور موجود در پلاسمای با اتم‌های کربن ترکیب شده پیوندهای C-F تشکیل دهند. با تشکیل

۲-۲-۱-۲ جدایش دیواره‌های نانولوله کربنی توسط اسید سولفوریک و نیترات پتاسیم

مشابه لیتیوم، پتاسیم نیز به عنوان یک ماده خنثی قابلیت قرار گیری بین دیواره‌های نانولوله کربنی را دارد. با قرار دادن نانولوله در محیطی متشکل از اسید سولفوریک و نیترات پتاسیم که از لحاظ شیمیایی یک ماده خنثی است، یون‌های پتاسیم (K⁺)، نیترات (NH₃⁺) و سولفید (SO₄²⁻) سبب فاصله گرفتن دیواره‌های هر نانولوله و جدایش نانولوله‌ها از هم می‌شوند. در مرحله بعد پرمنگنات پتاسیم (KMnO₄) اضافه می‌شود که طبق مکانیسمی که در بخش ۱-۱-۲ توضیح داده شد طی یک فرآیند اکسیداسیون سبب برش نانولوله‌ها می‌شود. لازم به ذکر است غلظت اسید سولفوریک مورد استفاده در این روش، یک دهم غلظت مورد استفاده در بخش ۱-۱-۲ است و بنابراین از لحاظ صنعتی فرآیند مقبولتری به شمار می‌آید [۱۳]. در شکل ۵، طرحواره‌ای از روند جدایش نانولوله‌ها کربنی از هم و فاصله گرفتن دیواره‌های هر نانولوله با مداخله یون‌های ذکر شده و در نهایت ایجاد نانونوارهای گرافنی ارائه شده است.



شکل ۵، طرحواره‌ای از روند جدایش نانولوله‌های کربنی از هم و فاصله گرفتن دیواره‌های هر نانولوله با مداخله یون‌های پتاسیم (K⁺)، نیترات (NH₃) و سولفید (SO₄²⁻) و در نهایت ایجاد نانونوارهای گرافنی با اضافه شدن پرمنگنات پتاسیم [۱۳].

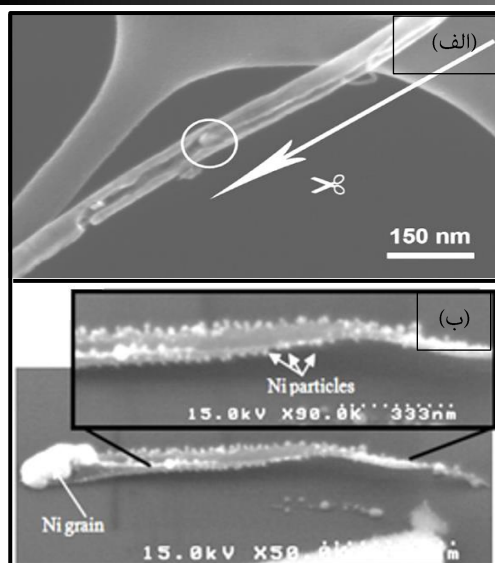
۲-۲-۲-۲ تبدیل نانولوله به نانونوار با استفاده از فرآیند خشک

در فرآیندهای خشک (غیر محلولی)، می‌توان پس از قرار دادن نانولوله‌ها بر روی بستر مناسب، با اعمال پلاسمای و یا لایه نشانی کاتالیزور اقدام به زدایش و برش طولی آنها کرد. مزیت این روش نسبت به روش قبل، قابلیت قرار دادن نانولوله‌ها در محل‌های دلخواه و سپس تبدیل آنها به نانونوار است که برای کاربردهای الکترونیکی و نوری مناسبتر از روش محلول است.

۲-۲-۱-۲ دفن کردن نانولوله‌ها در پلیمر و اعمال پلاسمای گاز آرگون

اولین روش خشک گزارش شده برای بدست آوردن نانونوارهای گرافنی از نانولوله‌های کربنی عبارت است از دفن کردن نانولوله‌های کربنی چند دیواره در پلیمری از جنس پلی متیل

⁸ poly(methyl methacrylate)



شکل ۸. تصاویری از نانولوله‌های برش خورده توسط کاتالیزور نیکل، (الف) روش لایه نشانی نانوذرات نیکل و اعمال حرارت، (ب) روش پلاسما و استفاده از نانوذرات نیکل به دام افتاده در ساختار.

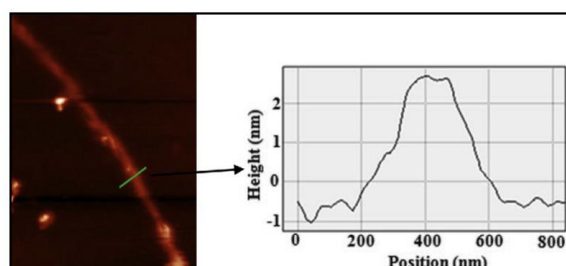
۳ کاربرد نانونوارهای گرافنی

نانونوارهای گرافنی، علاوه بر خصوصیات ذاتی گرافن، دارای خصوصیات منحصر به فرد دیگری نیز هستند. همانطور که پیشتر اشاره شد، از جمله این خصوصیات دارا بودن شکاف انرژی و لبه‌های باز است [۲۹]. وجود شکاف انرژی، استفاده از نانونوارها را به عنوان کانال ترانزیستورها مطلوب می‌سازد و لبه‌های باز منابع ایجاد نقص در ساختار هستند که برای استفاده در منابع ذخیره انرژی به عنوان جذب کننده یون‌ها می‌توانند مناسب باشند [۴۵]. از جمله کاربردهای دیگر نانونوارها می‌توان به کاربردهای حسگری شیمیایی، بیولوژی و الکتروشیمیایی، هادی‌های شفاف و غیره اشاره کرد.

۱-۳ کاربرد به عنوان کانال ترانزیستور اثر میدان

در گرافن، به دلیل ساختار یکنای پهنه‌های انرژی هر دو نوع حامل الکترون و حفره در هدایت نقش دارند که اثر آنها می‌تواند با میدان الکتریکی گیت تنظیم شود [۲۱]. ادوات ترانزیستوری میدانی بر پایه گرافن با استفاده از گیت پستی^۹ توسط بسیاری از گروه‌ها مورد بررسی قرار گرفته است [۲۳ و ۲۲]. مطالعات تجربی نشان می‌دهند قابلیت تحرک حامل‌ها در گرافن ۱۰ برابر بیش از سیلیکن است. تا کنون، ترانزیستورهای اثر میدانی گرافنی با فرکانس قطع ۱۰۰ GHz گزارش شده‌اند [۲۳]. به دلیل محدود بودن هدایت کمینه گرافن در ولتاژ گیت صفر تا کنون نسبت I_{on}/I_{off} نسبتا کمی (حدود ۱۰۰) گزارش شده است [۲۱]. روش‌های مختلفی برای کنترل شکاف انرژی گرافن و افزایش نسبت I_{on}/I_{off} برای ترانزیستورهای گرافنی پیشنهاد شده است. از جمله این روش‌ها، محدود کردن عرض گرافن یا به عبارت دیگر استفاده از

پیوندهای C-F در واقع، لایه نازک شبه تفلون بر روی سطح نانولوله تشکیل می‌گردد که به سادگی با پلاسما هیدروژن زدایش می‌شود. از آنجا که نانولوله‌های افقی بر روی بستر سیلیکونی قرار دارند و پلاسما SF_6 سبب خوردگی سیلیکن می‌شود، اعمال این پلاسما سبب ایجاد پستی و بلندی بر روی بستر و به هم ریختگی نانولوله‌ها می‌گردد که برای رفع این مشکل از پلاسما ترکیبی O_2 ، H_2 و SF_6 می‌شود [۱۸ و ۱۷]. پس از محافظت دیواره‌ها، نانولوله‌ها در معرض پلاسما گاز هیدروژن قرار می‌گیرند که این کار سبب زدایش نانولوله‌ها از بالا و به تدریج تبدیل آنها به نانونوار گرافنی می‌شود. این فرآیند به صورت متناوب تا دستیابی به نانونوارهایی با ضخامت مورد نظر ادامه پیدا می‌کند [۱۸]. با این روش، نانونوارهای گرافنی با ضخامت تا ۳ نانومتر قابل دسترسی هستند (شکل ۷).



شکل ۷: تصویر AFM از یک نانونوار گرافنی بدست آمده با روش خشک متناوب با ضخامت حدود ۳ نانومتر [۱۸].

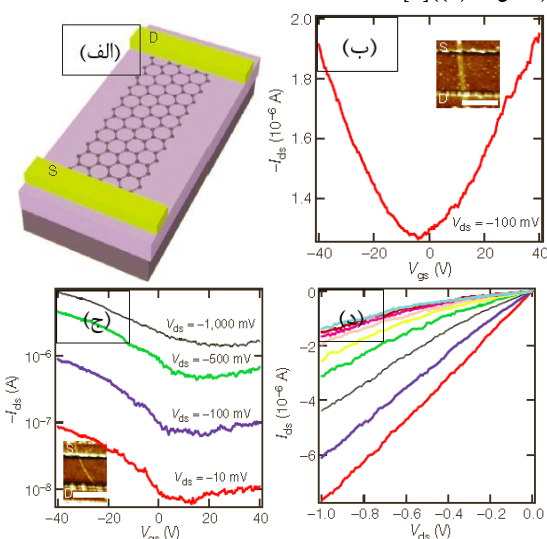
۲-۲ برش نانولوله‌های کربنی با استفاده از لایه نشانی فلزات واسطه

در این روش، ابتدا فلزات کاتالیزوری نظیر Ni یا Co بر روی نانولوله‌ها لایه نشانی شده و نانولوله‌ها تحت عملیات حرارتی در دمای حدود $500^\circ C$ قرار می‌گیرند. عملیات حرارتی سبب دانه‌بندی ذرات فلز و ایجاد نانودانه‌های کاتالیزوری می‌شود. با قرار دادن نانولوله‌ها در دمای $850^\circ C$ در حضور گازهای هیدروژن و آرگون، دانه‌های نانومتری کاتالیزوری حرکت کرده سبب ایجاد برش در نانولوله‌ها و تولید نانونوارهای گرافنی می‌شوند [۱۹]. در روشی مشابه، به جای لایه نشانی فلز کاتالیزوری، از نانوذرات کاتالیزور به دام افتاده در ساختار نانولوله‌های چند دیواره حین فرآیند رشد برای برش نانولوله‌ها استفاده شده است. در این روش، با اعمال پلاسما DC هیدروژن در دمای $600^\circ C$ ، نانوذرات کاتالیزوری نیکل که حین فرآیند رشد بین دیواره‌های نانولوله و در محل نقص‌های شبکه به دام افتاده‌اند، به سمت سطح بیرونی نانولوله حرکت می‌کنند. این نانوذرات در طول مسیر خود سبب از هم گسستگی پیوند های کربن-کربن شده باعث زدایش سطح بالایی نانولوله و تبدیل آن به نانونوار می‌شوند. نانوذرات نیکل در انتها به صورت مجتمع شده در لبه‌های نانونوارهای ایجاد شده قرار می‌گیرند [۲۰]. تصاویری از نانولوله‌ای برش خورده به این دو روش به ترتیب در شکل ۸- (الف) و (ب) نشان داده شده‌اند.

^۹ Back gate

باشد، به خازن حاصل، خازن دولایه الکترواستاتیکی (EDLC)^{۱۰} گفته می‌شود [۲۵]. نرخ بالای شارژ و دشارژ به همراه چگالی انرژی ذخیره شده بالا ناشی از واکنش‌های فارادی^{۱۱} (خاصیت شبه خازنی)^{۱۲} برای این وسیله الکتریکی جذابیت قابل توجهی ایجاد کرده است [۲۶]. ذخیره بار در خازن‌های دولایه الکتریکی با تجمع بار الکتریکی بر روی سطح الکترودها امکان‌پذیر است؛ در نتیجه مواد با نسبت سطح به حجم بالا مانند گرافن گزینه‌های مناسبی برای استفاده به عنوان الکترودها هستند. در سال‌های اخیر، به دلیل دارا بودن خصوصیتی که پیش‌تر ذکر شد، تلاش‌های چشم‌گیری در استفاده از نانولوله‌های گرافنی به عنوان الکترودها انجام شده‌است. هرچند، نانولوله‌های گرافنی نیز مانند گرافن دارای مشکل تجمع و روی هم قرارگیری در اثر نیروهای واندروالسی هستند. مشکل دیگر این دو ساختار قابلیت اندک ترشدگی با محلول الکترولیت است. برای رفع مشکل عدم ترشدگی اصطلاحاً سطح گرافن با استفاده از گروه‌های آب‌گریز مانند هیدروکسیل (OH) و کربوکسیل (COOH) فعال سازی می‌شود و یا از حلال‌های قطبی به عنوان الکترولیت استفاده می‌گردد. مشکل اصلی در ساخت الکترودهای از جنس گرافن روی هم قرارگیری صفحات گرافن است چراکه باعث عدم تماس بسیاری از صفحات با الکترولیت و به عبارت دیگر کاهش سطح موثر الکترودها می‌شود بنابراین، چالش اساسی در ساخت الکترودهای از جنس گرافن، جدایش صفحات گرافن از یکدیگر است [۲۷]. نانولوله‌های گرافنی بدست آمده از برش نانولوله‌های کربنی معمولاً چسبندگی کمتری نسبت به یکدیگر دارند و جدایش صفحات در آنها به مراتب ساده‌تر است. دلیل اصلی کم بودن چسبندگی، به وجود آمدن نقص در ساختار نانولوله‌ها و به خصوص در لبه‌های باز آنهاست. تا کنون گزارشات متعددی در خصوص استفاده از این ساختارها در الکترودها ابرخازن‌ها ارائه شده است. برای مثال، ساهو^{۱۳} و همکارانش، نانولوله‌های کربنی را با استفاده از روش اکسیداسیون که در بخش (۱-۱-۲) اشاره شد تبدیل به نانولوله‌های کربن کردند که در نتیجه فرآیند اکسیداسیون و زدایش اتم‌های کربن، به نانولوله‌های حفره دار دست یافتند (شکل ۱۰). وجود حفره‌ها علاوه بر این که سبب افزایش دسترسی الکترولیت به نانولوله‌ها می‌شود بلکه باعث جدایش صفحات گرافنی از هم به دلیل پیش‌آمدگی و اعوجاج لبه‌ها در محل نقص‌ها می‌شود. چگالی انرژی ذخیره شده در این ساختار تا ۱۸۱/۵ Wh/kg افزایش داده شده‌است که در مقایسه با مقادیر گزارش شده برای ابرخازن‌های بر پایه گرافن به میزان قابل توجهی بالاست [۲۸].

نانولوله‌های گرافنی است. در شکل ۹-الف)، طرحواره‌ای از یک نانولوله‌گرافنی که به عنوان کانال ترانزیستور استفاده شده ارائه شده است. این نانولوله که با استفاده از برش طولی نانولوله کربنی چند دیواره بدست آمده است پاسخ مناسبی از لحاظ عملکرد به عنوان کانال ترانزیستور اثر میدان ارائه می‌دهد. مشخصه جریان درین-سورس (I_{ds}) نسبت به ولتاژ گیت (V_g) برای دو نانولوله به عرض ۱۶ nm و ۷ nm به ترتیب در شکل ۹-ب) و ۹-ج) نشان داده شده است که وابستگی جریان درین-سورس را نسبت به ولتاژ گیت نشان می‌دهد. با توجه به نمودار I_{ds} بر حسب V_{ds} به ازای ولتاژهای گیت مختلف برای نانولوله با عرض ۷ nm، نسبت I_{on}/I_{off} را برای این ساختار حدود ۱۰ است (شکل ۹-د) [۴].



شکل ۹. طرحواره یک ترانزیستور اثر میدان که کانال آن از نانولوله گرافنی تشکیل شده است. (ب) مشخصه I_{ds} بر حسب V_{gs} به ازای $V_{ds}=100\text{mV}$ برای نانولوله به عرض ۱۶nm، (ج) مشخصه I_{ds} بر حسب V_{gs} به ازای V_{ds} های مختلف برای نانولوله به عرض ۷nm، (د) مشخصه I_{ds} بر حسب V_{ds} به ازای V_{gs} های مختلف برای نانولوله به عرض ۷nm.

۳-۲ کاربرد در ادوات ذخیره انرژی

صفحات دوبعدی متشکل از اتم‌های کربن با ساختار شش وجهی به دلیل خصوصیات الکتریکی منحصر به فرد، سطح موثر بزرگ و پایداری مکانیکی و حرارتی، گزینه بسیار مناسبی برای استفاده به عنوان الکترودها در ادوات ذخیره انرژی مانند باتری‌های لیتیومی قابل شارژ و ابرخازن‌ها هستند. در این میان، نانولوله‌های گرافنی به دلیل دارا بودن لبه‌های باز و داشتن نقص در لبه‌ها توانایی بالاتری در جذب یون‌ها داشته و در نتیجه قابلیت بیشتری در زمینه ذخیره بار و انرژی الکتریکی دارند.

۳-۲-۳ کاربرد نانولوله‌های گرافنی در ابرخازن‌ها

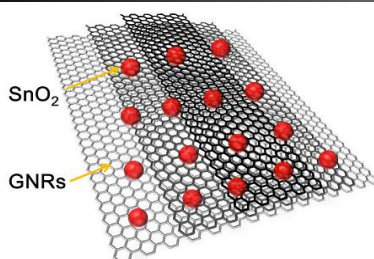
امروزه، تقاضا برای ابرخازن‌ها به عنوان سلول ذخیره انرژی عمدتاً برای کاربرد در وسایل الکترونیکی قابل حمل، وسایل نقلیه الکتریکی و غیره در حال افزایش است [۲۴]. سرعت فوق‌العاده سریع شارژ بار الکتریکی یکی از ویژگی‌های ارزشمند ابرخازن است که با تجمع سریع بار در فصل مشترک الکترودها و الکترولیت انجام می‌شود. اگر فرآیند تجمع بار به صورت الکترواستاتیکی

¹⁰ Electric double layer capacitor

¹¹ Faradic reactions

¹² Pseudo capacitor

¹³ Sahu



شکل ۱۱: طرحواره‌ای از ساختار ترکیبی نانونوار گرافنی و نانوذرات اکسید قلع قابل استفاده در باتری‌های قابل شارژ یون لیتیم. نانونوارها علاوه بر این که به عنوان نگهدارنده و جداکننده نانوذرات قلع عمل می‌کنند بلکه مسیر مناسبی برای انتقال یون‌های لیتیم به آنها نیز هستند [۳۰].

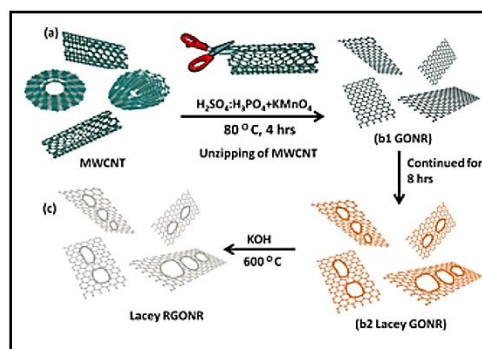
۳-۳ کاربرد حسگری

مطالعات تئوری و عملی نشان داده‌اند به دلیل تغییر هدایت بر اثر جذب سطحی و سطح موثر بزرگ، گرافن یک کاندیدای مناسب برای تشخیص بسیاری از مولکول‌ها از جمله مولکول‌های گازی و بیولوژیکی است [۳۱ و ۳۲]. انتقال بار بین مولکول‌های جذب شده و گرافن مسئول پاسخ شیمیایی است. با جذب یک مولکول بر روی سطح گرافن، در محل جذب، یک انتقال بار از گرافن به مولکول یا بر عکس اتفاق می‌افتد. این انتقال سبب تغییر سطح فرمی، چگالی حامل‌ها و در نتیجه تغییر هدایت گرافن می‌شود. برای مثال NH_3 و CO به عنوان دهنده و H_2O و NO_2 به عنوان گیرنده الکترون عمل می‌کنند. حسگرهای بر پایه گرافن قابلیت حس ۱ ppm از گاز را دارند [۳۳].

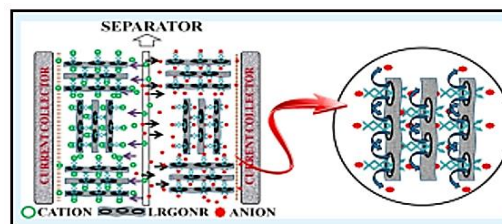
به طور خاص، نانونوارهای گرافنی بدست آمده از نانولوله‌های کربنی برش خورده گزینه بسیار مناسبی برای بکارگیری در حسگرهای الکتروشیمیایی هستند. تا کنون، حسگرهای الکتروشیمیایی بسیاری برپایه نانونوارهای گرافنی برای تشخیص اسید آسکوربیک (ascorbic acid)، اسید اوریک (Acid uric)، آمینواسید (Amino Acid)، گلوکوز (glucose)، DNA و غیره گزارش شده است. در بسیاری از حسگرهای الکتروشیمیایی، به منظور بهبود عملکرد حسگری نانونوارهای گرافنی بر روی الکترودهایی که غالباً از جنس کربن شیشه‌ای هستند قرار داده می‌شوند. [۳۴].

۴. نتیجه گیری

نانونوارهای گرافنی یکی از مواد نوظهور برپایه کربنی هستند. از این نانونوارها به عنوان نانوساختارهای دوبعدی یاد می‌شود که با توجه به ابعاد (طول، عرض و ضخامت) و همچنین مشخصات لبه‌ها (نوع و میزان نقص‌های موجود در لبه‌های باز) می‌توانند کاربردهای ترانزیستوری، حسگری و ذخیره یونی در ادوات انرژی داشته باشند. چالش اصلی در مورد این نانوساختارها روش‌های سنتز آنها با مشخصات دلخواه است. یکی از روش‌های پربازده و مقرون به صرفه استفاده از نانولوله‌های کربنی به عنوان ماده اولیه و برش آنهاست. در این مقاله سعی شد روش‌های موجود برای تبدیل نانولوله‌های کربنی به نانونوارهای گرافنی مورد بررسی



(الف)



(ب)

شکل ۱۰. (الف) طرحواره‌ای از فرآیند اکسیداسیون و برش نانولوله‌های کربنی و تبدیل آنها به نانونوار و در ادامه ایجاد حفره در ساختار نانونوارها، (ب) طرحواره‌ای از ابرخازن ایجاد شده با استفاده از نانونوارهای حفره‌دار.

به طور کلی، نانونوارهای گرافنی که از نانولوله‌های کربنی برش خورده با روش اکسایش و کاهش بدست می‌آیند، از لحاظ ذخیره انرژی عملکرد بسیار بهتری نسبت به نانولوله‌های اولیه دارند. از علل اصلی این افزایش یکی به جا ماندن گونه‌های حاوی اکسیژن بر روی سطح و لبه‌های نانونوارها و در نتیجه افزایش خاصیت شبه خازنی و دیگری جدایش لایه‌ها و صفحات گرافنی از هم در طول فرآیند اکسایش و کاهش و در نتیجه افزایش سطح موثر است. [۲۹]

۳-۲ کاربرد نانونوارهای گرافنی در باتری‌های قابل شارژ

در دنیای امروز که وسایل الکترونیکی و الکتریکی قابل حمل به صورت روز افزون مورد استفاده هستند، باتری‌های قابل شارژ اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده‌اند. تلاش برای افزایش ظرفیت این نوع باتری‌ها به منظور قابلیت استفاده طولانی‌تر در ادوات قابل حمل، یکی از چالش‌های محققین این حوزه است. در این میان، نانونوارهای گرافنی با توجه به خصوصیات منحصر به فرد خود جایگاه ویژه‌ای در این زمینه به خصوص باتری‌های از جنس اکسید قلع پیدا کرده‌اند. در این نوع ساختارها، نانونوارها، علاوه بر این که نقش نگهدارنده و جدا کننده نانوذرات قلع را به عهده دارند، سبب انتقال آسان یون‌های لیتیم به این نانوذرات نیز می‌شوند. در شکل ۱۱، طرحواره‌ای از نانونوارهای گرافنی که به عنوان نگهدارنده و جداکننده نانوذرات اکسید قلع به کار می‌روند، نشان داده شده است [۳۰].



Ajayan, H. Terrones and, M. Terrones, *nano Lett*, 10, 366-372, (2010).

20. S. Mohammadi, Z. Kolahdouz and S. Mohajerzadeh, *J. Mater. Chem. C*, 1, 1309-1316, (2013).

21. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, 306, 666, (2004).

22. H. B. Heersche, P. Jarillo-Herrero, J. B. Oostinga, L. M. K. Vandersypen, A. F. Morpurgo, 446(56), (2007).

23. Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, P. Avouris, 327, 662, (2010).

24. G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 41, 797-828, (2012).

25. M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, 8, 3498-3502, (2008).

26. S. R. C. Vivekchand, C. S. Rout, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *J. Chem. Sci.*, 120, 9-13, (2008).

27. H. Wang, Q. Hao, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Electrochem. Commun.*, 11, 1158 – 1161, (2009).

28. V. Sahu, S. Shekhar, R. K. Sharma, G. Singh, 7, 3110-3116, (2015).

29. J. Li, S. Ye, T. Li, X. Li, X. Yang, S. Ding, *Procedia Engineering*, 102, 492 – 498, (2015).

30. Z. Peng, C. Xiang, G. Ruan, Z. Yan, D. Natelson, J. M. Tour, *ACS Nano*, 7 (7), 6001–6006, (2013).

31. Y. Ohno, K. Maehashi, Y. Yamashiro, K. Matsumoto, *Nano Lett.* 9, 3318, (2009).

32. N. Mohanty, V. Berry, *Nano Lett.*, 8, 4469, (2008).

33. P. A. George, J. Strait, J. Dawlaty, S. Shivaraman, M. Chandrashekar, F. Rana, M. G. Spencer, *Nano Lett.*, 8, 4248, (2008).

34. X. Wentao, T. Lee, *Mater. Horiz.*, 3, 186, (2016).

قرار گیرد. همچنین، به برخی از کاربردهای نانونوارهای گرافنی به خصوص نانونوارهایی که از نانولوله‌های کربنی بدست آمده‌اند، در زمینه‌های الکترونیک، ذخیره انرژی و حسگری، اشاره شد. بسته به کاربرد و هدفی که نانونوارها برای آن آماده سازی می‌شوند می‌توان یکی از روش‌های ساخت ارائه شده را به کار برد.

۵. منابع

1. X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. J. Raeder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 4216-4217, (2008).

2. Y.W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, 97, 216803 (2006).

3. M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang, P., *Phys. Rev. Lett.*, 98, 206805-4p, (2007).

4. Y. Huang, J. Liang, Y. Chen, *Small*, 8 (12), 1805–1834, (2012).

5. B. Xiao, X. Li, X. Li, B. Wang, C. Langford, R. Li, X. Sun, *J. Phys. Chem. C*, 118, 881–890, (2014).

6. D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, *Nature*, 458, 872-877, (2009).

7. L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature*, 458, 870-877, (2009).

8. A. L. Higginbotham, D. V. Kosynkin, A. Sinitskii, Z. Sun, J. M. Tour, *ACS nano*, 4(4), 2059–2069, (2010).

9. Z. Zhang, Z. Sun, J. Yao, D. V. Kosynkin, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 13460–13463, (2009).

10. M. Fukumori, R. R. Pandey, T. Fujiwara, A. T. Yousefi, et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 56, 06GG12, (2017).

11. F. Cataldo, G. Compagnini, G. Patane, O. Ursini, G. Angelini, P. R. Ribic, G. Margaritondo, A. Cricenti, G. Palleschi, F. Valentini, *Carbon*, 48, 2596-2602, (2010).

12. S. R. Dhakate, N. Chauhan, S. Sharma, R. B. Mathur, *Carbon*, 49, 4170-4178, (2011).

13. Y. Li, J. Liao, S. Wang, W. Chiang, *Scientific Reports*, 6, 22755, (2016).

14. G. Abraham, J. Fernando, C. R. Jessica, G. Claudia, et al., *Nano. Lett.*, 9, 1527-1533, (2009).

15. L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature*, 458, 870-877, (2009).

16. L. Jiao, L. Zhang, L. Ding, L. Liu, H. Dai, *Nano Research*, 3, 387-94, (2010).

17. Z. Sanaee, M. Poudineh, M. Abdollahad, S. Mohajerzadeh, *J. Micromech Microeng.* 21(11), 25012–20, (2011).

18. S. Mohammadi, Z. Kolahdouz, S. Darbari, S. Mohajerzadeh, N. Masoumi, *Carbon*. 59, 451-463, (2013).

19. A. L. Elias, A. R. B. Mendez, D. M. Rodriguez, V. J. Gonzalez, D. R. rez-Gonzalez, L. Ci, E. P. Sandoval, M.