

مطالعه ریخت‌شناسی در نانو کامپوزیت‌های $\text{GO}/\text{Al}(\text{OH})_3$

شیرین پیری فتح‌آباد^{۱*}، صبا موسیوند^۱

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، لرستان، ایران

*نویسنده مسئول: ایمیل Mosivand.S@lu.ac.ir

چکیده

در این مطالعه نانو کامپوزیت اکسید گرافن/هیدروکسید آلومینیوم در یک سلول الکتروشیمیایی حاوی دو ورقه گرافیتی و آلومینیومی به عنوان الکترودهای آند و کاتد و نیز الکترولیت آبی محتوی سولفات آلومینیوم ۰/۱ مولار با موفقیت ساخته شدند. به منظور بررسی اثر ولتاژ بر ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت حاصل چندین نمونه با اعمال ولتاژهای مختلف از ۵ ولت تا ۲۰ ولت ساخته شدند. نانو کامپوزیت تولید شده با استفاده از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و EDX و طیف‌سنج FT-IR مشخصه‌یابی شدند. طیف FT-IR نشان دهنده حضور هیدروکسیدهای آلومینیومی روی ورقه‌های اکسید گرافن است. مطابق تصاویر SEM تجمع ذرات شبه کروی روی این ورقه‌های اکسید گرافن دیده شد و اندازه میانگین آن‌ها به ولتاژ اعمال شده بستگی دارد که ذرات ساخته شده تحت ولتاژ ۲۰ ولت با اندازه میانگین در حدود ۱۱ نانومتر در مقایسه با ذرات سایر نمونه‌ها کوچکترین اندازه را دارند. نتایج EDX نیز وجود عناصر آلومینیوم، اکسیژن، کربن، و هیدروژن را نشان می‌دهد.

کلیدواژه‌ها: نانو کامپوزیت، اکسید گرافن، هیدروکسید آلومینیوم، ولتاژ

The study of morphology in $\text{GO}/\text{Al}(\text{OH})_3$ nanocomposites

Shirin, Piri fath abad ^{1*}; Saba, Mosivand ¹

¹ Department of Physic, Faculty of Basic sciences, Lorestan University, Khorram-Abad, Lorestan, Iran

*Corresponding author E-mail: Mosivand.S@lu.ac.ir

Abstract

In this thesis, Graphene oxide/ aluminum hydroxide in an electrochemical cell containing two sheets of graphite and aluminum as anode and cathode were made in the aqueous solution containing 0.1 M aluminum sulfate. The effect of applied voltage ranging from 5 V to 20 V was investigated on the morphology of the prepared nanocomposite. nanocomposite characterized using XRD, SEM, and FT-IR. FR.IR spectrum confirmed the presence of aluminum hydroxide on sheets of Graphene oxide. SEM images showed the spherical shape of the particles on sheets of Graphene oxide and the mean particle size depend on the applied voltage that the particles synthesized under 20 V with mean particle size of ~11 nm are least. Results of EDX show the presence of aluminum, oxygen, carbon and hydrogen.

Keywords: Nanocomposite, Graphene oxide, aluminum hydroxide , voltage

۱- مقدمه

در دو دهه اخیر، گرافن به دلیل خواص منحصر بفردی که دارد یکی از موضوعات نو و جذاب در پژوهش‌های مرتبط با تکنولوژی نانو محسوب می‌شود. گرافن صفحه‌ای دوبعدی است که در آن به هر اتم کربن، سه اتم کربن دیگر با زوایای 120° درجه متصل است به صورتی که در این ساختار از چهار ظرفیت اتم کربن، یک ظرفیت خالی است و این ظرفیت خالی یک الکترون آزاد است که می‌تواند با دیگر اتم‌ها به صورت خارج از صفحه‌ای پیوند بدهد. ساختار گرافن به صورت شبکه‌ای شش ضلعی منتظم از اتم‌های کربن و یا به عبارتی شبیه به شبکه‌ی لانه زنبوری است. این ماده با وجود ضخامت کم، سخت‌ترین ماده شناخته شده توسط بشر است. تاکنون روش‌های متعددی برای ساختن گرافن و مشتقات آن ارائه شده است. همچنین نانو کامپوزیت‌های بر پایه‌ی گرافن با زمینه‌ی فلزی بسیار مورد استقبال محققان قرار گرفته است. کامپوزیت ترکیب دو یا چند ماده است که دارای خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت هستند و برای منظور خاص و بهره‌مندی از خصوصیت برگزیده هر تشکیل دهنده تولید می‌شوند. از آنجایی که موضوع اصلی نانو فناوری تولید ماده یا دستگاهی در ابعاد نانو است، اگر کامپوزیت ساخته شده در یک فاز مورفولوژی نانو مقیاس داشته باشد یعنی ابعاد فازها حدود 1 تا 100 نانومتر باشد، به آن نانو کامپوزیت گفته می‌شود که به واسطه‌ی افزایش سطح نسبت به حجم، ویژگی‌های منحصر بفردی از خود بروز می‌دهند. با توجه به ویژگی‌های جذاب گرافن، این ماده برای ساخت نانو کامپوزیت‌ها مورد مناسبی است [۱-۴].

در پژوهش حاضر تلاش می‌شود تحت شرایط مختلف آزمایشگاهی، نانو کامپوزیت اکسید گرافن/هیدروکسید آلومینیوم به روش الکترواکسیداسیون تولید شود و سپس ریخت‌شناسی و مورفولوژی آن مورد ارزیابی قرار گیرد. از میان روش‌های متعدد ارائه شده برای ساخت نانو کامپوزیت‌ها، روش الکترواکسیداسیون یک روش مناسب به شمار می‌رود و مزایای آن می‌توان انعطاف‌پذیری بالا در شرایط متعارفی، تمیزی سازوکار، سرعت بالای ساخت و کنترل مناسب اندازه ذرات با تنظیم عوامل موثر بر سیستم آزمایشگاهی به شمار آورد که آن را به روشی مناسب، کاملاً ساده و ارزان و مقرون به صرفه برای تولیدات صنعتی تبدیل می‌کند [۵].

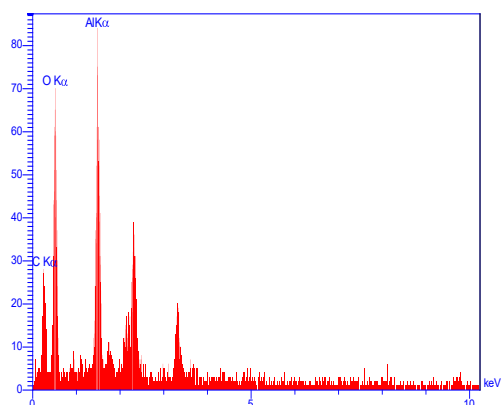
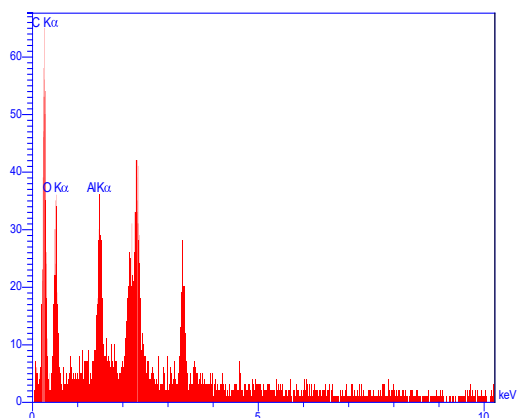
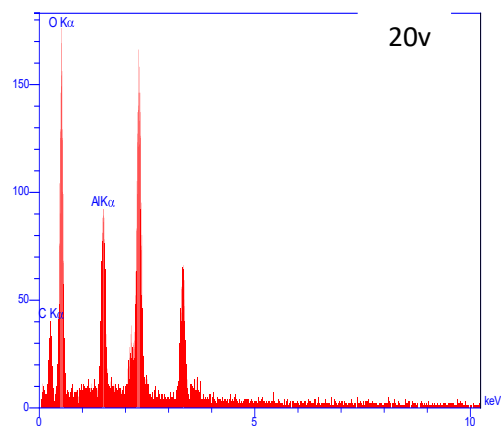
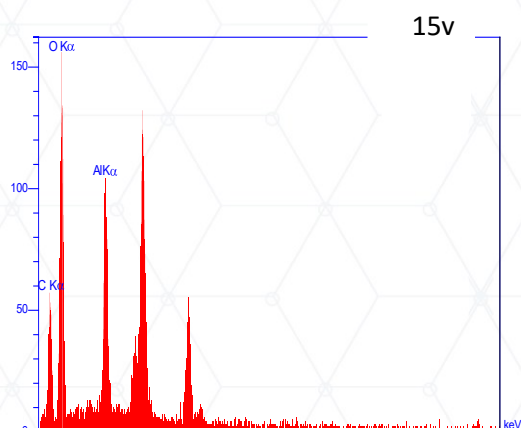
۲- مواد و روش‌ها

در تحقیق حاضر، نانو کامپوزیت‌های اکسید گرافن/هیدروکسید آلومینیوم به روش الکتروکریستالیزاسیون سنتز شدند. از دو الکترود گرافیتی و آلومینیومی با خلوص بالا با ابعاد تقریبی 10 سانتیمتر مربع به عنوان آند و کاتد استفاده شد. محلول الکترولیت با سولفات آلومینیوم با غلظت 0.1 مولار ساخته شد. پس از اعمال ولتاژ مناسب به سلول، در سطح آند واکنش‌های اکسیدی انجام می‌شود و گرافیت لایه لایه شده و در محلول الکترولیت پخش می‌شوند. همزمان با این فرآیند در سطح کاتد فرآیند احیاء آب و تولید یون‌های هیدروکسید رخ می‌دهد. یون‌ها در محلول الکترولیت با هم وارد واکنش شده و نانو کامپوزیت اکسید گرافن/هیدروکسید آلومینیوم شکل می‌گیرند. به منظور بررسی اثر ولتاژ بر اندازه و مورفولوژی ماده سنتز شده، چندین نمونه با اعمال ولتاژهای متفاوت در بازه 5 ولت تا 20 ولت در شرایط مشابه آزمایشگاهی رشد داده شد. در تمامی این نمونه‌ها بعد از گذشت مدت زمان 30 دقیقه از آغاز فرآیند، جریان الکتریکی قطع و رسوب تشکیل شده جمع‌آوری شد و پس از آن خشک گردید. در نهایت مطالعه و مشخصه‌یابی نانو کامپوزیت حاصل توسط دستگاه‌های SEM، EDX و طیف‌سنج FT-IR نیز صورت گرفت.

۳- بحث

۳-۱: نتایج حاصل از آنالیز EDX

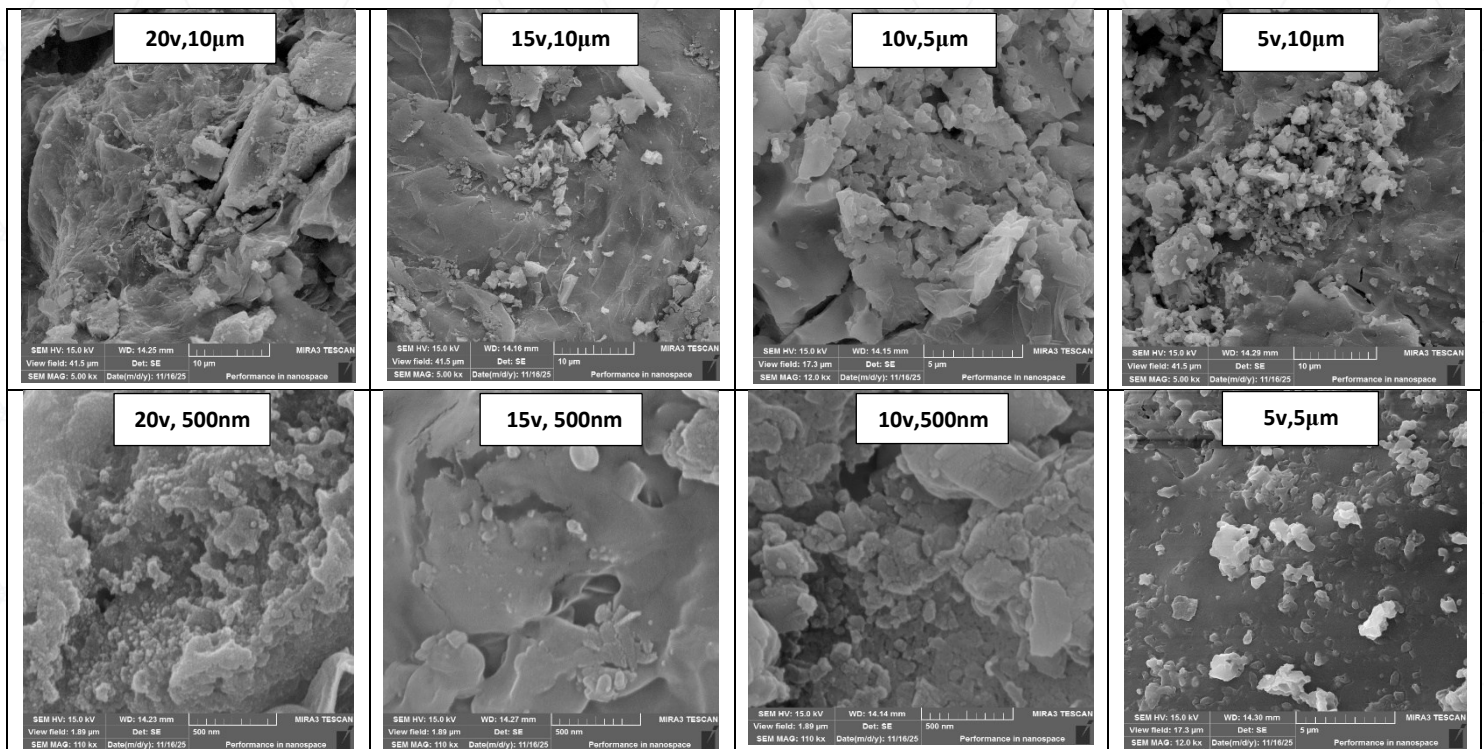
عناصر موجود در نمونه‌ها با آزمون تجزیه عنصری شناسایی و معین شد. نتایج حاصل از آنالیز EDX نمونه‌ها وجود عناصر آلومینیوم، اکسیژن، کربن و هیدروژن را نشان می‌دهد. طبق نتایج در ولتاژ ۵ ولت آلومینیوم به مقدار خیلی کم وجود دارد که درصد وزنی آن ۵/۱۳ است یعنی وجود آلومینیوم تایید می‌شود اما نسبت آن خیلی پایین است. در ولتاژ ۱۰ ولت هم حضور اکسیژن و کربن را قویاً نشان می‌دهد و نسبت آلومینیوم در این ولتاژ نیز کم است (نسبت وزنی ۶/۶۸) که البته نسبت آلومینیوم در مقایسه با ولتاژ ۵ ولت کمی بیشتر است ولی نه به اندازه‌ای که بتوان گفت فاز فلزی یا فاز بلوری آلومینیوم تشکیل شده است. با توجه به شدت قله‌های اکسیژن و نسبت آن به آلومینیوم، شکل شیمیایی آلومینیوم به صورت هیدروکسیدی است نه فلزی. با افزایش ولتاژ به ۱۵ ولت پیک‌های اکسیژن خیلی قوی، آلومینیوم به صورت واضح و کربن کمتر است. یعنی ماده غالب آلومینیوم بعلاوه اکسیژن است. پیک‌های قوی $k\alpha$ و $L\alpha$ نشان می‌دهد عنصرهای سنگین مانند آلومینیوم غالب هستند.



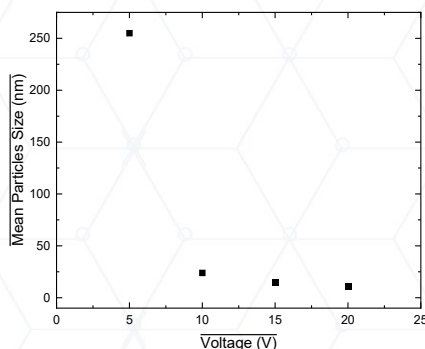
شکل ۱. طیف EDX مربوط به نمونه‌های ساخته شده تحت ولتاژهای مختلف.

۲-۳: نتایج SEM

به منظور بررسی مورفولوژی و اندازه‌ی میانگین نانوذرات هیدروکسید آلومینیوم در نانوکامپوزیت سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی SEM استفاده شد. در شکل ۲ تصاویر مربوط به نمونه‌های ساخته شده تحت ولتاژهای ۵ ولت تا ۲۰ ولت آورده شده است. تصویر مربوط به ولتاژ ۵ ولت ساختار ورقه‌ای مشخص GO را نشان می‌دهد که ذرات درشت یا آگلومره و از نظر شکل و اندازه شبیه ذرات هیدروکسیدی هستند. ساختار ورقه‌ای GO در ولتاژ ۱۰ ولت نیز واضح است که روی آن‌ها تجمع ذرات به صورت خوشه‌ای است. اما در ولتاژهای بالاتر تصاویر نشان می‌دهد که شکل ذرات کاملاً کروی و شبیه به رسوب الکتروشیمیایی هیدروکسید آلومینیوم $Al(OH)_3$ است. همچنین در این ولتاژها ساختار لایه لایه GO هنوز در بک گراند دیده می‌شود. اندازه میانگین ذرات با نرم‌افزار Microstructure Measurement برآورد شد و نمودار اندازه میانگین ذرات بر حسب ولتاژ اعمال شده ترسیم شد (شکل ۳). مشاهده می‌شود که با افزایش ولتاژ اندازه میانگین نانوذرات سیر نزولی دارد و در ولتاژ ۲۰ ولت به کمترین مقدار خود یعنی در حدود ۱۱ nm می‌رسد.



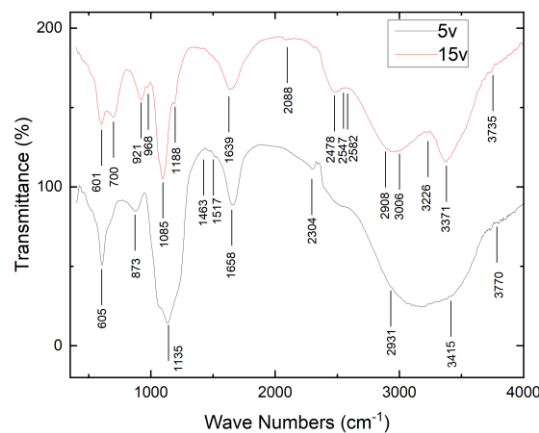
شکل ۲. تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های ساخته شده تحت ولتاژهای مختلف در دو مقیاس متفاوت.



شکل ۳: نمودار اندازه میانگین نانوذرات تولیدی بر حسب ولتاژ اعمال شده.

۳-۳: نتایج حاصل از آنالیز FT-IR

نمودار زیر (شکل ۴) طیف الگوهای FT-IR در محدوده طول موج‌های 500 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} را برای نمونه‌های نوعی ساخته شده در ولتاژ ۵ و ۱۵ ولت نشان می‌دهد. مطابق نتایج در نمونه مربوط به ولتاژ ۵ ولت پیک پهن و بزرگ محدوده طول موج‌های 3415 cm^{-1} و 3770 cm^{-1} مشخص می‌کند که سطح کاملاً پر از گروه‌های اکسیژنی است که این حالت معمول اکسید گرافن کاملاً اکسید شده است پس در این نمونه اکسیژن سطحی زیاد است و لایه‌ها جدا و توری هستند. در محدوده طول موج 1658 cm^{-1} پیک خوب دیده می‌شود یعنی گروه‌های کربوکسیلی/کربونیلی زیاد هستند. به عبارتی نشان‌دهنده حضور گروه‌های کربونیل/کربن دوگانه در شبکه گرافنی است. پیک‌های متعدد اطراف طول موج‌های 1025 cm^{-1} و 1090 cm^{-1} و 1230 cm^{-1} شاخص حضور اپوکسی، الکل و اتر سطحی هستند پس در اینجا شاهد وجود مقادیر زیاد گروه‌های C-O هستیم. بنابراین لایه‌ها نفوذپذیر و باز هستند و بطور کلی می‌توان گفت در نمونه ولتاژ ۵ ولت اکسید گرافن کاملاً اکسید، لایه‌ها باز و سطح فعال زیاد است. در نواحی پایین‌تر یعنی پیک‌های واضح در محدوده طول موج‌های 605 cm^{-1} و 873 cm^{-1} نشان‌دهنده فاز هیدروکسید آلومینیوم است. بر اساس نتایج با بالا رفتن ولتاژ، افزایش تشکیل هیدروکسیدهای آلومینیومی را داریم. پهنه O-H در محدوده طول موج‌های 3226 cm^{-1} و 3771 cm^{-1} ضعیف‌تر از ولتاژ ۵ ولت به این معنا است که سطح همچنان دارای گروه‌های هیدروکسیل است اما کمتر اکسید شده و بخش زیادی از گروه‌های اکسیژنی گرافن از دست رفته‌اند. پیک در حدود طول موج 1640 cm^{-1} که مربوط به ناحیه کربونیل است اما شدت آن در مقایسه با ولتاژ ۵ ولت کمتر است، نشان می‌دهد هنوز گروه‌های اکسیدی روی GO باقی‌ست. وجود پیک‌های در محدوده طول موج‌های 1095 cm^{-1} و 1188 cm^{-1} نیز مربوط به ناحیه C-O است. در ناحیه پایین یعنی محدوده طول موج‌های 500 cm^{-1} تا 1000 cm^{-1} مهمترین ناحیه برای آلومینیوم است. پیک‌های واضح در این ناحیه نشان می‌دهد که فازهای هیدروکسید آلومینیوم تشکیل شده‌اند. شدت این باندها در ولتاژ ۱۵ ولت قوی‌تر از ۵ ولت است و این یعنی هیدروکسید آلومینیوم نانویی شروع به ساختاردهی کرده است که این نتایج یا نتایج حاصل از EDX و SEM در تطابق کامل است [۶].



شکل ۴: طیف عبوری FT-IR نمونه‌های تهیه شده در ولتاژهای ۵ V و ۱۵V.

۴- نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت اکسید گرافن/هیدروکسید آلومینیوم بصورت تک‌مرحله‌ای با روش الکترواکسیداسیون سنتز شدند و اثر ولتاژ بر ریخت‌شناسی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیز EDX نمونه‌ها وجود عناصر آلومینیوم، اکسیژن، کربن و هیدروژن را نشان داد. نتایج FT-IR نشان داد که فازهای هیدروکسید آلومینیوم تشکیل شده‌اند. و در ولتاژهای بالا هیدروکسید آلومینیوم نانویی شروع به ساختاردهی کرده است. نتایج حاصل SEM در تطابق با سایر نتایج نشان داد اندازه میانگین ذرات به ولتاژ اعمال شده بستگی دارد و ذرات ساخته شده تحت ولتاژ ۲۰ ولت با اندازه میانگین در حدود ۱۱ نانومتر در مقایسه با ذرات سایر نمونه‌ها کوچکترین اندازه را دارند.

۵- مراجع

- [1] K. Mikhail I, "Graphene : carbon in Carbon is one of the most intriguing elements in the Periodic Table .," Materialstoday, vol. 10, no. 1, pp. 20–27, 2007.
- [2] Iqbal, A. A., Sakib, N., Iqbal, A. P., & Nuruzzaman, D. M. (2020). Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications. Materialia, 12, 100815.
- [3] Chang HaiXin, C. H., & Wu HongKai, W. H. (2013). Graphene-based nanocomposites: preparation, functionalization, and energy and environmental applications.
- [4] Madni, A., Noreen, S., Maqbool, I., Rehman, F., Batool, A., Kashif, P. M., ... & Khan, M. I. (2018). Graphene-based nanocomposites: synthesis and their theranostic applications. Journal of Drug Targeting, 26(10), 858-883.
- [5] S. Mosivand and L. M. A. Monzon and K. Ackland and I. Kazeminezhad and J. M. D. Coey; "The effect of organics on the structure and magnetization of electro-synthesised magnetite nanoparticle"; J Nano Res 15, (2013) 1-11.
- [6] M. Barathi, A. Santhana krishna kumar, chinta uday kumar, N. Ranjesh,. (2014), Graphene oxide–aluminium oxyhydroxide interaction and its application for the effective adsorption of fluoride, Royal society of chemistry, 4, 53711-53721.