

بلورینگی کنترل شده با ولتاژ در نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن/هیدروکسید آلومینیوم

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

نانوکامپوزیت اکسید گرافن تقویت شده با ساختارهای آلومینیومی با استفاده از دو الکترود در محلولی آبی محتوی سولفات آلومینیوم در یک سلول الکترواکسیداسیون ساخته شد. اثر تغییرات ولتاژ اعمال شده از ۵ ولت تا ۲۰ ولت بر خواص ساختاری نانوکامپوزیت بررسی شد. مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت تولیدشده با دستگاه پراش پرتوایکس (XRD) و طیف‌سنج FT-IR انجام شد. الگوهای XRD تشکیل اکسید گرافن و همچنین فازهای هیدروکسید آلومینیوم را بخوبی مورد تایید قرار داد. افزایش محسوس در بلورینگی و نظم ساختاری فاز $Al(OH)_3$ در نانوکامپوزیت‌های سنتز شده به روش الکترواکسیداسیون در ولتاژهای ۱۵ ولت و ۲۰ ولت مشاهده شد، که توسط پیک‌های پراش تیزتر و شدیدتر در طیف‌های XRD آن‌ها تأیید می‌گردد. بنابراین بهبود ساختار بلوری نمونه‌ها با افزایش ولتاژ اعمال شده امکان پذیر است. طیف FT-IR نیز به خوبی نشان دهنده حضور هیدروکسیدهای آلومینیومی روی ورقه‌های اکسید گرافن است.

کلیدواژه‌ها: نانوکامپوزیت، اکسید گرافن، الکترواکسیداسیون، ولتاژ

Voltage-controlled crystallinity in Graphene oxide/ aluminum hydroxide 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

Graphene oxide nanocomposite reinforced with aluminum structures were prepared using two electrodes in aqueous solution containing aluminum sulfate in an electro-oxidation cell. The effect of applied voltage ranging from 5 V to 20 V was investigated on the structural properties of the prepared nanocomposite. The nanocomposite were characterized by X-ray diffraction (XRD) and FR.IR spectrum. XRD patterns confirmed the formation of a graphene oxide and aluminum hydroxide phase. A notable increase in the crystallinity and structural ordering of the $Al(OH)_3$ phase was observed in the nanocomposite electro-synthesized at 15V and 20V, as evidenced by the sharper and more intense diffraction peaks in their XRD patterns. So it is possible to improve the crystal structure of samples by increasing the applied voltage. As also FR.IR spectrum confirmed the presence of aluminum hydroxide on sheets of Graphene oxide.

Keywords: Nanocomposite, Graphene oxide, electro-oxidation, voltage

۱- مقدمه

نانو کامپوزیت ترکیباتی دو فازی هستند که یک فاز با ساختار بلوری، پایه یا ماتریس نانو کامپوزیت محسوب می‌شود و فاز دیگر ذراتی نانو مقیاس هستند که به آن‌ها تقویت‌کننده می‌گویند. امروزه نانو مواد کربنی مانند گرافن به عنوان یک فاز مورد استفاده و موثر برای ساخت مواد کامپوزیتی معرفی شده است. گرافن با ساختاری شبیه شبکه لانه‌زنبوری (هگزاگونال) یک ساختار کربنی دو بعدی با ضخامت یک اتم است. اتم کربن چهار ظرفیتی است و ترتیب پر شدن اوربیتال‌های آن به صورت $1s^2 2s^2 2p^2$ می‌باشد. یکی از این چهار الکترون در اوربیتال s و سه الکترون دیگر در اوربیتال p قرار دارند. در گرافن الکترونی که در اوربیتال s قرار دارد با دو الکترون موجود در اوربیتال‌های p_x و p_y هیبرید شده و به این ترتیب سه اوربیتال هیبرید sp^2 را تشکیل می‌دهند؛ که با اتم‌های همسایه در پیوند قوی σ شرکت می‌کنند. آخرین الکترون که در اوربیتال p_z باقی مانده است، بر صفحه گرافن عمود می‌باشد و در هیبریداسیون شرکت ندارد. این الکترون به صورت الکترون آزاد نقش اصلی را در ترابرد به عهده دارد. گرافن اولین بار در سال ۲۰۰۴ توسط آندره گایم و کاستیا نووسلف کشف و سنتز شد و به دلیل خواص خارق‌العاده آن از جمله مدول یانگ بسیار بالا (حدوداً ۱TPa) [۱]، هدایت حرارتی فوق‌العاده خوب ($7500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)، که نسبت به مس ۱۰ برابر بیشتر است [۲]، تحرک پذیری حاملان بار ($10000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ در دمای اتاق) [۳]، شفافیت نوری عالی (حدوداً ۹۷/۷ درصد)، مساحت سطحی زیاد ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)، استحکام ذاتی (۱۳۰GPa)، این ماده با چگالی $1/0.8 \text{ g/cm}^3$ موثرترین ماده برای ساخت کامپوزیت‌های زمینه‌ی فلزی محسوب می‌شود. هرچند که خواص منحصر به فرد و کاربردهای بالقوه‌ای که گرافن در زمینه‌های مختلف دارد، باعث شده توجهات علمی زیادی به آن جلب شود، اما داشتن گاف نواری صفر و برهم کنش اسپین مدار ضعیف یک مشکل اساسی و ضعف برای استفاده از آن در ترانزیستورها است؛ چرا که ایجاد گاف نواری به وسیله‌ی اعمال میدان خارجی بسی سخت و پرهزینه می‌باشد. از آنجایی که روش ساخت نقش مهمی در تعیین مورفولوژی و خواص فیزیکی ایفا می‌کند و می‌تواند کاربردهای تکنولوژیکی را به شدت تحت تاثیر قرار دهد، یافتن یک روش آسان و مقرون به صرفه برای تولید نانو کامپوزیت‌های بر پایه اکسید گرافن با خواص عالی بسیار مهم است [۴-۷].

در این پژوهش سعی شده که تحت شرایط مختلف آزمایشگاهی، امکان رسوب‌گذاری نانو ذرات هیدروکسید آلومینیوم را به عنوان تقویت‌کننده روی صفحات اکسید گرافن به صورت تک مرحله‌ای و با روش الکترواکسیداسیون بررسی و مطالعه کنیم. علت انتخاب این روش سنتز، به مزایای متعدد آن برمی‌گردد که از آن جمله می‌توان به سادگی و تمیزی ساز و کار، مقرون به صرفه بودن، سرعت بالای تولید، انعطاف‌پذیری، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و یا سیستم خلاء، کارآمد و سازگار بودن با محیط زیست اشاره کرد [۸].

۲- مواد و روش‌ها

نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن/هیدروکسید آلومینیوم با روش الکترواکسیداسیون و به صورت تک مرحله‌ای در یک سلول الکتروشیمیایی ساخته شدند. کاتد و آند مورد استفاده در این فرایند به ترتیب از جنس آلومینیوم و گرافیت با خلوص بالا و سطح فعال ۸ سانتی‌متر مربع تهیه شدند. الکترودها ابتدا با سونش مکانیکی و سپس در حمام اولتراسونیک مدل PARSONIC 2600S تمیز شدند و این امر به منظور بهبود کیفیت محصولات تولیدی انجام شد. پس از آن، دو الکترودها سونش داده شده با فاصله ۲ سانتی‌متر از یکدیگر در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری که حاوی محلول آبی ۰/۱ مولار سولفات آلومینیوم هفت آبه قرار گرفتند. اختلاف پتانسیل اعمال شده با استفاده از منبع تغذیه جریان مستقیم مدل [PHYWE 11709.93] در مدت زمان ۳۰ دقیقه برای رشد محصولات به سلول الکترواکسیداسیون اعمال شد. در ابتدای آزمایش، محلول بی‌رنگ بود. پس از انجام واکنش‌ها، آند گرافیتی اکسید می‌شود و آب در کاتد به هیدروژن و هیدروکسید تبدیل می‌شود. در محلول، گونه‌های یونی به هم می‌رسند تا نانوکامپوزیت اکسید گرافن/هیدروکسید آلومینیوم را تشکیل دهند. با اعمال ولتاژ رنگ محلول رفته رفته تغییر

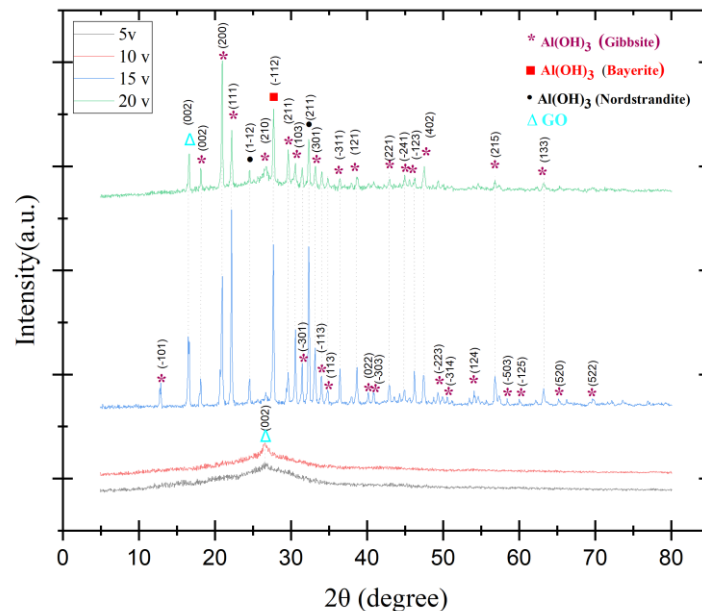
می‌کند و پس از ۳۰ دقیقه محلول کاملاً سیاه رنگ می‌شود. به منظور یافتن شرایط رشد بهتر، نمونه‌های مختلف با تغییر ولتاژ اعمالی از ۵ ولت تا ۲۰ ولت تولید شدند. در نهایت رسوبات به دست آمده از محیط واکنش جدا و سپس خشک شدند. ساختار کریستالی نمونه‌ها با استفاده از پراش سنج پرتو ایکس (XRD) X'Pert PRO مورد مطالعه قرار گرفت.

۳- نتایج

۱-۳. نتایج XRD

شکل ۱ الگوی XRD نمونه‌های تولید شده در این تحقیق با تغییر ولتاژ اعمال شده را نشان می‌دهد. با مقایسه الگوهای XRD با کارت‌های مرجع به شماره‌های (JCPDS 01-074-1775)، (JCPDS 01-083-2256)، (JCPDS 01-085-1049) مشخص شد که ساختار Monoclinic گیبسیت، ساختار Monoclinic بایریت و ساختار Anorthic نوردسترنیت در نمونه‌های سنتز شده بسته به شرایط آزمایشی تشکیل می‌شوند. به عبارتی نمونه‌ها ترکیبی از فازهای هیدروکسید آلومینیوم با فرمول شیمیایی $Al(OH)_3$ در حالت نانویی و با کریستالیت کم است که البته از میان این فازها، فاز گیبسیت غالب است. گزارش‌های پیشین [۹-۱۰] نشان می‌دهند که پیک‌های پراش متمایز برای گرافیت در $2\theta \approx 26/38^\circ$ و $54/54^\circ$ مربوط به صفحات (۰۰۲) و (۰۰۴) مطابق با JCPDS 00-041-1487 وجود دارد. از شکل ۱ می‌توان دریافت که در ولتاژهای ۵ ولت و ۱۰ ولت پیک پراش مربوط به صفحه (۰۰۲) قابل مشاهده است و سایر پیک‌های پراش که از ویژگی‌های گرافیت هستند، مشاهده نشدند و این نشان دهنده وجود گروه‌های عاملی در اکسید گرافن در طول لایه‌برداری است. اما برای ولتاژهای بالاتر می‌توان این گونه توضیح داد که اگر یون‌ها یا خوشه‌های ساختار آلومینیومی بین لایه‌های اکسید گرافن نفوذ کرده باشند، فاصله بین صفحه‌های کاهش یا افزایش می‌یابد. اکسید گرافن یک پیک شناخته شده و مشخص در حوالی $10-12^\circ$ دارد اما وقتی ورقه‌ها آبدار می‌شوند، یا بین لایه‌ها با یون‌های هیدروکسید آلومینیوم پر می‌شوند و در نتیجه لایه‌ها دچار تورم بین لایه‌ای می‌شوند یا اصطلاحاً دچار اختلال لایه‌ای می‌شوند، این پیک جابجا شده و در حدود $16-17^\circ$ دیده می‌شود. بنابراین پیک حدود $16/5^\circ$ کاملاً می‌تواند مربوط به ورقه‌های اکسید گرافن نیمه تورم یافته با ساختار آلومینیومی باشد. از آن‌جا که در ولتاژهای بالاتر رشد فاز هیدروکسیدی روی اکسید گرافن قوی‌تر است، این ورقه‌ها بیشتر لایه لایه شده و متورم می‌شوند. اما در ولتاژهای کم مقدار فاز آلومینیومی کمتر است و بنابراین ظاهر شدن پیک حدود $16/5^\circ$ تنها در این دو نمونه (ولتاژهای ۱۵ ولت و ۲۰ ولت) یک نشانه مثبت از تشکیل کامپوزیت است. در مورد پیک حدود $26/5^\circ$ دو نظر وجود دارد. همان‌طور که در ابتدا گفته شد پیک حدود $26/5^\circ$ در ولتاژهای ۵ ولت و ۱۰ ولت را با می‌توان به صفحه تراز دوبعدی کربن بلوری (یعنی بازتاب ۰۰۲ گرافیت/گرافن کاهش یافته) نسبت داد. در عمل این پیک نشانه تراکم یا بسته شدن لایه‌های اکسید گرافن به حالتی نزدیک‌تر به گرافیت است و یا این که میتوان گفت در ولتاژهای پایین‌تر که بار آلومینیوم کم است و پوشش ضخیمی تشکیل نشده، ورقه‌های اکسید گرافن می‌توانند دوباره بسته یا فرم شوند و پیک اکسید گرافن اولیه به سمت $24-26^\circ$ جابجا شود یعنی بخشی از اکسید گرافن کاهش یافته یا لایه‌ها مجدداً روی هم فشرده شده‌اند. یعنی در ولتاژهای کم صفحات اکسید گرافن روی نانوساختارهای هیدروکسید آلومینیوم لنگر انداخته بطوری که اتصال داخلی بین آن‌ها برقرار شده و باتوجه به بار کم آلومینیوم، شدت پراش آن در مقایسه با اکسید گرافن کمتر شده و همین باعث ناپدید شدن پیک‌های مربوط به هیدروکسید آلومینیوم شده است. [۱۱-۱۲]. پهنای پیک در این دو ولتاژ بسیار مهم است. چرا که اگر پیک پهن باشد نشان دهنده ساختار نیمه بلوری/نانویی است و اگر پیک تیز باشد نشان دهنده بلورینگی بهتر است. بصورت کلی می‌توان گفت در ولتاژهای پایین بیشتر با اکسید گرافن با اکسایش بالا مواجه هستیم و به مرور با افزایش ولتاژ

ضمن شروع کاهش سطح و بسته شدن لایه‌ها، نانوساختارهای هیدروکسید آلومینیومی بصورت قوی تشکیل شده و این دقیقاً همان چیزی است که یک نانوکامپوزیت دویخشی باید داشته باشد.



شکل ۱: الگوی XRD نمونه‌های تولید شده با تغییر ولتاژ اعمال شده.

برای محاسبه اندازه متوسط کریستالیت‌ها بر اساس داده‌های نمودار طیف پراش پرتو ایکس از رابطه دبی-شرر با فرمول $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ استفاده شد که در آن D اندازه متوسط بلورک‌ها بر حسب نانومتر، k ضریب شکل بلور، λ طول موج تیوب تولید کننده پرتو ایکس (اگر از تشعشع $K\alpha$ مس استفاده شده باشد، مقدار 0.154 دارد)، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) و θ زاویه پراش بر حسب درجه می‌باشد. بر این اساس اندازه نانوبلورک هیدروکسید آلومینیوم (فاز گیبسیت) برای ولتاژ 15 ولت برابر با $45/83$ نانومتر و برای ولتاژ 20 ولت برابر با $50/66$ نانومتر می‌باشد.

۲-۳. نتایج FT-IR

به منظور بررسی پیوندهای موجود در نانوکامپوزیت تولید شده از طیف عبوری مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR) استفاده شد. در شکل ۲ طیف عبوری مربوط به نمونه‌ی تهیه شده با ولتاژ 10 ولت و 20 ولت مشاهده می‌شود. از مقایسه نمودارها کاملاً مشخص است که پس از حرارت‌دهی برخی از دره‌ها از بین رفته‌اند و یا اینکه تعدیل شده‌اند. معمولاً پیک‌های پهن در محدوده طول موج‌های 3200 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} بیانگر وجود پیوند کششی O-H (هیدروکسیل و آب سطحی) است که اگر شدت آن زیاد باشد یعنی اکسیژن سطحی بالاست و اگر کم باشد به معنی کاهش یافتن یا از بین رفتن گروه‌های هیدروکسیل است. در نمونه 10 ولت می‌بینیم این دره پهن در طول موج حدود 3218 cm^{-1} با شدت بالاست که موید آن است که سطح دارای گروه‌های اکسیژنی زیادی است در حالی که در 20 ولت پیک‌های در محدوده طول موج‌های 3369 و 3253 cm^{-1} بیانگر این هستند که پیوندهای هیدروژنی همچنان وجود دارند اما نسبت به 10 ولت ضعیف‌تر شده‌اند.

۴- نتیجه گیری

٦٠٨

مختلف، گیبسیت فاز غالب است و این یعنی ساختارهای لایه‌ای آلومینیومی تشکیل شده‌اند. علاوه بر این به نظر می‌رسد بخش اصلی ماده سنتز شده در ولتاژهای ۵ ولت و ۱۰ ولت عمدتاً اکسید گرافن است که روی آن مقدار کمی رسوب هیدروکسید آلومینیوم نشسته باشد. در نمونه ولتاژ ۱۵ ولت و ۲۰ ولت پیک‌های تیز، زیاد و با شدت بالا دیده می‌شود یعنی ماده کاملاً کریستالی است، چندین فاز مختلف حضور دارند و پیک پهن اکسید گرافن که در ولتاژهای قبلی واضح بود اینجا دیده نمی‌شود و به معنی این است که زیر محصولات پوشانده شده است. نتایج FT-IR نیز در تطابق با نتایج XRD نشان داد در همه ولتاژها هیدروکسید آلومینیوم روی بستر اکسید گرافن تشکیل شده است و با افزایش ولتاژ مقدار و شدت ساختارهای آلومینیومی روی ورقه‌های اکسید گرافن بیشتر شده است.

۵- مراجع

- [1] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887), 385-388.
- [2] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3), 902-907.
- [3] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
- [4] Du, W., Jiang, X., & Zhu, L. (2013). From graphite to graphene: direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single-and few-layered pristine graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(36), 10592-10606.
- [5] Wang, Y., Li, Z., Wang, J., Li, J., & Lin, Y. (2011). Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends in biotechnology*, 29(5), 205-212.
- [6] Lee, C., Wei, X., Li, Q., Carpick, R., Kysar, J. W., & Hone, J. (2009). Elastic and frictional properties of graphene. *physica status solidi (b)*, 246(11-12), 2562-2567.
- [7] Rafiee, M. A., Rafiee, J., Wang, Z., Song, H., Yu, Z. Z., & Koratkar, N. (2009). Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS nano*, 3(12), 3884-3890.
- [۸] پیری فتح آباد، ش.، ۱۳۹۶. ساخت و مشخصه‌یابی نانو ذرات اکسید آلومینیوم تهیه شده به روش الکترواکسیداسیون و بررسی کاربرد آن‌ها در حذف کبالت و کادمیوم از آب آلوده، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه لرستان، ۱۶۱ صفحه.
- [۹] G. Sun, X. Li, Y. Qu, X. Wang, H. Yan and Y. Zhang, *Mater. Lett.*, 2008, 62, 703–706.
- [۱۰] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou and Z. Luo, *Carbon*, 2007, 45, 1686–1695.
- [۱۱] 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.
- [۱۲] N. Singh, P. Siwatch, J. Kaushal, J. Sharma, S. K. Tripathi. (2020), One-step green synthesis of reduced graphene oxide by electrochemical etching of carbon rods and effect of different bias voltages on the quality, *Journal of Solid State Chemistry*, 291, 121537-121542.