

بررسی ساختاری و ریزساختاری گرافن سنتز شده به روش آسیای مکانیکی در حضور NMP

نوع مقاله: علمی پژوهشی

آیدا رحمتی، ریحانه گودرزی، هاجر قنبری*، حسین سرپولکی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

*hajar_ghanbari@iust.ac.ir

چکیده:

گرافن به عنوان اولین ماده‌ی دوبعدی کشف شده، روند رو به رشدی را برای کاربرد در صنایع مختلف طی می‌کند. در این پژوهش، برخی پارامترهای مؤثر بر خواص ساختاری و ریزساختاری گرافن سنتز شده در حضور حلال n-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) و به کمک آسیای مکانیکی تر بررسی شده است. این پارامترهای متغیر شامل مقدار گرافیت، غلظت گرافیت در حلال، نسبت وزنی گلوله به گرافیت و زمان آسیا هستند. نتایج حاصل از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی رامان و تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) نشان داد که حالت بهینه با انتخاب نسبت وزنی گلوله به گرافیت ۲۵ به ۱، غلظت گرافیت در NMP ۲۰g/ml و زمان شش ساعت حاصل می‌شود. در انتها، امکان استفاده از مخلوط ملامین و اوره برای ورقه‌ورقه‌کردن و عامل‌دار کردن گرافن به وسیله آسیای ماهواره‌ای بررسی شد که بنابر نتایج حاصل، این مخلوط، ترکیب مؤثری برای ورقه‌ورقه‌کردن و عامل‌دار کردن همزمان گرافیت است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۰۷ آبان ۱۳۹۹

پذیرش: ۱۶ دی ۱۳۹۹

کلیدواژه:

سنتز، گرافن، آسیای ماهواره‌ای، عامل‌دار کردن، ورقه‌ورقه‌کردن

۱- مقدمه

گرافن، تک‌لایه‌ای از اتم‌های کربن با پیوند sp^2 در یک شبکه لانه زنبوری است. دگرشکل‌های نانومتری مواد کربنی عبارتند از: فولرن‌ها (صفر بعدی)، نانولوله‌های کربنی (یک بعدی) و گرافن (دو بعدی). گرافن به دلیل ویژگی‌های فوق العاده‌ای همچون چگالی اتمی بالا، خنثایی شیمیایی، هدایت

حرارتی بالا، قابلیت عبور نور و رفتار فوق آبریز در مقیاس نانومتری، انقلابی در علوم ایجاد کرده است [۱].

با توجه به ویژگی‌های ذکر شده، گرافن می‌تواند کاربردهای مختلفی؛ از جمله استفاده در حسگرهای زیستی، ترانزیستورها، الکترودها، باتری‌ها و ابرخازن‌ها داشته باشد. برای تولید نانورقه‌های گرافن روش‌های گوناگونی وجود دارد که باتوجه به نوع ماده‌ی اولیه، هزینه، کیفیت محصول



پودری در صنعت و گزینه خوبی برای اعمال نیروی برشی بر مواد است. در بسیاری از آسیاهای گلوله‌ای، دو نیرو وظیفه‌ی تورق و خردکردن ذرات گرافیت را بر عهده دارند. نیروی برشی، اولین نیروی مناسب جهت ورقه‌کردن و دستیابی به ورقه‌های گرافنی با اندازه‌ی بزرگ است. اگرچه، نیروی حاصل از برخورد عمودی توسط گلوله‌های در حال غلتیدن بر ذرات نیز غیرقابل اجتناب است. این نیرو باعث کاهش ابعاد طولی ورقه‌ها می‌شود و حتی در صورت عدم کنترل می‌تواند سبب از بین رفتن ساختار بلوری و آمورف شدن شود [۷]. بنابراین برای دستیابی به ورقه‌های با اندازه بزرگ و کیفیت بالا لازم است که نیروی عمودی کاهش یابد [۸]. از مهم‌ترین مزیت‌های استفاده از آسیای ماهواره‌ای می‌توان به انرژی بالای آن برای همزمانی عامل‌دار کردن و ورقه‌ورقه‌کردن گرافیت اشاره کرد [۹]. ویژگی‌های پودرهای آسیا شده به عنوان محصول نهایی به شرایط آسیاکاری و کنترل و تنظیم آن برای دستیابی به محصول نهایی بهتر وابسته است. از جمله‌ی این پارامترها می‌توان به زمان آسیا، محیط آسیا، نسبت وزن ابزار آسیا به پودر اشاره کرد [۱۰].

پراکندگی گرافن در حلال‌های آلی همزمان به عامل‌دار شدن گرافن به وسیله‌ی چندین گروه عاملی کمک می‌کند. هدف اصلی عامل‌دار کردن، قابلیت تورق گرافن در حلال‌های آلی است که معمولاً پس از الصاق گروه‌های آلی خاص به دست می‌آید. تورق ورقه‌های گرافن در حلال‌های آلی می‌تواند قدم مؤثری برای ساخت مواد نانوکامپوزیتی گرافن‌دار باشد [۱۱]. ژائو^۱ و همکاران [۱۲] با استفاده از آسیای مکانیکی تر در حضور حلال آلی DMF، از گرافیت با ضخامت ۸۰-۳۰ nm

و کاربرد نهایی، بسیار متنوع هستند. روش‌های سنتز گرافن بر مبنای دو رویکرد پایین به بالا و بالا به پایین توسعه یافته اند. تولید گرافن با کیفیت مناسب و به روشی ارزان، همچنان چالش بزرگی است [۱، ۲].

از آسیا معمولاً برای اختلاط و کاهش اندازه‌ی ذرات و گاهی برای تورق استفاده می‌شود. پژوهشگران برای لایه‌برداری ورقه‌های گرافنی از گرافیت به کمک آسیا، در مواردی از مغناطیس و گاهی نیز از مواد شیمیایی و حلال‌ها استفاده می‌کنند [۳]. برای تولید گرافن به کمک آسیا از فنون مختلفی بهره گرفته می‌شود که شامل پراکندن گرافیت در حلال‌های آلی، سنتز نانورقه‌های عامل‌دار شده‌ی گرافن به وسیله آسیای مکانوشیمیایی، سنتز نانورقه‌های گرافن با استفاده از آسیای گلوله‌ای در حضور یخ خشک و بسیاری از روش‌های دیگر است. در ورقه‌ورقه شدن گرافیت به کمک حلال‌ها، از حلال‌هایی چون

- NMP (N-Methyl-2-Pyrrolidone)
- DMF (Dimethylformamide)
- IPA (Isopropyl Alcohol)
- GBL (γ -Butyrolactone) و ...

استفاده شده است [۴، ۵]. مهم‌ترین ویژگی این حلال‌ها، کشش سطحی است. در صورتی که $D\delta$ (dispersive Hansen solubility parameter) برای یک حلال بین ۲۱-۱۵ MPa باشد، امکان تورق گرافیت به این روش وجود دارد. $D\delta$ برای حلال NMP حدود ۱۸ MPa گزارش شده است که نشان می‌دهد حلال مناسبی جهت ورقه‌ورقه کردن گرافیت است [۶]. آسیای گلوله‌ای، یک روش متداول برای فرآوری‌های

^۱ Zhao



۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

گرافیت (اندازه ذرات ۳۲۵ میکرون)، n-متیل-۲-پیرولیدون (NMP، C_5H_9NO ، خلوص ۹۹/۵٪، Samchun chemicals)، ملامین ($C_3H_6N_6$ ، خلوص ۹۹٪، Merck)، اوره (CH_4N_2O ، خلوص ۹۹٪، Samchun chemicals)، استون ($CH_3(CO)$ ، خلوص ۹۹/۸٪، Merck) و اتانول (C_2H_5OH ، خلوص ۹۶٪، Samchun chemicals)، مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش هستند.

۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها

در مرحله‌ی اول، گرافیت، حلال و گلوله‌های زیرکونیایی در محفظه‌های زیرکونیایی آسیای ماهواره‌ای (صنعت سرام مهر البرز، ایران) با نسبت‌های ذکر شده در جدول توزین شدند. آسیاکاری به مدت ۶ h با سرعت دیسک ۴۰۰ rpm و سرعت محفظه ۲۰۰ rpm در اتمسفر هوا انجام شد. پس از اتمام آسیاکاری و جدا کردن گلوله‌ها از مواد، دو نمونه‌ی ۶A و ۶B حاصل شد که به مدت ۳۰ min و با سرعت ۱۰۰۰ rpm توسط سانتریفیوژ (مدل PIT 320، پل ایده آل پارس، ایران) جداسازی شدند. سپس قسمت‌های زیری (p) و رویی (s) جدا شدند. به این ترتیب هر دو نمونه‌ی ۶A و ۶B به نمونه‌های ۶As و ۶Bs که قسمت‌های رویی و ۶Ap و ۶Bp که قسمت‌های زیری هستند، تقسیم شدند. در ادامه، نمونه‌هایی که از قسمت‌های رویی فالكون‌ها در مرحله‌ی قبل جدا شده بودند (۶As و ۶Bs)، برای سانتریفیوژ دور دوم به مدت ۱۵ min و با سرعت ۴۰۰۰ rpm آماده شدند. به این ترتیب، نمونه‌های ۶Ass و ۶Bss

، صفحات گرافنی (≤ 3 لایه) با ضخامتی برابر ۱/۸-۰/۸ nm سنتز کردند. علاوه بر این، آل-شربینی^۲ و همکاران [۴] از نفت سفید و ۲-اتیل هگزانول برای ورقه‌ورقه کردن گرافیت استفاده کردند که مشخصات گرافن تهیه شده از حلال نفت سفید، چگالی عیوب بالا و تعداد لایه‌ی کم بود؛ درحالی‌که گرافن حاصل از حلال ۲-اتیل هگزانول، کم‌عیب و چندلایه بود. همچنین، علاوه بر حلال‌های آلی، ریو-کاستیلو^۳ و همکاران [۱۳] از ملامین به عنوان عامل ورقه‌ورقه کردن گرافیت و سنتز گرافن تک لایه استفاده کردند.

در این پژوهش، با هدف بررسی اثر پارامترهای مختلف آسیا بر روی سنتز گرافن، از آسیای ماهواره‌ای و محیط حلال NMP استفاده شده‌است. همچنین، اثر حضور ملامین و اوره در فرآیند تورق بررسی شد. در انتها، نمونه‌ها با آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)، طیف‌سنجی رامان (Raman spectroscopy)، و تبدیل فوریه مادون قرمز (Fourier-Transform Infrared spectroscopy, FTIR) بررسی و نتایج تغییر پارامترها گزارش شد. لازم به ذکر است که استفاده از مخلوط اوره و ملامین به عنوان نوآوری این پژوهش در نظر گرفته شده‌است. بنابر نتایج حاصل، حالت بهینه با انتخاب نسبت وزنی گلوله به گرافیت ۲۵ به ۱، غلظت گرافیت در ۲۰ NMP g/ml و زمان شش ساعت حاصل می‌شود. علاوه بر این، حضور مخلوط ملامین و اوره در ورقه‌ورقه و عامل‌دار کردن گرافیت مؤثر است.

^۲ Al-Sherbini

^۳ Rio-Castillo



12Bp، 12Bss و 12 Bsp تقسیم شدند. در انتها تمام نمونه ها برای آنالیز طیف سنجی رامان و نمونه ی 12Bsp برای آنالیز FTIR آماده شدند. نمونه های 3Bss، 9Bss و 12Bss برای آنالیز FESEM بار دیگر به مدت 12 min و با سرعت 10000 rpm سانتریفیوژ شدند و قسمت رویی و زیرین آن ها جدا شد. در مرحله ی سوم، با هدف بررسی عامل دار شدن گرافن، نمونه ای مشابه دو مرحله ی پیشین، با سرعت دیسک 400 rpm، سرعت محفظه 200 rpm و زمان 6 h در اتمسفر هوا در حضور ملامین و اوره با نسبت های ذکر شده در جدول 1 در آسیای ماهواره ای فرآوری شدند. نمونه ی این مرحله نیز طی دو مرحله سانتریفیوژ شد.

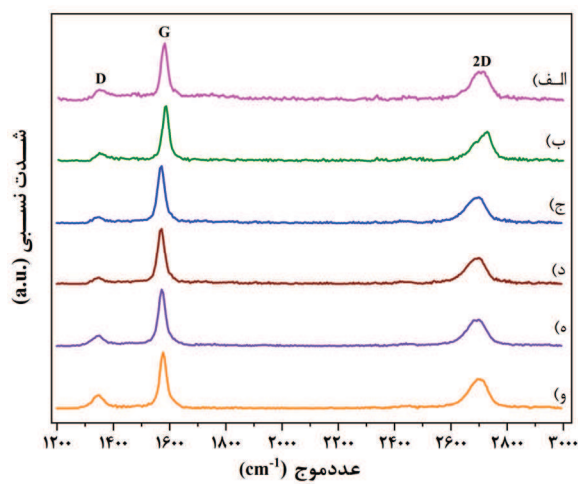
که قسمت های رویی فالكون و نمونه های 6Asp و 6Bsp که قسمت های زیری هستند، تهیه شدند. سپس، نمونه های 6 Asp و 6 Bsp برای انجام آنالیزهای طیف سنجی رامان و FESEM و نمونه ی 6 Bsp برای آنالیز FTIR آماده شدند. در مرحله ی دوم، با هدف سنجش عامل زمان، سه نمونه مانند مرحله ی اول در آسیای ماهواره ای با سرعت دیسک 400 rpm و سرعت محفظه 200 rpm در بازه های زمانی 3، 9 و 12 ساعت در اتمسفر هوا تحت آسیا قرار گرفتند. این بار نیز نمونه ها در دو مرحله سانتریفیوژ شدند. بدین ترتیب، نمونه ی 3B به 3Bp، 3Bss و 3Bsp، نمونه ی 9B به 9Bp، 9Bss و 9Bsp و نمونه ی 12B به

جدول 1- مشخصات نمونه های آماده شده در سه مرحله پس از آسیاکاری مکانیکی تر در حضور حلال NMP

کد نمونه	میزان گرافیت (g)	میزان NMP (ml)	میزان ملامین (g)	میزان اوره (g)	نسبت وزن گلوله به گرافیت	نسبت غلظت گرافیت به NMP (g/ml)	زمان آسیا (h)	تعداد دور سانتریفیوژ	قسمت جداسازی شده در سانتریفیوژ
6Asp	0/6	60	-	-	50:1	10	6	2	زیرین
6Bsp	1/2	60	-	-	25:1	20	6	2	زیرین
3Bss	1/2	60	-	-	25:1	10	3	2	رویی
9Bss	1/2	60	-	-	25:1	10	9	2	رویی
9Bsp	1/2	60	-	-	25:1	20	9	2	زیرین
12Bss	1/2	60	-	-	25:1	10	12	2	رویی
12Bsp	1/2	60	-	-	25:1	20	12	2	زیرین
12Bsss	1/2	60	-	-	25:1	10	12	3	رویی
12Bssp	1/2	60	-	-	25:1	20	12	3	زیرین
6BUsp	0/6	30	0/07	0/07	25:1	20	6	2	زیرین



حوالی عددموج $2650-2700\text{ cm}^{-1}$ مربوط به باند 2D است. در شکل ۱ (ب-و) نسبت به شکل ۱ (الف)، تغییر در عددموج ها دیده می شود. با وجود تغییر مکان محل تشکیل باندها، به دلیل دقت دستگاه (6 cm^{-1})، امکان استفاده از این شکل برای بررسی انتقال نمونه‌ها وجود ندارد.



شکل ۱- طیف رامان نمونه‌های الف) گرافیت، ب) 6Asp، ج) 3Bsp، د) 6Bsp، ه) 9Bsp، و) 12Bsp

در بررسی طیف رامان، قله‌های D به علت بی‌نظمی در اتم های کربن هیبرید شده sp^2 پدیدار می‌شود و نمایانگر میزان عیب ورقه‌ی گرافیتی یا نانورقه‌های گرافنی است، قله‌ی G به علت پیوند C-C با هیبریداسیون sp^3 در مواد گرافیتی است و به وسیله‌ی پراکندگی فونون E_{2g} ایجاد شده است که مستقیماً به ضخامت ورقه های گرافیتی مرتبط است. قله 2D (یا G') در $2650-2700\text{ cm}^{-1}$ حساس به تعداد لایه های گرافن است و در درجه ی اول برای شناسایی تک لایه، دولایه و چندلایه گرافن به وسیله شکل، پهنا و مکان قله 2D مورد استفاده قرار می‌گیرد. تغییر مکان قله 2D به عددموج های بالاتر و پهن شدگی آن، افزایش تعداد لایه ها

بدین ترتیب، نمونه‌ی 6BU به نمونه های 6BUsp، 6BUss و 6BUsp تقسیم شدند. سپس نمونه ی 6BUsp برای انجام آنالیز طیف سنجی FTIR و برای گرفتن تصاویر FESEM آماده شد.

۲-۳- آنالیز و مشخصه‌یابی

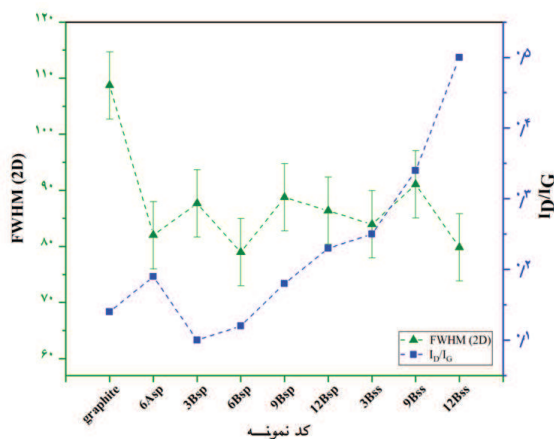
آنالیزهای طیف‌سنجی رامان (مدل Takram، شرکت Teksan، با $\lambda=523\text{ nm}$ و $\text{Resolution} = 6\text{ cm}^{-1}$)، FESEM (مدل MIRA3TESCAN-XMU، با ولتاژ 30 kv ، چک، و FTIR (مدل Thermo, Avatar، آمریکا) برای نمونه‌هایی که در بخش قبل بیان شد، استفاده شدند. برای آنالیز FESEM و FTIR، نمونه‌ها روی ویفر سیلیکونی شسته شده، اعمال شدند. برای شست‌وشو، در دو مرحله ویفرها در اتانول و استون به ترتیب به مدت 10 min در حمام تحت امواج فراصوت (Fritsch، آلمان) قرار گرفتند. سپس نمونه‌ی آماده شده روی ویفر سیلیکونی با کمک سمپلر به روش ریزش قطره آماده‌سازی شد.

۳- نتایج و بحث

برای بررسی تغییرات گرافن‌های سنتز شده در مرحله‌ی اول اثر زمان آسیاکاری تر بر ساختار گرافن های سنتز شده در مرحله ی دوم، از آنالیز طیف سنجی رامان استفاده شد. طیف رامان نمونه های گرافیت اولیه، 6Asp، 3Bsp، 6Bsp، 9Bsp و 12Bsp در شکل ۱ قابل مشاهده هستند. در طیف رامان هر شش نمونه، سه قله دیده می‌شود که قله ی اول در حوالی عددموج 1350 cm^{-1} مربوط به باند D، قله ی دوم در حوالی عددموج 1580 cm^{-1} به باند G و قله ی سوم در



موجود در ساختار گرافن [۴, ۱۶] در نمونه ی 6Asp است که ممکن است به دلیل خردتر بودن و اندازه ی طولی کم تر ذرات این نمونه باشد که سبب شده است لبه ها بیشتر و به نسبت عیوب نیز بیشتر شود. در واقع می توان گفت که افزایش نسبت وزن بیش از حد گلوله به گرافیت باعث کاهش ابعاد طولی ورقه ها می شود که احتمالاً ناشی از افزایش جرم گلوله ها است؛ درحالی که کاهش ضخامت نیز در این افزایش نسبت رخ نمی دهد. بنابراین افزایش نسبت وزنی گلوله به گرافیت باعث کاهش ابعاد طولی ورقه ها است و مسیر نهایی برای کاهش ضخامت نیست. از همین رو مابقی بررسی ها بر روی نمونه ی مطلوب تر 6Bsp، ادامه یافت.



شکل ۲- مقایسه ی مقادیر FWHM برای قله 2D و ID/IG (نمونه های الف) گرافیت، ب) 6 Asp، ج) 3 Bsp، د) 6 Bsp، ه) 9 Bsp و ۱۲ Bsp

در مقایسه ی ID/IG در نمونه های مختلف (شکل ۲)، می توان نشان داد که ID/IG در تمام نمونه های رسوب (p) نسبت به سربزها (s) دارای ID/IG کمتری هستند (3Bss, 3Bsp, 9Bss, 9Bsp, 12Bss, 12Bsp). این بدین معناست که

را نشان می دهد. به طور کلی، در تک لایه گرافن، شدت قله 2D بزرگتر از شدت باند G است و نسبت ID/IG معادل ۴ است که نشان دهنده کیفیت گرافن است. باند 2D برای گرافیت توده ای به دو قله و برای گرافن دو لایه به چهار قله تقسیم می شود. افزایش تعداد لایه ها شدت نسبی 2D را کاهش و FWHM (عرض قله در نصف بیشینه ی شدت) آن را افزایش می دهد [۱۴, ۱۵]. بنابراین، همانطور که در شکل ۱ قابل مشاهده است، با توجه به کوتاه تر بودن قله ی 2D نسبت به G و کاهش میزان چند قله ای بودن باند 2D در نمونه های گرافنی نسبت به گرافیت اولیه، به نظر می رسد که گرافن چند لایه و نه بالک و نه تک لایه تشکیل شده است.

برای بررسی دقیق تر طیف های رامان، پارامترهای FWHM برای قله 2D و نسبت ID/IG نمونه ها در شکل ۲ رسم شده است. به طور کلی در نمونه های گرافن ایزوله، اگر FWHM قله 2D حدود 30 cm^{-1} باشد، گرافن تک لایه و اگر حدود 60 cm^{-1} باشد، گرافن چند لایه است [۱۵]. بنابراین، با توجه به اینکه مقدار FWHM برای تمام نمونه های گرافنی در حدود 80 cm^{-1} گزارش شده است، می توان نتیجه گرفت که گرافن حاصل از این فرآیند، چند لایه است. از طرفی، مطابق شکل ۲، مقدار FWHM برای قله 2D در نمونه ی 6Asp بیشتر از نمونه 6Bsp است. این روند کاهش نمایانگر تعداد لایه های کمتر در نمونه ی 6Bsp است. این موضوع بیانگر آن است که افزایش نسبت وزنی گلوله به گرافیت باعث کاهش ضخامت نمونه ها نشده است. همچنین بیشتر بودن نسبت ID/IG برای نمونه ی 6Asp در مقایسه با نمونه ی 6Bsp تأییدی بر افزایش نقص های



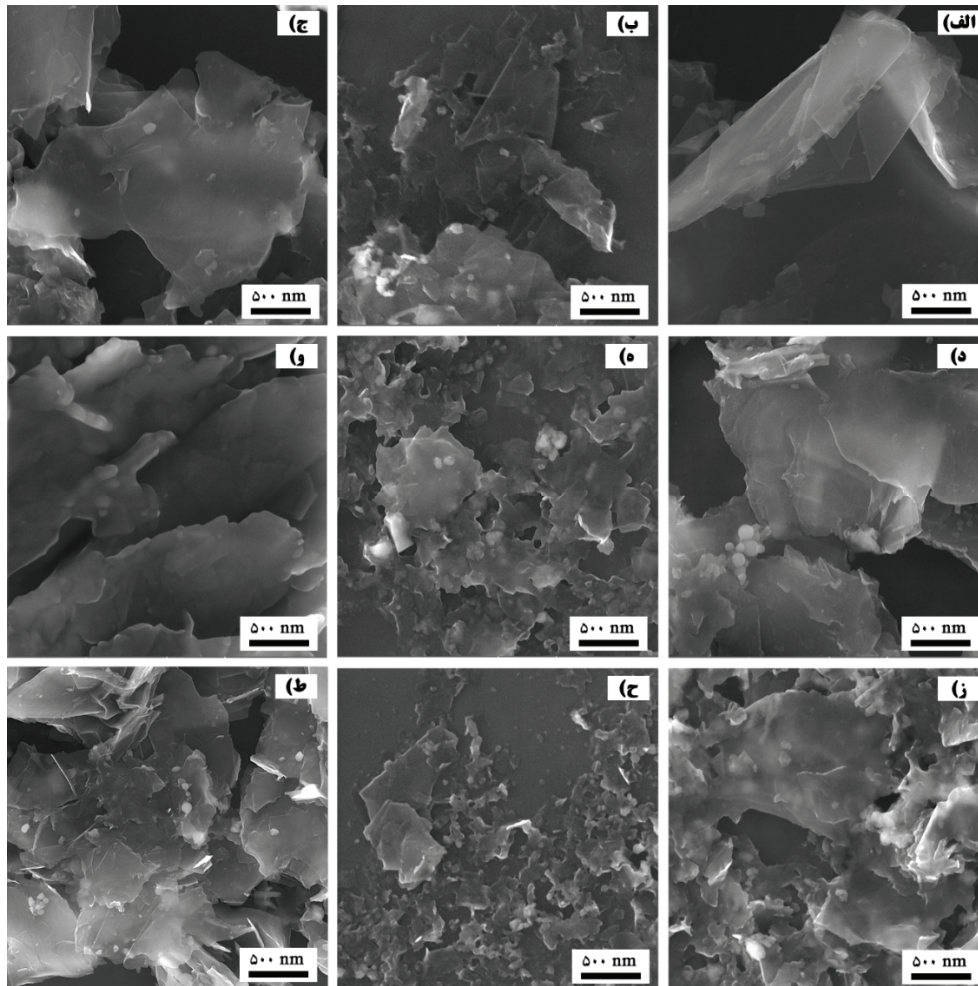
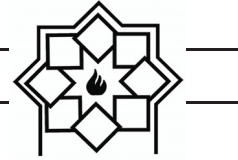
ذرات با عیوب بیشتر و احتمالاً ابعاد کوچکتر در سرریز جمع می شوند و در مقابل بخش رسوب و ته نشین حاوی ذرات با ابعاد طولی بیشتر و عیوب کمتر است. این نتیجه در تصاویر SEM نیز قابل مشاهده است. در واقع در فرآیند سانتزیفیوژ ذرات پهن تر رسوب کرده است؛ زیرا FWHM که معیاری از ضخامت ورقه ها است تفاوت معناداری ندارد. در واقع، با سانتزیفیوژ عمدتاً ورقه ها براساس ابعاد طولی و نه لزوماً بر مبنای ضخامت از هم جدا شده اند. از سوی دیگر می توان چنین برداشت کرد که با استفاده از سانتزیفیوژ مرحله به مرحله می توان ابعاد طولی مختلف گرافن را طبقه بندی و از هم جدا کرد؛ درحالی که برای رسیدن به یک استاندارد مشخص ضخامت، پارامترهای آسیا می بایست بررسی و بهینه گردد و سانتزیفیوژ تأثیری در جداسازی ضخامت نخواهد داشت.

علاوه بر این، در مقایسه ی افزایش زمان آسیا بر ابعاد طولی، عیوب و ضخامت ورقه ها (۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت)، مقایسه ی اندیس I_D/I_G و FWHM نشان می دهد که افزایش زمان آسیا باعث افزایش عیوب و کاهش ابعاد طولی ورقه ها می شود؛ درحالی که ضخامت ورقه ها نیز تغییرات معناداری دارند. در واقع با افزایش زمان آسیا، روند افزایش عیوب و کاهش ابعاد طولی کاملاً یکنواخت است؛ درحالی که با مقایسه ی FWHM نمونه ها چنین روندی دیده نمی شود. همچنین، در مقایسه ی نتایج FWHM نمونه های رسوب مرحله ی دوم (3Bsp, 6Bsp, 9Bsp, 12Bsp)، نمونه ی 6Bsp کمترین FWHM را دارد و با توجه به I_D/I_G کم تر 3Bsp و 6Bsp در مقایسه با دو نمونه ی دیگر، می توان شش ساعت آسیا (6Bsp) را به عنوان بهینه زمان نمونه ها از

حیث کمینه ی عیوب و ابعاد بزرگ در عین کمینه ضخامت معرفی کرد. از طرف دیگر، با توجه به اینکه افزایش زمان آسیا تا ۱۲ ساعت باعث افزایش FWHM نشد، می توان دریافت که زمان و نسبت بهینه ای برای آسیا کردن و وزن گلوله به گرافیت برای دستیابی به کمینه ی عیوب و در عین حال کمینه ی ضخامت وجود دارد.

نمودار FESEM نمونه های گرافیت اولیه، 3Bsp, 6Bsp, 9Bsp و 12Bsp در شکل ۳ (الف-ط) نشان داده شده است. شکل ۳ (الف) ساختار لایه ای گرافیت مورد استفاده در این پژوهش را نشان می دهد. از طرفی، در شکل ۳ (ب و ج) قابل مشاهده است که نمونه ها از ورقه های نازکی از گرافیت اولیه تشکیل شده اند و ابعاد طولی آن ها در حدود یک میکرون تا چند میکرون است. همچنین در مقایسه ی شکل ۳ (الف) با ۳ (ب-ط) مشخص است که ابعاد طولی ورقه ها نسبت به گرافیت اولیه کاهش یافته است. اگرچه، این روش، انتخاب مناسبی برای مقایسه نیست، مقایسه ی دقیق با آنالیز طیفسنجی رامان در شکل ۲ انجام شده است.

بررسی تصویر نمونه ی 3Bsp در شکل ۳ (د) نشان می دهد که حتی ریزترین ذرات جدا شده در این نمونه هنوز ابعاد طولی زیادی دارد. با مقایسه ابعاد طولی ذرات در نمونه ی 12Bsp (شکل ۳ (و)) می توان اثر افزایش زمان آسیا در خرد کردن طولی ذرات را مشاهده کرد که این شواهد با نتیجه ی طیف های رامان این دو نمونه نیز در تطابق است. در این شکل آسیب دیدن و تغییر شکل لبه های ورقه ها به دلیل زمان زیاد آسیا کاملاً محسوس است. در شکل ۳ (ه) که مربوط به نمونه ی 12Bsp است، مشاهده می شود که با افزایش زمان آسیا، اندازه طولی ذرات کم شده است.



شکل ۳- تصاویر FESEM نمونه‌های الف) گرافیت، ب) Asp ۶، ج) Asp ۶، د) Bss ۳، ه) Bss ۱۲، و) Bss ۱۲، ز) Bssp ۱۲، ح) Bsss، ۱۲ و ط) BUsp ۶

سانتریفیوژ مرحله ای امکان طبقه بندی نانورقه ها به این طریق وجود دارد.

از دو نمونه 6Bsp و 6BUsp به منظور بررسی امکان عامل دار شدن ورقه‌های گرافن در شرایط آسیا در حضور اوره و ملامین، طیف‌سنجی FTIR گرفته شد که در شکل ۴ مشاهده می شود.

قله های C-H و C-N در عدد موج های 2900 cm^{-1} ، 1500 ، 1400 ، 1000 و 900 مربوط به حلال NMP است [۱۷]. نتایج هر دو نمونه، تقریباً یکسان است، با این

از طرفی، در تصویر SEM شکل ۳ (ز)، اثر سانتریفیوژ در نمونه‌ی 12Bssp نشان داده شده است. با سانتریفیوژ کردن این نمونه به مدت ۱۵min و سرعت ۱۰۰۰rpm، ذرات مقداری آگلومره شده و ورقه های خرد شده گرافن دوباره آگلومره شده اند. به علاوه، تصویر حاصل از نمونه ی 12Bsss در شکل ۳ (ح) نشان داد که ابعاد طولی ذرات گرافن کوچک تر شده است. این تصویر دلالت بر این دارد که حتی ریزترین ذرات که پس از سه مرحله سانتریفیوژ جدا شده اند، ورقه های بسیار خرد شده گرافن هستند و با کمک

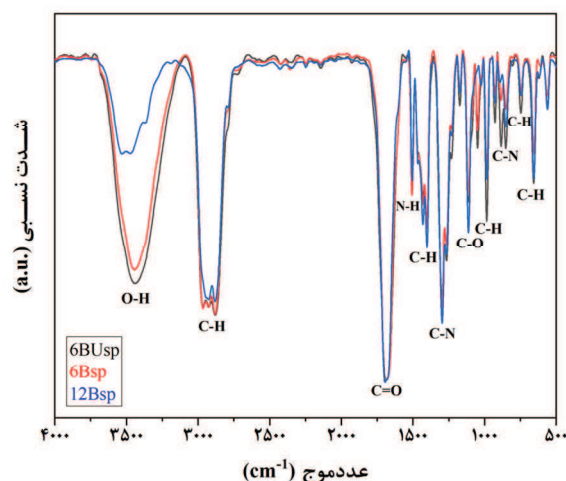


کاهش یافته است. در واقع این موضوع تأکیدی بر شکست ورقه ها و افزایش تعداد لبه هاست.

در انتها، نتایج حاصل از آنالیزهای FESEM، طیفسنجی رامان و FTIR نشان داد که حالت بهینه با انتخاب نسبت وزنی گلوله به گرافیت ۱ به ۲۵، غلظت گرافیت در g/ml ۲۰ NMP و زمان شش ساعت حاصل می‌شود. همچنین، استفاده از مخلوط اوره و ملامین می‌تواند در ورقه‌ورقه‌کردن و عامل‌دار کردن گرافیت به وسیله آسیای ماهواره‌ای در حالت تر مؤثر باشد. از طرفی، لی و همکاران [۱۸] با استفاده از یک گرم گرافیت و نسبت یک به یک بین، دوجزء NMP و اوره (هر کدام ۱۰۰ ml)، توانستند گرافنی با عیوب کم و تک لایه در مدت ۵ ساعت و با سرعت آسیای ۳۰۰۰ rpm را به روش تورق تهیه کنند. همچنین، لئون و همکاران [۳] با استفاده از DMF یا آب (20 ml) و مجموع گرافیت و ملامین به مقدار ۳۰ mg با نسبت های ۱:۱، ۱:۳ و ۱:۵ در اتمسفر هوا یا نیتروژن و در مدت ۳۰-۶۰ دقیقه و با سرعت آسیای ۲۵۰-۱۰۰ rpm، گرافن ورقه‌ورقه شده را با نسبت I_G/I_D برابر ۲/۶-۰/۶ تهیه کردند. بنابراین، مقادیر و زمان استفاده شده در بهینه سازی فرآیند ورقه‌ورقه کردن و دستیابی به گرافنی با خواص یکسان، نسبت به مقالات مشابه کمتر و مقرون به صرفه تر است.

۴- نتیجه‌گیری

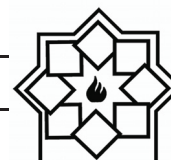
در سنتز گرافن به روش آسیای مکانیکی تر، از سه مرحله بهینه‌سازی استفاده شد. در مرحله‌ی اول برای تعیین نسبت وزنی بهینه گرافیت به گلوله، نسبت وزنی گلوله به گرافیت ۱:۲۵، ورقه‌های نازک‌تر و درعین حال کمینه‌ی عیوب و ابعاد بزرگتری از گرافن را ایجاد کرد که برای ادامه‌ی کار



شکل ۴- طیف FTIR نمونه‌های 6BUsp، 6Bsp و 12Bsp

تفاوت که در نمونه‌ی 6BUsp (شکل ۴)، شدت قله‌ها کمی بیشتر است. هر دو نمونه در حالت مایع برای آنالیز آماده شده بودند، بنابراین اثر حلال NMP در نتایج مشخص است. در طیف مربوط به نمونه 6BUsp، شدت پیوندهای C-N بیشتر شده است؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که عامل دار شدن گرافن و پیوند با نیتروژن، رخ داده است. از طرف دیگر گروه‌های OH به طور چشمگیری در مقایسه با نمونه‌های بدون ملامین و اوره تغییر داشته‌است که نشان دهنده‌ی تشکیل گروه‌های OH بر روی سطح نانورقه‌های گرافن و تقویت آب دوستی این نمونه نسبت به نمونه‌های دیگر است.

با بررسی طیف حاصل از نمونه‌ی 12Bsp و مقایسه دقیق با طیف حاصل از نمونه‌ی 6Bsp، مشاهده می‌شود که در نمونه‌ی 12Bsp، شدت پیوندهای O-H که به حلال مرتبط است کمتر و شدت پیوند C-H بیشتر شده است. با توجه به اینکه طبق مشاهدات قبلی در نمونه‌ی 12Bsp، ورقه‌های گرافن خردتر شده بودند؛ پس تعداد لبه‌ها و در نتیجه پیوندهای مرتبط با لبه‌ها افزایش و اثر متقابل حلال

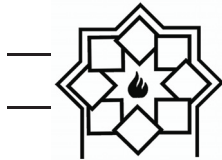


- Vazquez, "Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine", *Chemical Communications*, Vol. 47, 10936-10938, 2011.
- [4] A.-S. Al-Sherbini, M. Bakr, I. Ghoneim, M. Saad, "Exfoliation of graphene sheets via high energy wet milling of graphite in 2-ethylhexanol and kerosene", *Journal of Advanced Research*, Vol. 8, 209-215, 2017.
- [5] Y.-K. Yang, C. Han, B. Jiang, J. Icozzia, C. He, D. Shi, T. Jiang, Z. Lin, "Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage", *Materials Science and Engineering R: Reports*, Vol. 102, 1-72, 2016
- [6] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S.D. Bergin, J.N. Coleman, "Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery", *Langmuir*, Vol. 26, 3208-3213, 2010.
- [7] H. Ghanbari, M. Shafikhani, M. Daryalaal, "Graphene nanosheets production using liquid-phase exfoliation of pre-milled graphite in dimethylformamide and structural defects evaluation", *Ceramics International*, Vol. 45, 20051-20057, 2019.
- [8] م. شریف اسکندرانی، ترجمه م.ر. گواهی، "آلیاژسازی مکانیکی: نانو تکنولوژی - علم مواد - متالورژی پودر"، چاپ دوم، تهران، نشر طراح، ۱۳۹۶.
- [9] M. Yi, Z. Shen, "A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, 11700-11715, 2015.
- [10] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, "The electronic properties of graphene", *Reviews of Modern Physics*, Vol. 81, 109-162, 2009.

استفاده شد. در مرحله ی دوم، برای به دست آوردن زمان بهینه ی آسیا، از بین نمونه های آسیا شده در زمان های ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت، نمونه ی شش ساعت آسیا شده نتایج مناسب تری از حیث کیفیت و کمینه شدن عیوب و ضخامت نشان داد؛ زیرا این نمونه دارای عیوب ساختاری کمتر، ابعاد طولی بیشتر و ضخامت کمتر ورقه های گرافن در مقایسه با سایر نمونه ها بود. در مرحله ی سوم برای بررسی افزودنی ها در لایه برداری و عامل دار کردن گرافن، مخلوط مولی یکسان ملامین و اوره با درصد وزنی ۱/۸٪ گرافیت نتایج امیدبخشی را نشان داد که نیاز به بررسی های تکمیلی دارد. نتایج نشان داد که سانتریفیوژ پس از مرحله ی اول و جدا کردن پولک های گرافیت باز نشده، تنها به جداسازی ورقه های با ابعاد طولی کوچک تر کمک می کند و با استفاده از سانتریفیوژ چندمرحله ای در این روش نمی توان ضخامت های کم تر را جدا کرد؛ اگرچه می توان از سانتریفیوژ مرحله ای برای طبقه بندی و جدایش ورقه ها از نقطه نظر ابعاد طولی استفاده کرد.

۵- مراجع

- [1] W. Lu, J.-B. Baek, L. Dai, "Carbon nanomaterials for advanced energy systems: advances in materials synthesis and device applications", John Wiley & Sons, 2015.
- [2] M. Chen, C. Zhang, X. Li, L. Zhang, Y. Ma, L. Zhang, X. Xu, F. Xia, W. Wang, J. Gao, "A one-step method for reduction and self-assembling of graphene oxide into reduced graphene oxide aerogels", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, 2869-2877, 2013.
- [3] V. Leon, M. Quintana, M.A. Herrero, J.L. Fierro, A. de la Hoz, M. Prato, E.



- [11] V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim, "Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications", *Chemical Reviews*, Vol. 112, 6156-6214, 2012.
- [12] W. Zhao, M. Fang, F. Wu, H. Wu, L. Wang, G. Chen, "Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 20, 5817-5819, 2010.
- [13] A.E. Del Rio-Castillo, C. Merino, E. Díez-Barra, E. Vázquez, "Selective suspension of single layer graphene mechanochemically exfoliated from carbon nanofibres", *Nano Research*, Vol. 7, 963-972, 2014.
- [14] S. Alwarappan, A. Kumar, "Graphene-based materials: science and technology", CRC Press, 2013.
- [15] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, "Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene", *Nano Letters*, Vol. 7, 238-242, 2007.
- [16] B. Jayasena, S. Subbiah, "A novel mechanical cleavage method for synthesizing few-layer graphenes", *Nanoscale Research Letters*, Vol. 6, 1-7, 2011.
- [17] I.Z. Zahariev, E. Hristoforou, I. Markova, "Template synthesis and study of Co-Ni core/carbon shell nanoparticles", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 52, 400-414, 2017.
- [18] C.-S. Lee, S.J. Shim, T.H. Kim, "Scalable Preparation of Low-Defect Graphene by Urea-Assisted Liquid-Phase Shear Exfoliation of Graphite and Its Application in Doxorubicin Analysis", *Nanomaterials*, Vol. 10, 267, 2020.