فصلنامه‌ی علمی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۱۰، شماره‌ی ۱، بهار ۱۴۰۰

بررسی ساختاری و ریزساختاری گرافن سنتزشده 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

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۰۷ آبان ۱۳۹۹

پذیرش: ۱۶ دی ۱۳۹۹

کلیدواژه:

سنتز، گرافن، آسیای ماهواره‌ای، عامل‌دار کردن، ورقه‌ورقه‌کردن

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 سنتزشده در حضور حلال n-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) و به کمک آسیای مکانیکی تر بررسی شده‌است. 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 ۲۰g/ml NMP و زمان شش ساعت حاصل می‌شود. در انتها، امکان استفاده از مخلوط ملامین و اوره برای ورقه‌ورقه‌کردن و عامل‌دارکردن گرافن به وسیله آسیای ماهواره‌ای بررسی شد که بنابر نتایج حاصل، این مخلوط، ترکیب مؤثری برای ورقه‌ورقه‌کردن و عامل‌دارکردن همزمان گرافیت است.

۱- مقدمه

گرافن، تک‌لایه‌ای از اتم‌های کربن با پیوند sp^2 در یک شبکه لانه زنبوری است. دگرشکل‌های نانومتری موادکربنی 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 آبگریز در مقیاس نانومتری، انقلابی در علوم ایجاد کرده‌است [۱].

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

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-03]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.8.3]

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 حلال ها استفاده می‌کنند[۳]. برای تولید گرافن به کمک آسیا از فنون مختلفی بهره گرفته می‌شود که شامل پراکندن گرافیت در حلال های آلی، سنتز نانوورقه‌های عامل‌دارشده‌ی گرافن به وسیله آسیای مکانوشیمیایی، سنتز نانوورقه های 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 شده‌است[۴, ۵]. مهم‌ترین ویژگی این حلال‌ها، کشش سطحی است. در صورتی که Dδ (dispersive Hansen solubility parameter) برای یک حلال بین MPa ۲۱- ۱۵ باشد، امکان تورق گرافیت به این روش وجود دارد. Dδ برای حلال NMP حدود MPa ۱۸ گزارش شده‌است که نشان می‌دهد حلال مناسبی جهت ورقه ورقه‌کردن گرافیت است [۶].

آسیای گلوله‌ای، یک روش متداول برای فرآوری‌های 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 ورقه 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 درصورت 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 عامل‌دارکردن 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 عامل‌دارشدن گرافن به وسیله‌ی چندین گروه عاملی کمک می‌کند. هدف اصلی عامل‌دارکردن، قابلیت تورق گرافن در حلال‌های آلی است که معمولاً پس از الصاق گروه‌های آلی خاص به‌دست می‌آید. تورق ورقه‌های گرافن در حلال‌های آلی می‌تواند قدم مؤثری برای ساخت مواد نانوکامپوزیتی گرافن‌دار باشد [۱۱]. ژائو[۱] و همکاران [۱۲] با استفاده آسیای مکانیکی‌تر در حضور حلال آلی DMF، از گرافیت با ضخامت ۳۰-۸۰nm

[۱] Zhao

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-03]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.8.3]

، صفحات گرافنی (۳≤ لایه) با ضخامتی برابر nm ۱/۸-۰/۸ سنتز کردند. علاوه براین، آل-شربینی[۲] و همکاران[۴] از نفت سفید و ۲-اتیل هگزانول برای ورقه‌ورقه‌کردن 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 ورقه‌ورقه‌کردن 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 NMP g/ml ۲۰ و زمان شش ساعت حاصل می‌شود. علاوه بر این، حضور مخلوط ملامین و اوره در ورقه‌ورقه و عامل‌دارکردن گرافیت مؤثر است.

[۲] Al-Sherbini
[۳] Rio-Castillo

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 ۴۰۰rpm و سرعت محفظه ۲۰۰rpm در اتمسفر هوا انجام شد. پس از اتمام آسیاکاری و جداکردن گلوله‌ها از مواد، دو نمونه‌ی ۶A و ۶B حاصل شد که به مدت ۳۰min و با سرعت rpm ۱۰۰۰ 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 نمونه ی 6A و 6B به نمونه‌های 6As و 6Bs که قسمت های رویی و 6Ap و 6Bp که قسمت های زیری هستند، تقسیم شدند. در ادامه، نمونه هایی که از قسمت های رویی فالکون ها در مرحله‌ی قبل جدا شده بودند (6 As و 6 Bs)، برای سانتریفیوژ دور دوم به مدت ۱۵ min و با سرعت rpm ۴۰۰۰ آماده شدند. به این ترتیب، نمونه‌های 6Ass و 6Bss

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-03]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.8.3]

که قسمت های رویی فالکون و نمونه های 6Asp و 6Bspکه 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 مرحله‌ی دوم، با هدف سنجش عامل زمان، سه نمونه مانند مرحله‌ی اول در آسیای ماهواره‌ای با سرعت دیسک ۴۰۰rpm و سرعت محفظه ۲۰۰rpm در بازه های زمانی ۳ ، ۹ و ۱۲ ساعت در اتمسفر هوا تحت آسیا قرار گرفتند. این بار نیز نمونه‌ها در دو مرحله سانتریفیوژ شدند. بدین ترتیب، نمونه‌ی 3B به 3Bp، 3Bss و 3Bsp، نمونه ی 9B به 9Bp، 9Bss، 9Bsp و نمونه ی 12B به 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. نمونه‌های 3Bss، 9Bss و 12Bss برای آنالیز FESEM بار دیگر به مدت ۱۲ min و با سرعت ۱۰۰۰۰ rpmسانتریفیوژ شدند و قسمت رویی و زیرین آن‌ها جدا شد. در مرحله ی سوم، با هدف بررسی عامل‌دار شدن گرافن، نمونه‌ای مشابه دو مرحله‌ی پیشین، با سرعت دیسک ۴۰۰rpm، سرعت محفظه ۲۰۰ rpm و زمان ۶ h در اتمسفر هوا در حضور ملامین و اوره با نسبت‌های ذکر شده در جدول ۱ در آسیای ماهواره‌ای فرآوری شدند. نمونه‌ی این مرحله نیز طی دو مرحله سانتریفیوژ شد.

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های 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	۰/۶	۶۰	–	–	۵۰:۱	۱۰	۶	۲	زیرین
6Bsp	۱/۲	۶۰	–	–	۲۵:۱	۲۰	۶	۲	زیرین
3Bss	۱/۲	۶۰	–	–	۲۵:۱	۱۰	۳	۲	رویی
9Bss	۱/۲	۶۰	–	–	۲۵:۱	۱۰	۹	۲	رویی
9Bsp	۱/۲	۶۰	–	–	۲۵:۱	۲۰	۹	۲	زیرین
12Bss	۱/۲	۶۰	–	–	۲۵:۱	۱۰	۱۲	۲	رویی
12Bsp	۱/۲	۶۰	–	–	۲۵:۱	۲۰	۱۲	۲	زیرین
12Bsss	۱/۲	۶۰	–	–	۲۵:۱	۱۰	۱۲	۳	رویی
12Bssp	۱/۲	۶۰	–	–	۲۵:۱	۲۰	۱۲	۳	زیرین
6BUsp	۰/۶	۳۰	۰/۰۷	۰/۰۷	۲۵:۱	۲۰	۶	۲	زیرین

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-03]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.8.3]

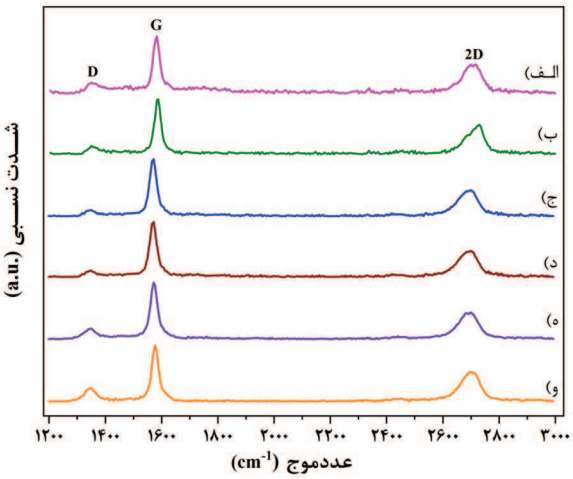
بدین ترتیب، نمونه‌ی 6BU به نمونه های 6BUp، 6BUss و 6BUsp تقسیم شدند. سپس نمونه ی 6BUsp برای انجام آنالیز طیف سنجی FTIR و برای گرفتن تصاویر FESEM آماده شد.

۲-۳- آنالیز و مشخصه‌یابی

آنالیزهای طیف‌سنجی رامان (مدل Takram، شرکت Teksan، با λ=۵۲۳nm و Resolution = ۶ cm^{-1})، FESEM (مدل MIRA3TESCAN-XMU، با ولتاژ kv ۳۰ -۰ ، چک) و FTIR (مدل Avatar، Thermo، آمریکا) برای نمونه‌هایی که در بخش قبل بیان شد، استفاده شدند. برای آنالیز FESEMوFTIR ، نمونه‌ها روی ویفر سیلیکونی شسته شده، اعمال شدند. برای شست‌وشو، در دو مرحله ویفرها در اتانول و استون به ترتیب به مدت ۱۰ 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 سنتزشده در مرحله‌ی اول (6Asp, 6Bsp) نسبت به گرافیت اولیه و همچنین بررسی اثر زمان آسیاکاری تر بر ساختار گرافن های سنتزشده در مرحله ی دوم، از آنالیز طیف سنجی رامان استفاده شد. طیف رامان نمونه ها ی گرافیت اولیه، 6Asp، 3Bsp، 6Bsp، 9Bsp و 12Bsp در شکل ۱ قابل مشاهده هستند. در طیف رامان هر شش نمونه، سه قله دیده می شود که قله ی اول در حوالی عددموج ۱۳۵۰cm^{-1} مربوط به باند D، قله ی دوم در حوالی عددموج ۱۵۸۰cm^{-1}به باند G و قله ی سوم در حوالی عددموج ۲۶۵۰-۲۷۰۰cm^{-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 (۶ cm^{-1})، امکان استفاده از این شکل برای بررسی انتقال نمونه‌ها وجود ندارد.



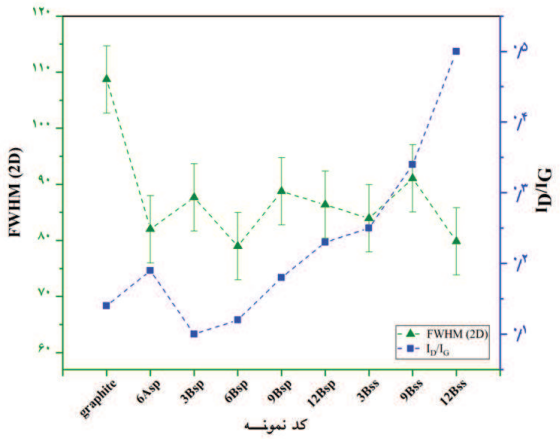
شکل ۱- طیف رامان نمونه‌های الف) گرافیت، ب)Asp ۶، ج)Bsp ۳، د)Bsp ۶، ه)Bsp ۹، و)Bsp ۱۲

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 نانوورقه‌های 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 ۲۶۵۰-۲۷۰۰cm^{-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 می گیرد. تغییر مکان قله 2D به عددموج های بالاتر و پهن شدگی آن، افزایش تعداد لایه ها

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-03]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.8.3]

را نشان می دهد. به طورکلی، در تک لایه گرافن، شدت قله 2D بزرگتر از شدت باند G است و نسبت I_{2D}/I_G 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 می‌شود. افزایش تعداد لایه‌ها شدت نسبی 2D را کاهش و FWHM (عرض قله در نصف بیشینه‌ی شدت) آن را افزایش می‌دهد [۱۴, ۱۵]. بنابراین، همانطور که در شکل ۱ قابل مشاهده است، با توجه به کوتاه‌تر بودن قله ی 2D نسبت به G و کاهش میزان چند قله‌ای بودن باند 2D در نمونه‌های گرافنی نسبت به گرافیت اولیه، به نظر می‌رسد که گرافن چندلایه و نه بالک و نه تک لایه تشکیل شده است.

برای بررسی دقیق تر طیف‌های رامان، پارامترهای FWHM برای قله 2D و نسبت I_D/I_G نمونه‌ها در شکل ۲ رسم شده‌است. به طورکلی در نمونه‌های گرافن ایزوله، اگر FWHM قله 2D حدود $۳۰cm^{-1}$ باشد، گرافن تک‌لایه و اگر حدود $۶۰cm^{-1}$ باشد، گرافن چندلایه است[۱۵]. بنابراین، باتوجه به اینکه مقدار FWHMبرای تمام نمونه های گرافنی در حدود $۸۰cm^{-1}$ گزارش شده است، می توان نتیجه گرفت که گرافن حاصل از این فرآیند، چندلایه است. از طرفی، مطابق شکل ۲، مقدار FWHM برای قله 2D در نمونه ی 6Asp بیشتر از نمونه 6Bsp است. این روند کاهشی نمایانگر تعداد لایه‌های 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 I_D/I_G برای نمونه ی 6Asp در مقایسه با نمونه ی 6Bsp تأییدی بر افزایش نقص های 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 می‌توان گفت که افزایش نسبت وزن بیش از حد گلوله به گرافیت باعث کاهش ابعاد طولی ورقه‌ها می‌شود که احتمالاً ناشی از افزایش جرم گلوله‌ها است؛ درحالی‌که کاهش ضخامت نیز در این افزایش نسبت رخ نمی‌دهد. بنابراین افزایش نسبت وزنی گلوله به گرافیت باعث کاهش ابعاد طولی ورقه‌ها است و مسیر نهایی برای کاهش ضخامت نیست. از همین‌رو مابقی بررسی‌ها بر روی نمونه‌ی مطلوب‌تر 6Bsp، ادامه یافت.



شکل ۲- مقایسه‌ی مقادیر FWHM برای قله D ۲ و I_D/I_G نمونه‌های الف) گرافیت، ب)Asp ۶، ج)Bsp ۳، د) Bsp ۶، ه)Bsp ۹، و) Bsp ۱۲

در مقایسه‌ی I_D/I_G در نمونه‌های مختلف (شکل ۲)، می‌توان نشان داد که I_D/I_G در تمام نمونه‌های رسوب (p) نسبت به سرریزها (s) دارای I_D/I_G کمتری هستند (3Bss, 3Bsp, 9Bss, 9Bsp, 12Bss, 12Bsp). این بدین معناست که

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-03]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.8.3]

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 سانتریفیوژ 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 شده‌اند. از سوی دیگر می‌توان چنین برداشت کرد که با استفاده از سانتریفیوژ مرحله به مرحله می‌توان ابعاد طولی مختلف گرافن را طبقه بندی و از هم جدا کرد؛ درحالی‌که برای رسیدن به یک استاندارد مشخص ضخامت، پارامترهای آسیا می‌بایست بررسی و بهینه گردد و سانتریفیوژ تأثیری در جداسازی ضخامت نخواهد داشت.

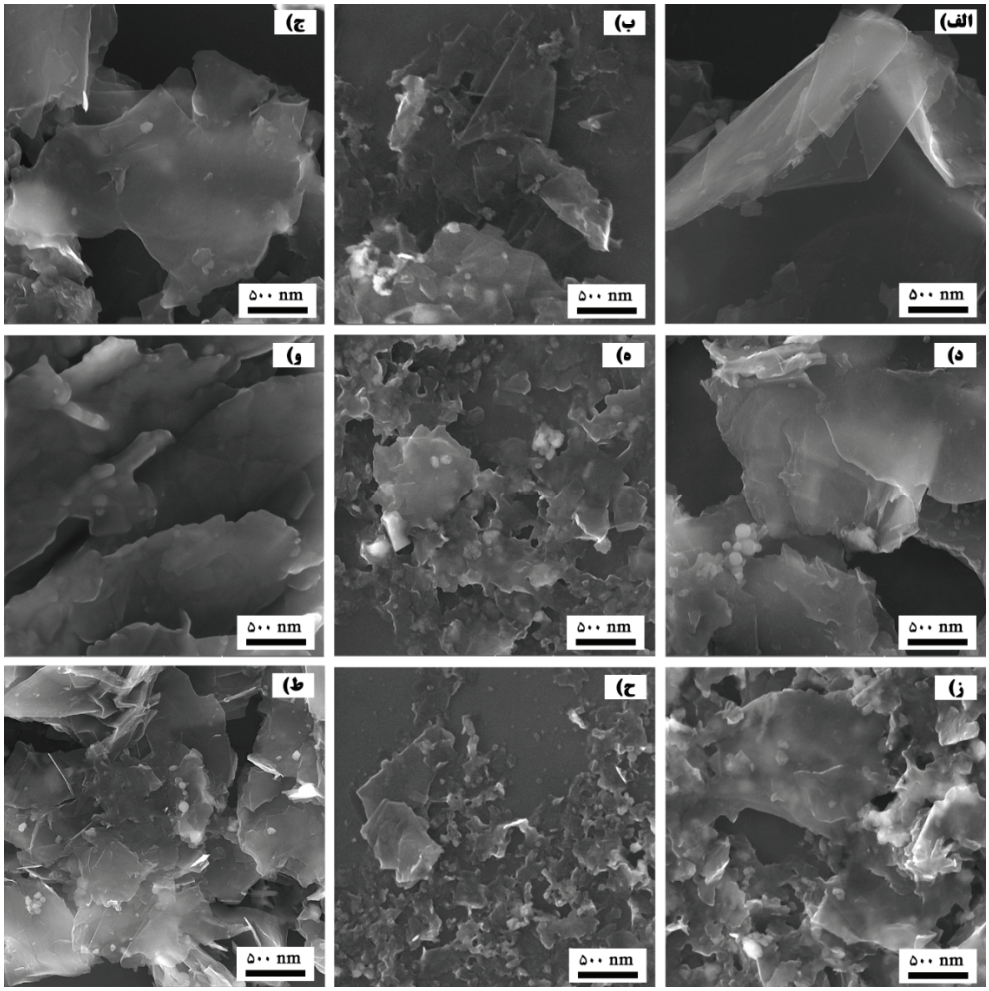
علاوه براین، در مقایسه‌ی افزایش زمان آسیا بر ابعاد طولی، عیوب و ضخامت ورقه‌ها (۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت)، مقایسه‌ی اندیس I_D/I_G و FWHM نشان می‌دهد که افزایش زمان آسیا باعث افزایش عیوب و کاهش ابعاد طولی ورقه‌ها می شود؛ درحالی‌که ضخامت ورقه‌ها نیز تغییرات معنادارای دارند. در واقع با افزایش زمان آسیا، روند افزایش عیوب و کاهش ابعاد طولی کاملاً یکنواخت است؛ درحالی‌که با مقایسه‌ی FWHM نمونه‌ها چنین روندی دیده نمی‌شود. همچنین، در مقایسه‌ی نتایج FWHM نمونه‌های رسوب مرحله‌ی دوم (3Bsp, 6Bsp, 9Bsp, 12Bsp)، نمونه ی 6Bsp کم‌ترین FWHM را دارد و با توجه به I_D/I_G کم‌تر 3Bspو6Bsp در مقایسه با دو نمونه‌ی دیگر، می‌توان شش ساعت آسیا (6Bsp) را به عنوان بهینه زمان نمونه ها از حیث کمینه‌ی 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 کمینه‌ی ضخامت وجود دارد.

نمودار FESEM نمونه‌های گرافیت اولیه، 3Bsp ،6Asp، 9Bsp،6Bsp و 12Bsp در شکل ۳ (الف–ط) نشان داده شده‌است. شکل ۳ (الف) ساختار لایه‌ای گرافیت مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد. از طرفی، در شکل ۳ (ب و ج) قابل مشاهده است که نمونه‌ها از ورقه‌های نازکی از گرافیت اولیه تشکیل شده‌اند و ابعاد طولی آن‌ها در حدود یک میکرون تا چند میکرون است. همچنین در مقایسه ی شکل ۳ (الف) با ۳ (ب–ط) مشخص است که ابعاد طولی ورقه‌ها نسبت به گرافیت اولیه کاهش یافته‌است. اگرچه، این روش، انتخاب مناسبی برای مقایسه نیست، مقایسه‌ی دقیق با آنالیز طیف‌سنجی رامان در شکل ۲ انجام شده‌است.

بررسی تصویر نمونه‌ی 3Bss در شکل ۳ (د) نشان می‌دهد که حتی ریزترین ذرات جدا شده در این نمونه هنوز ابعاد طولی زیادی دارد. با مقایسه ابعاد طولی ذرات در نمونه‌ی 12Bss (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 کاملا محسوس است. در شکل ۳ (ه) که مربوط به نمونه ی12Bsp است، مشاهده می‌شود که با افزایش زمان آسیا، اندازه طولی ذرات کم شده‌است.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-03]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.8.3]



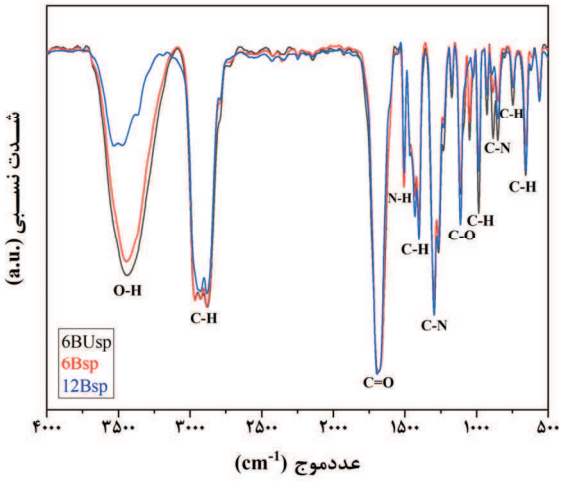
شکل ۳- تصاویر FESEM نمونه‌های الف) گرافیت، ب)Asp ۶، ج)Bsp ۶، د) Bss ۳، ه)Bsp ۱۲، و)Bss ۱۲، ز)Bssp ۱۲، ح) Bsss ۱۲ و ط)BUsp ۶

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 خردشده 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 سانتریفیوژ مرحله ای امکان طبقه بندی نانوورقه 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 عددموج های cm^{-1} ۲۹۰۰، ۱۵۰۰، ۱۴۰۰، ۱۰۰۰ و ۹۰۰ مربوط به حلال NMP است [۱۷]. نتایج هر دو نمونه، تقریباً یکسان است، با این

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-03]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.8.3]



شکل ۴- طیف FTIR نمونه‌های Bsp،۶ BUsp ۶ و Bsp ۱۲

تفاوت که در نمونه‌ی 6BUsp (شکل ۴)، شدت قله ها 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 می توان نتیجه گرفت که عامل دار شدن گرافن و پیوند با نیتروژن، رخ داده است. از طرف دیگر گروه های OH به طور چشمگیری در مقایسه با نمونه های بدون ملامین و اوره تغییر داشته‌است که نشان دهنده ی تشکیل گروه های OH بر روی سطح نانوورقه های گرافن و تقویت آب دوستی این نمونه نسبت به نمونه های دیگر است.

با بررسی طیف حاصل از نمونه‌ی 12Bsp و مقایسه دقیق با طیف حاصل از نمونه‌ی 6Bsp، مشاهده می شود که در نمونه ی 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 نمونه ی 12Bsp، ورقه های گرافن خردتر شده بودند؛ پس تعداد لبه ها و در نتیجه پیوندهای مرتبط با لبه ها افزایش و اثر متقابل حلال 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 NMP ۲۰ و زمان شش ساعت حاصل می‌شود. همچنین، استفاده از مخلوط اوره و ملامین می‌تواند در ورقه‌ورقه‌کردن و عامل‌دارکردن 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 ml ۱۰۰)، توانستند گرافنی با عیوب کم و تک لایه در مدت ۵ ساعت و با سرعت آسیای rpm ۳۰۰۰ را به روش تورق تهیه کنند. همچنین، لئون و همکاران [۳] با استفاده از DMF یا آب (ml 20) و مجموع گرافیت و ملامین به مقدار mg ۳۰و با نسبت های ۱:۱، ۱:۳ و ۱:۵ در اتمسفر هوا یا نیتروژن و در مدت ۶۰-۳۰ دقیقه و با سرعت آسیای rpm ۲۵۰-۱۰۰، گرافن ورقه ورقه 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 ورقه ورقه 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 ۲۵:۱، ورقه های نازک‌تر و درعین‌حال کمینه‌ی عیوب و ابعاد بزرگتری از گرافن را ایجاد کرد که برای ادامه‌ی کار

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-03]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.8.3]

استفاده شد. در مرحله ی دوم، برای بـه دسـت آوردن زمـان بهینه‌ی آسیا، از بین نمونه های آسیا شده در زمان هـای ۳، ۶، ۹ و ۱۲ ساعت، نمونه‌ی شش سـاعت آسـیا شـده نتـایج مناسب تری از حیث کیفیت و کمینه شدن عیوب و ضخامت نشان داد؛ زیرا این نمونه دارای عیوب ساختاری کمتر، ابعـاد طولی بیشتر و ضخامت کمتر ورقه های گـرافن در مقایسـه با سایر نمونه‌ها بود. در مرحله ی سوم برای بررسی افزودنی ها در لایه برداری و عامل دار کردن گرافن، مخلـوط مـولی یکسان ملامین و اوره با درصد وزنی ۱/۸ ٪ گرافیـت نتـایج امیدبخشی را نشان دادکه نیاز به بررسی های تکمیلـی دارد. نتـایج نشـان داد کـه سـانتریفیوژ پـس از مرحلـه ی اول و جداکردن پولک های گرافیت بازنشـده، تنهـا بـه جداسـازی ورقه های با ابعاد طولی کوچـک تـر کمـک مـی کنـد و بـا استفاده از سانتریفیوژ چندمرحله ای در این روش نمی تـوان ضـخامت هـای کـم‌تـر را جـدا کـرد؛ اگرچـه مـی تـوان از سانتریفیوژ مرحله‌ای برای طبقه بندی و جدایش ورقه هـا 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. 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. Iocozzia, 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.

[۸] م. شریف اسکندرانی، ترجمه م.ر. گواهی، "آلیاژسازی مکانیکی: نانوتکنولوژی-علم مواد-و 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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-03]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.8.3]

[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.

[Downloaded from ijcse.ir on 2025-12-03]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1400.10.1.8.3]