

پراکنده‌سازی یکنواخت نanolوله‌های کربنی در زمینه سرامیکی آلمینا-زیرکونیا به روش هتروکواگولاسیون

رقیه سلطانی، محمد علی فقیهی ثانی، سعید شاخصی

دانشگاه صنعتی شریف

samira_roso@yahoo.com

چکیده: هتروکواگولاسیون، روشی جدید و کارآمد در پراکنده‌سازی یکنواخت نanolوله‌های کربنی در زمینه‌های سرامیکی محسوب می‌شود. در این پژوهش، جهت آماده‌سازی و آب دوست کردن nanolوله‌ها، عامل دار کردن کووالانسی آن‌ها با استفاده از اسید نیتریک و اسید سولفوریک، انجام شد. در مرحله بعدی، با افزودن سوسپانسیون پایدار شده از نانولوله‌های عامل دار به سوسپانسیون حاوی ذرات نانو کامپوزیت آلمینا-زیرکونیا در $\text{pH} = 4/2$ و طی هم زدن اولتراسونیک، اتصالی قوی و برگشت ناپذیر، بین ذرات نانو کامپوزیت و نانولوله‌ها ایجاد شد. در نهایت، با شستشو، جدا نمودن و خشک کردن ترکیبات حاصل، پودر یکنواختی از نانو کامپوزیت آلمینا-زیرکونیا-نانولوله کربنی به دست آمد. در این بررسی، نحوه عامل دار شدن و پراکنده‌سازی توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشنی (SEM) و عبوری (TEM)، آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، آنالیزهای حرارتی (TGA و DTA)، طیف سنجی رaman و اندازه گیری پتانسیل زتا بررسی گردید.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، nanolوله‌های کربنی با دارا بودن مدول یانگ بالا ($\sim 1500 \text{ GPa}$)، استحکام کششی بالا ($\sim 100 \text{ GPa}$ ، نسبت طول به عرض بالا و هدایت حرارتی و الکتریکی مناسب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. با این حال، به دلیل وجود نیروهای قوی واندروالس بین این ذرات و آگلومراسیون شدید، پراکنده‌سازی موثر آنها به سختی امکان پذیر است. از سوی دیگر آب گریز بودن nanolوله‌های کربنی و قدرت ترشوندگی پایین آنها، امکان ایجاد سوسپانسیون پایدار و یکنواخت از آن‌ها را غیر ممکن می‌سازد. برای تبدیل nanolوله‌های کربنی از حالت آب گریز به آب دوست، عامل دار کردن آنها به روش‌های کووالانسی و غیر کووالانسی مطرح شده است. در روش کووالانسی، با ایجاد واکنش‌های افزایشی در دیواره nanolوله‌ها و اکسیداسیون آن‌ها، اتم‌ها یا مولکول‌های زنجیره‌ای به بدنه کربنی nanolوله‌ها می‌چسبند [۲]. در روش غیر کووالانسی، nanolوله‌ها می‌توانند از طریق اتصالات غیر کووالانسی و غیر مخرب با مولکول‌های فعال سطحی نظیر^۱ SDS یا بنزیل آکلونیوم کلراید پوشانده شوند [۳].

علیرغم تحقیقات وسیعی که در مورد کامپوزیت‌های پلیمر-^۲ CNT صورت گرفته، در کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی، نحوه پراکنده‌گی و اتصال nanolوله‌های کربنی کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. روش‌های مختلفی چون سنتر درجای nanolوله‌ها، فرآیند اختلاط در مقیاس مولکولی [۴]، کلوئید آبی [۵] می‌توانند منجر به پراکنده‌گی یکنواخت nanolوله‌های کربنی و برقراری اتصال قوی در فصل مشترک nanokامپوزیت‌های سرامیک-CNT شوند. سان^۳ و همکاران nanokامپوزیت آلمینا-CNT را به روش کلوئیدی و در محلول کاتیونی پلی اتیلن آمین (PEI)^۴ تولید کردند [۶]. در تحقیق دیگر، با پراکنده نمودن nanolوله‌های کربنی در محلول آنیونی دو دسیل سولفات (SDS)^۵ و در نتیجه ایجاد بارهای منفی بر سطح nanolوله‌های کربنی، سطوح نانولوله‌ها در اثر جاذبه

¹ Sodium dodecyl Sulfate

² Carbon nanotube

³ Sun



الکترواستاتیک با ذرات آلومینا پوشانده شد [۷]. محققان دیگری نیز از فرآیند کلوبیدی برای تهیه نانوکامپوزیت‌های آلومینا-CNT، در حضور پراکنده ساز SDS، استفاده کردند [۸ و ۹ و ۱۰]. استیلی^۱ و کاواساکی^۲ بدون استفاده از پراکنده ساز آلی، از تکیک هتروکواگولاسیون برای تهیه نانوکامپوزیت‌های آلومینا-MWNT استفاده کردند [۱۱].

فرآیند هتروکواگولاسیون بر اساس جاذبه الکترواستاتیک و یا الکترواستریک بین سطوح عمل می‌کند [۱۲]. با این روش می‌توان مقادیر بیشتری از نانولوله‌ها را در زمینه سرامیکی پراکنده نمود، که از روش‌های سنتی قابل دستیابی نیست. به علاوه، پراکنده‌سازی نانولوله‌های کربنی در ماتریس‌های مختلف و با کاربردهای متنوع با این روش امکان پذیرتر است.

هدف از این تحقیق، تبدیل نانولوله‌های کربنی از حالت آب گریز به آب دوست و پراکنده سازی یکنواخت آنها در ماتریس آلومینا-زیرکونیا به روش هتروکواگولاسیون است.

۲- روش تحقیق

جهت عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی، مقدار ۱ گرم از آن به ۶۰ میلی لیتر مخلوط اسید نیتریک و اسید سولفوریک (با نسبت حجمی ۳ به ۱)، اضافه و به مدت ۳ ساعت با استفاده از التراسونیک پراکنده‌سازی گردید. پس از آن، مواد اسیدی با عملیات شستشو و استفاده از سانتریفوژ با سرعت ۹۰۰۰rpm خارج شد تا pH خنثی حاصل شود. در نهایت نانولوله‌های عامل‌دار شده جمع آوری و در خشک کن خشک گردید. برای انجام فرایند هتروکواگولاسیون، ابتدا سوسپانسیون‌های آبی مجزایی از پودر نانو کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا (AZ) و نانولوله‌های کربنی در pH=۴/۲ تهیه گردید. پودر نانو کامپوزیت AZ، حاوی ۱۵٪ مول زیرکونیا، به روش سنتز احتراقی محلول، توسط نویسنده‌گان مقاله قبل‌تنهیه گردید [۱۳]. هر یک از این سوسپانسیون‌ها به مدت ۱ ساعت تحت عملیات اولتراسونیک قرار گرفتند. پس از آن، سوسپانسیون حاوی نانولوله کربنی قطره قطره به سوسپانسیون حاوی نانو کامپوزیت AZ که به شدت در حال هم خوردن بود، اضافه شد. پس از این مرحله، سوسپانسیون حاصل به حال خود رها شد تا ذرات نانو کامپوزیت هتروکواگوله ته نشین شود. سپس آب کاملاً شفاف بالای رسوب خارج و رسوب حاصل آنقدر با آب مقطر شستشو داده شد تا به pH خنثی برسد. در نهایت پودر حاصل خشک و از الک مش ۲۰۰ عبور داده شد.

جهت بررسی نحوه عامل‌دار شدن نانولوله‌ها و کارآمدی فرایند هتروکواگولاسیون جهت اختلاط نانولوله‌ها در زمینه نانو پودر AZ، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM)، آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، آنالیزهای حرارتی (STA)، طیف سنجی رaman و اندازه‌گیری پتانسیل زتا استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی

مطابق با نتایج FT-IR آورده شده در شکل ۱، و تحقیق موریشیتا [۱۴] پیک‌های بر جسته قابل مشاهده در عدد موج 3766cm^{-1} مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل (OH) و در عدد موج 1580cm^{-1} مربوط به گروه عاملی کربونیل (C=O) هستند. همچنین پیک ضعیفتر مشاهده شده در عدد موج 2382cm^{-1} می‌تواند مربوط به پیوند (C-H) باشد.

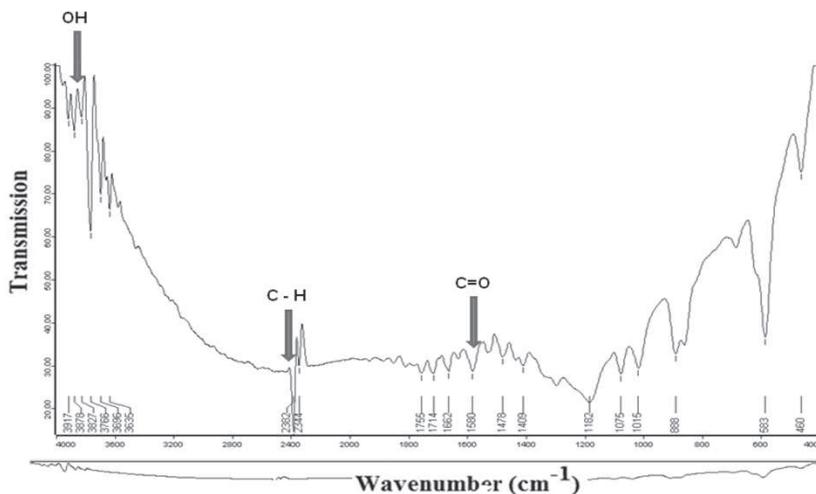
نتایج آزمون TGA از نانولوله‌های عامل‌دار شده، تحت شرایط حرارت دهی در محدوده دمایی ۲۵ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت دهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و تحت اتمسفر هوا، در شکل ۲ ارائه شده است. نانولوله کربنی

¹ Estili

² Kawasaki

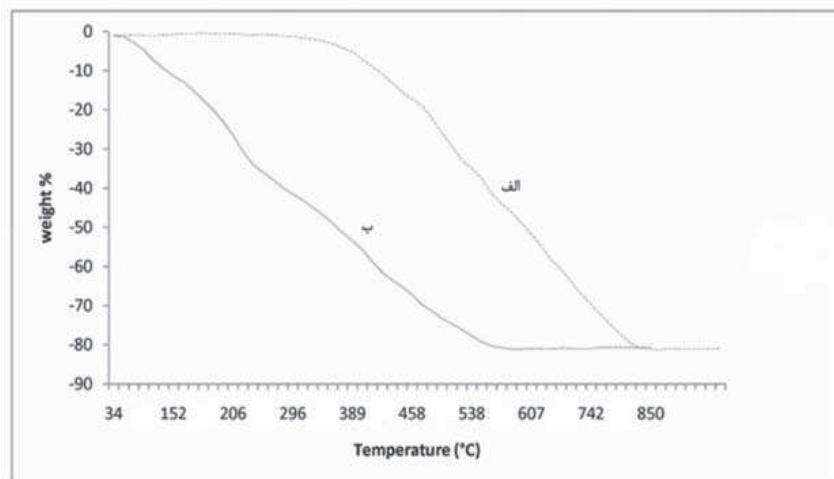


خالص از لحاظ دمایی در برابر تخریب اکسیداسیونی، پایدارتر از نانو لوله عامل دار است و تا دمای 500°C کاهش جرمی برای آن دیده نمی‌شود. از دمای 500°C تا 720°C یک کاهش جرم تدریجی ملاحظه می‌شود که ناشی از تجزیه دمایی نانو لوله‌ها در این بازه دمایی و خروج آنها به صورت CO و CO_2 است.



شکل ۱- آنالیز FT-IR نانولوله‌های عامل دار شده

کربن آمورف نسبت به نانولوله کربنی در دماهای کمتر و در محدوده دمایی 300 تا 500 درجه سانتیگراد تجزیه می‌گردد. اگر نانولوله‌های کربنی با کربن آمورف پوشانده شده باشند، افت وزنی آنها از دماهای پایین‌تری آغاز می‌شود. این موضوع در مورد نانولوله‌های عامل دار شده در شکل ۲ صدق می‌کند.

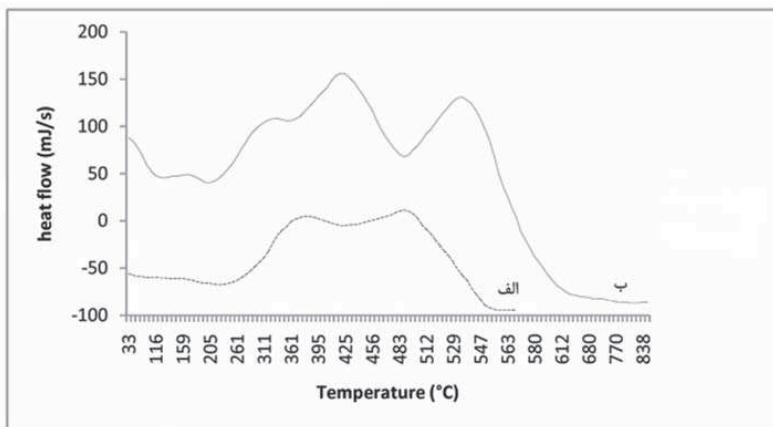


شکل ۲- نتایج نهایی آنالیز TG از نانولوله‌های کربنی (الف) پیش از عامل دار شدن (ب) پس از عامل دار شدن

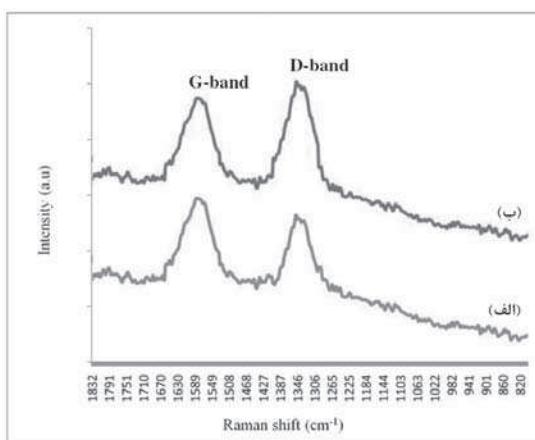
در نتایج آنالیز DTA از نانو لوله کربنی عامل دار شده (شکل ۳)، دو ناحیه عمدۀ تخریبی دیده می‌شود. وجود پیک گرمگیر ضعیف و پهن زیر 150 درجه سانتی‌گراد می‌تواند مربوط به حذف آب موجود در سیستم باشد. در محدوده دمایی 350 تا 450 درجه سانتی‌گراد، تخریب گروه‌های کربوکسیلیک صورت پذیرفته و در محدوده دمایی 512 تا 580 درجه سانتی‌گراد، تجزیه گرمایی خود نانو لوله‌ها رخ می‌دهد [۱۵ و ۱۶]. آنالیز DTA مربوط به نانولوله‌های کربنی پیش از عامل دار شدن نیز، دو پیک گرمگیر مربوط به تجزیه گرمایی اشکال مختلف کربنی و نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد.

در نتایج حاصل از طیف سنجی رaman (شکل ۴)، افزایش پارامتر ID/IG از $71/0$ (قبل از عامل دار شدن) به $1/01$ (بعد از عامل دار شدن)، بیانگر بروز مقادیری نقص ساختاری در دیواره نانولوله کربنی طی اکسیداسیون سطحی دیواره‌ها پس از عامل دار شدن است [۱۷].





شکل ۳- نتایج نهایی آنالیز DTA از نanolوله‌های کربنی (الف) پیش از عامل دار شدن (ب) پس از عامل دار شدن عامل دار کردن می‌تواند با اصلاح ساختار شیمیایی دیواره‌ها، شدت باند D را تقویت کند و در نتیجه نسبت ID/IG را افزایش دهد. اصلاح شیمیایی لایه‌های خارجی Nanolوله‌ها در اثر افزودن عامل‌های ساختاری به دیواره، باعث به هم ریختن جزئی ساختمان آنها می‌شود [۱۸].



شکل ۴- آنالیز طیف سنجی رامان (الف) قبل از عامل دار شدن (ب) بعد از عامل دار شدن

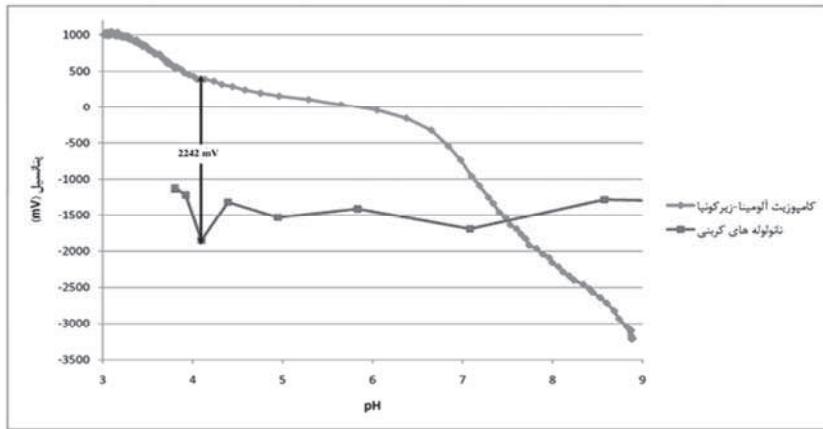
۳-۲- بررسی پراکنده‌سازی Nanolوله‌های عامل دار شده در نانوکامپوزیت AZ به روش هتروکواگولاسیون

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، گروههای عاملی موجود در سطح Nanolوله‌های کربنی پس از تعویض یونی در حضور آب مقطر، بار سطحی منفی پیدا می‌کنند. از طرف دیگر، حضور گروههای هیدروکسیل آلفوتیریک در سطوح اکسیدی، باعث می‌شود سطح ذرات آلومینیا و زیرکونیا در محیط اسیدی دارای بار مثبت و در محیط قلیایی دارای بار منفی شود.

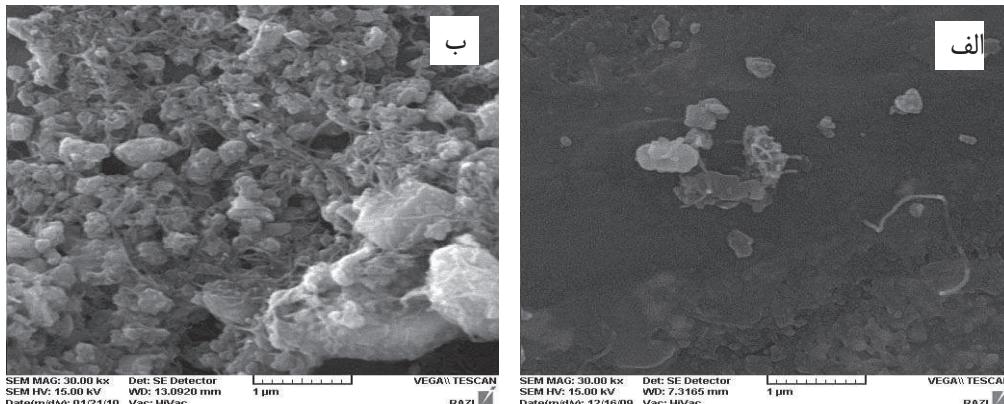
در pH=۴/۲ ماکریم اخلاف پتانسیل الکتریکی با علامت مخالف (۲۲۴۲mV) و در نتیجه ماکریم نیروی جاذبه بین ذرات CNT با بار منفی و ذرات آلومینیا با بار مثبت ایجاد می‌شود که نهایتاً باعث ایجاد اتصال قوی و برگشت ناپذیر بین ذرات Nanolوله و ذرات نانوکامپوزیت AZ می‌شود.

این اتصال قوی ناشی از جاذبه الکترواستاتیک موجود بین ذرات نانوکامپوزیت AZ و Nanolوله‌های کربنی، می‌تواند منجر به توزیع مناسب Nanolوله‌های کربنی در ماتریس AZ شود. به عبارت دیگر ذرات CNT به عنوان پایه‌ای برای جذب ذرات آلومینیا و زیرکونیا عمل می‌کنند و باعث یکنواختی توزیع آنها می‌شوند. بررسی‌های ریز ساختاری SEM از پودر حاصل از این روش اختلاط، در شکل ۶ (الف)، حاکی از پراکنده‌گی کامل ذرات CNT در زمینه ذرات AZ است.





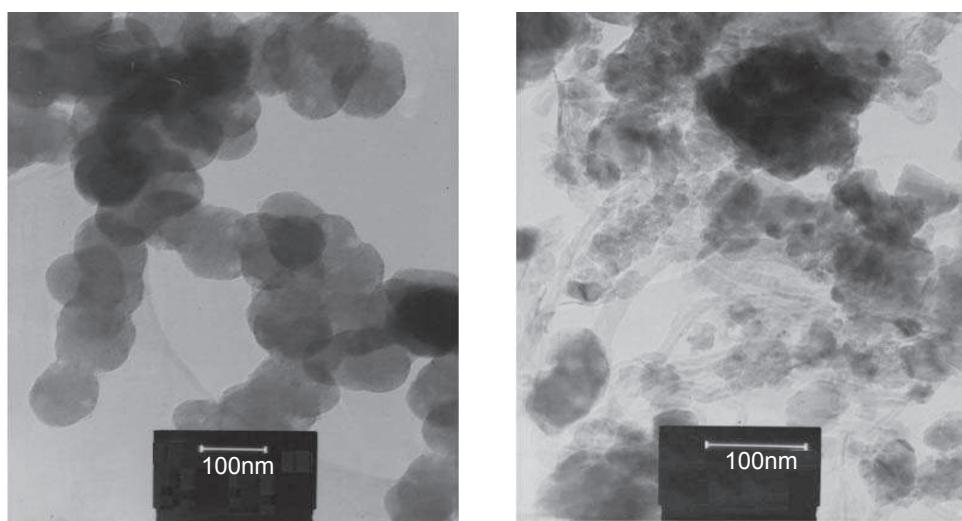
شکل ۵- اندازه گیری پتانسیل زتا در pHهای مختلف برای نانوکامپوزیت AZ و نانولوله‌های کربنی



شکل ۶- تصاویر SEM مربوط به پراکنده سازی نانولوله های کربنی در زمینه نانوکامپوزیت AZ (الف) به روش هتروکواگلاسیون (ب) از طریق اختلاط مکانیکی

در شکل ۶ (ب) که از اختلاط مکانیکی نانولوله‌های کربنی با نانو کامپوزیت AZ بدست آمده است، اتصال نانولوله‌های کربنی اولیه با زمینه AZ قابل مشاهده نیست و نانولوله‌ها به صورت آگلومره تجمع یافته‌اند. این پدیده به ماهیت آب گریز و آگلومره شونده نانولوله‌های کربنی مربوط است که با سطوح آب دوست آلومنیا و زیرکونیا ناسازگار هستند.

همچنین در تصاویر TEM، از نمونه‌های تهیه شده به روش هتروکواگلاسیون در شکل ۷ نیز چسبندگی ذرات به نانولوله‌های کربنی در اثر جاذبه الکترواستاتیک ایجاد شده بین آنها، و در نتیجه پراکنده‌ی یکنواخت CNT‌ها در ماتریس و عدم آگلومره شدن آنها کاملاً مشهود است.



شکل ۷- تصاویر TEM مربوط به اختلاط نانولوله‌های کربنی به روش هتروکواگلاسیون

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، نanolوله‌های کربنی به روش هتروکواگولاسیون، به صورت کاملاً یکنواخت در زمینه‌ای از ذرات نانوکامپوزیت آلمینیا-زیرکونیا پراکنده شد. در مرحله اول، عامل دار کردن نanolوله‌های کربنی با اسید و ایجاد پیوندهای کووالانسی و عامل‌های هیدروکسیلیک و کربوکسیلیک، بر روی دیواره بیرونی آنها و در نتیجه تغییر رفتار نanolوله‌ها از حالت آب گریز به حالت آب دوست، باعث پراکنده سازی یکنواخت نanolوله‌ها در محیط آبی و ایجاد سوسپانسیون پایدار از آنها گردید. در مرحله بعدی، با افزودن سوسپانسیون پایدار شده از نانولوله‌های عامل‌دار به سوسپانسیون حاوی ذرات نانو کامپوزیت آلمینیا-زیرکونیا در $\text{PH}=4/2$ و طی هم زدن اولتراسونیک، اتصالی قوی و برگشت ناپذیر، بین ذرات نانو کامپوزیت و نانولوله‌ها ایجاد شد. در نهایت، با شستشو، جدا نمودن و خشک کردن ترکیبات حاصل، پودر یکنواختی از نانو کامپوزیت آلمینیا-زیرکونیا-نانولوله کربنی به دست آمد.

مراجع

1. K. Tahmasebi, M. H. Paydar; material chemistry and physics 109, 156-163, 2008
2. A. G. Osorio, I. C. L. Silveira, V. L. Bueno, C. P. Bergmann, Applied Surface Science 255: 2485, 2008
3. J. Chen, MA. Hamon, H. Hu, Y. Chen, AM. Rao, PC. Eklund, RC. Haddon, Science, 282:95, 1998
4. S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee, C. B. Mo, S. H. Hong, Scripta Materialia, 53, 793-797, 2005
5. J. Sun, L. Gao, X. Jin, Ceramics International, 31, 893-896, 2005
6. J. Sun, L. Gao, W. Li, Chemistry of Materials, 14, 5169-5172, 2002
7. J. Sun, L. Gao, Carbon, 41, 1063-1068, 2003
8. G. L. Hwang, K. C. Hwang, Journal of materials Chemistry
9. A. Lewis, Journal of American Ceramic Society, 83, 2342-2359, 2000
10. Y. Guo, H. Cho, D. Shi, J. Liang, Y. Song, J. Abot, B. Poudel, Z. Ren, L. Wang, R. C. Ewing, Applied Physics Letters, 92, 2619031- 2619033, 2007
11. K. Hernadi, E. Couteau, J. W. Seo, L. Forro, Langmuir, 19, 7026-7029, 2003
12. Mehdi Estili, Akira Kawasaki, Hiroki Sakamoto, Yutaka Mekuchi, Masaki Kuno, Takayuki Tsukada, Acta Materialia, 56, 4070-4079, 2008
13. رقیه سلطانی، "ساخت قطعات نانوکامپوزیت آلمینیا-زیرکونیا-نانولوله کربنی و بررسی خواص مکانیکی قطعات حاصل"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۸
14. K. Morishita, T. Takarada, Journa of Matererial Science, 34:1169, 1994
15. D. Porwal, K. Mukhopadhyay, K. Ram, G. N. Mathur, Thermochimica Acta, 463 53–59, 2007
16. Gaixia Zhang, Shuhui Sun, Dequan Yang, Jean-Pol Dodelet, Edward Sacher, Carbon 46, 196- 205, 2008
17. J. Chen, MA. Hamon, H. Hu, Y. Chen, AM. Rao, PC. Eklund, RC. Haddon, Science, 282:95, 1998
18. Yu-Lin Hsin, Jyun-Yi Lai, Kuo Chu Hwang, Shen-Chuan Lo, Fu-Rong Chen, J. J. Kai, Carbon, 44, 3328-3335, 2006

