

پراکنده‌سازی یکنواخت نانولوله‌های کربنی در زمینه سرامیکی آلومینا- زیر کونیا 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 نانولوله‌های کربنی در زمینه‌های سرامیکی محسوب می‌شود. در این پژوهش، جهت آماده‌سازی و آب دوست کردن نانولوله‌ها، 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 آلومینا-زیر کونیا در $PH=4/2$ و طی هم زدن اولتراسونیک، اتصالاتی 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 آلومینا-زیر کونیا-نانولوله کربنی به دست آمد. در این بررسی، نحوه عامل دار شدن و پراکنده‌سازی توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM)، آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، آنالیزهای حرارتی (TGA و DTA)، طیف سنجی رامان و اندازه گیری پتانسیل زتا بررسی گردید.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، نانولوله‌های کربنی با دارا بودن مدول یانگ بالا (~ 1500 GPa)، استحکام کششی بالا (~ 100 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 واندرالس بین این ذرات و آگومراسیون شدید، پراکنده‌سازی موثر آنها به سختی امکان پذیر است. از سوی دیگر آب گریز بودن نانولوله‌های کربنی و قدرت ترشوندگی پایین آنها، امکان ایجاد سوسپانسیون پایدار و یکنواخت از آن‌ها را غیر ممکن می‌سازد. برای تبدیل نانولوله‌های 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 نانولوله‌ها و اکسیداسیون آن‌ها، اتم‌ها یا مولکول‌های زنجیره‌ای به بدنه کربنی نانولوله‌ها می‌چسبند [۲]. در روش غیر کووالانسی، نانولوله‌ها می‌توانند از طریق اتصالات غیر کووالانسی و غیر مخرب با مولکول‌های فعال سطحی نظیر SDS^1 یا بنزیل آلکونیوم کلراید پوشانده شوند [۳].

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

¹ Sodium dodecil Sulfate

² Carbon nanotube

³ Sun



الکترواستاتیک با ذرات آلومینا پوشانده شد [۷]. محققان دیگری نیز از فرآیند کلونیدی 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 تکنیک 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 آب‌گریز به آب‌دوست و پراکنده‌سازی 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 سانتریفیوژ با سرعت ۹۰۰۰rpm خارج شد تا pH خنثی حاصل شود. در نهایت نانولوله‌های عامل‌دار شده جمع‌آوری و در خشک‌کن خشک گردید.

برای انجام فرآیند 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 نویسندگان مقاله قبلاً تهیه 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 ته‌نشین 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 فرآیند هتروکواگولاسیون جهت اختلاط نانو لوله‌ها 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 رامان 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 برجسته 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.

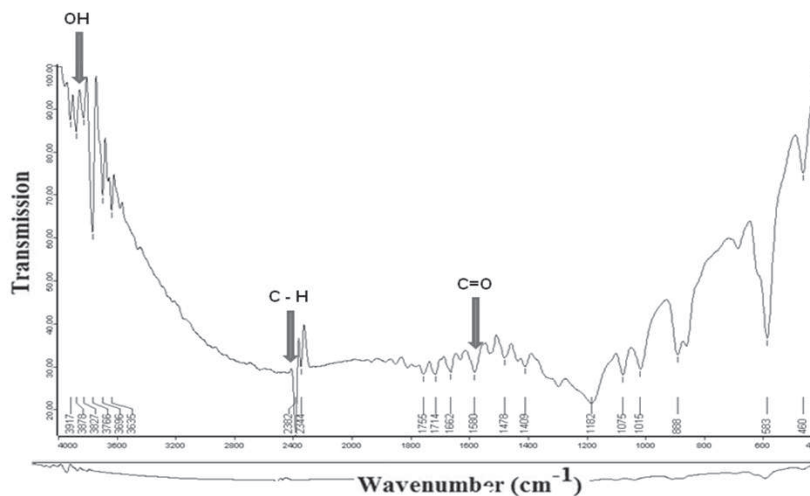
نتایج آزمون TGA از نانولوله‌های عامل‌دار شده، تحت شرایط حرارت دهی در محدوده دمایی ۲۵ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت‌دهی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ و تحت اتمسفر هوا، در شکل ۲ ارائه شده است. نانولوله کربنی

¹ Estili

² Kawasaki

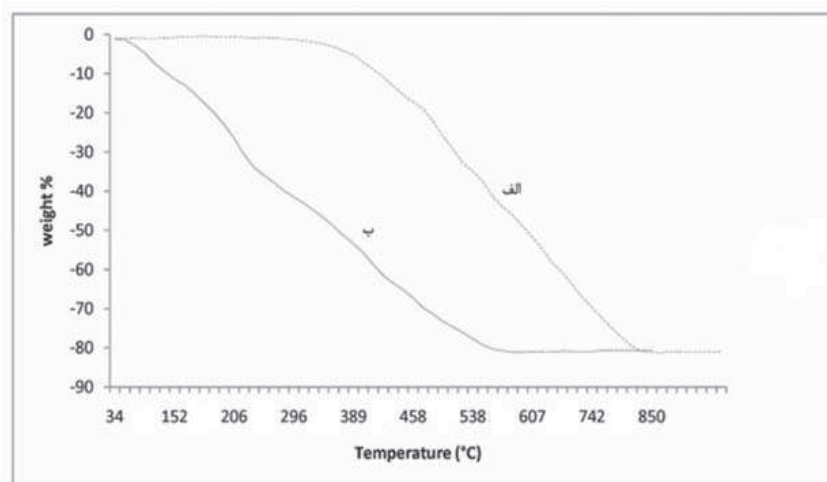


خالص از لحاظ دمایی در برابر تخریب اکسیداسیونی، پایدارتر از نانو لوله عامل دار است و تا دمایی 500°C کاهش جرمی برای آن دیده نمی‌شود. از دمایی 500°C تا 720°C یک کاهش جرم تدریجی ملاحظه می‌شود که ناشی از تجزیه دمایی نانو لوله‌ها در این بازه دمایی و خروج آنها به صورت CO و CO_2 است.



شکل ۱- آنالیز FT-IR نانو لوله‌های عامل دار شده

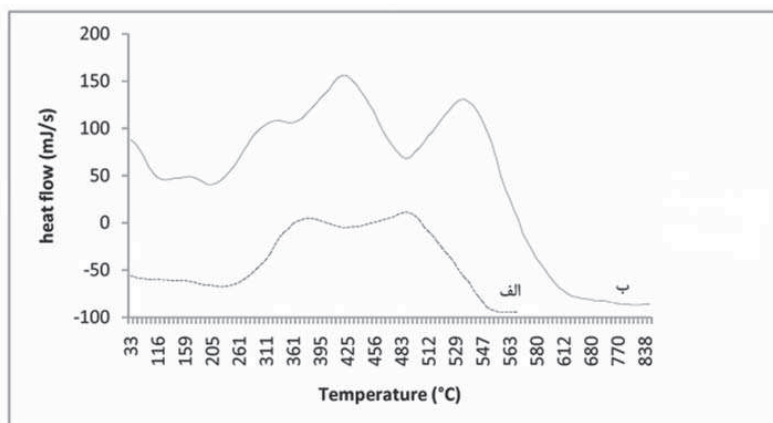
کربن آمورف نسبت به نانو لوله کربنی در دماهای کمتر و در محدوده دمایی 300 تا 500 درجه سانتیگراد تجزیه می‌گردد. اگر نانو لوله‌های کربنی با کربن آمورف پوشانده شده باشند، افت وزنی آنها از دماهای پایین‌تری آغاز می‌شود. این موضوع در مورد نانو لوله‌های عامل دار شده در شکل ۲ صدق می‌کند.



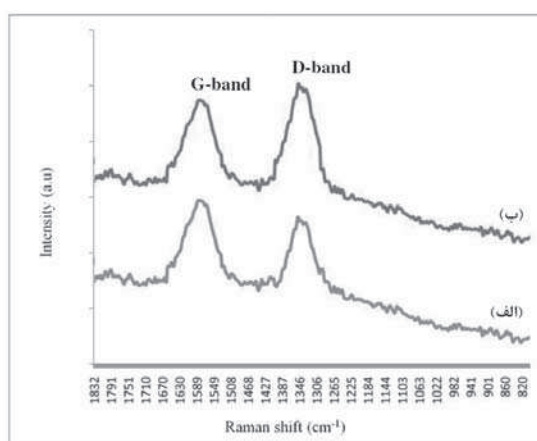
شکل ۲- نتایج نهایی آنالیز TG از نانو لوله‌های کربنی (الف) پیش از عامل دار شدن (ب) پس از عامل دار شدن

در نتایج آنالیز DTA از نانو لوله کربنی عامل دار شده (شکل ۳)، دو ناحیه عمده تخریبی دیده می‌شود. وجود پیک گرماگیر 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 نانو لوله‌های کربنی پیش از عامل دار شدن نیز، دو پیک گرماگیر مربوط به تجزیه گرمایی اشکال مختلف کربنی و نانو لوله‌های کربنی را نشان می‌دهد.

در نتایج حاصل از طیف سنجی رامان (شکل ۴)، افزایش پارامتر ID/IG از 0.71 (قبل از عامل دار شدن) به 1.01 (بعد از عامل دار شدن)، بیانگر بروز مقادیری نقص ساختاری در دیواره نانو لوله کربنی طی اکسیداسیون سطحی دیواره‌ها پس از عامل دار شدن است [۱۷].



شکل ۳- نتایج نهایی آنالیز DTA از نانولوله‌های 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 نانولوله‌ها 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

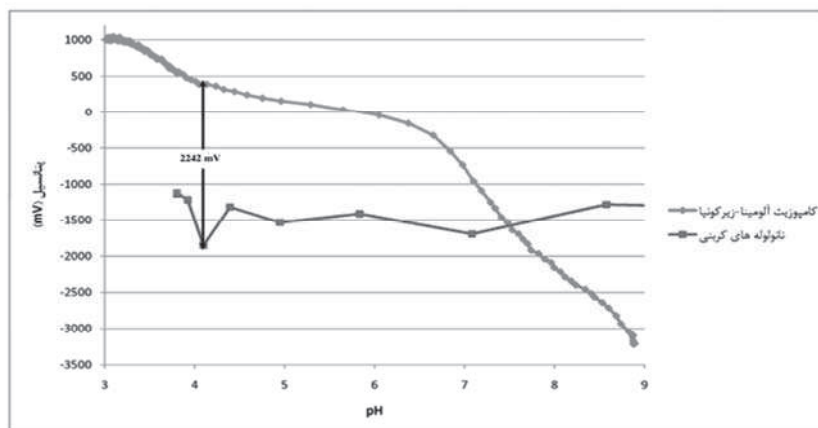
۳-۲- بررسی پراکنده‌سازی نانولوله‌های عامل‌دار شده در نانوکامپوزیت AZ به روش هتروکواگولاسیون

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

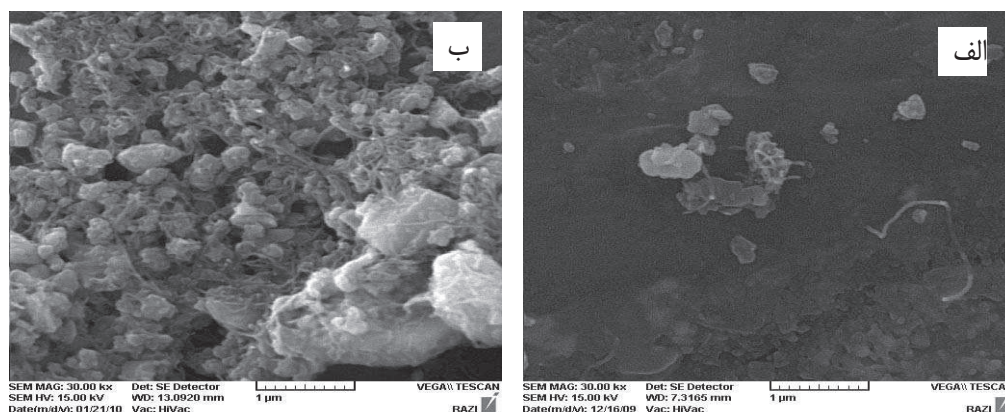
در pH=۴/۲ ماکزیمم اختلاف پتانسیل الکتریکی با علامت مخالف (۲۲۴۲mV) و در نتیجه ماکزیمم نیروی جاذبه بین ذرات CNT با بار منفی و ذرات آلومینا با بار مثبت ایجاد می‌شود که نهایتاً باعث ایجاد اتصال قوی و برگشت ناپذیر بین ذرات نانولوله و ذرات نانوکامپوزیت AZ می‌شود.

این اتصال قوی ناشی از جاذبه الکترواستاتیک موجود بین ذرات نانوکامپوزیت AZ و نانولوله‌های کربنی، می‌تواند منجر به توزیع مناسب نانولوله‌های کربنی در ماتریس AZ شود. به عبارت دیگر ذرات CNT به عنوان پایه‌ای برای جذب ذرات آلومینا 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.



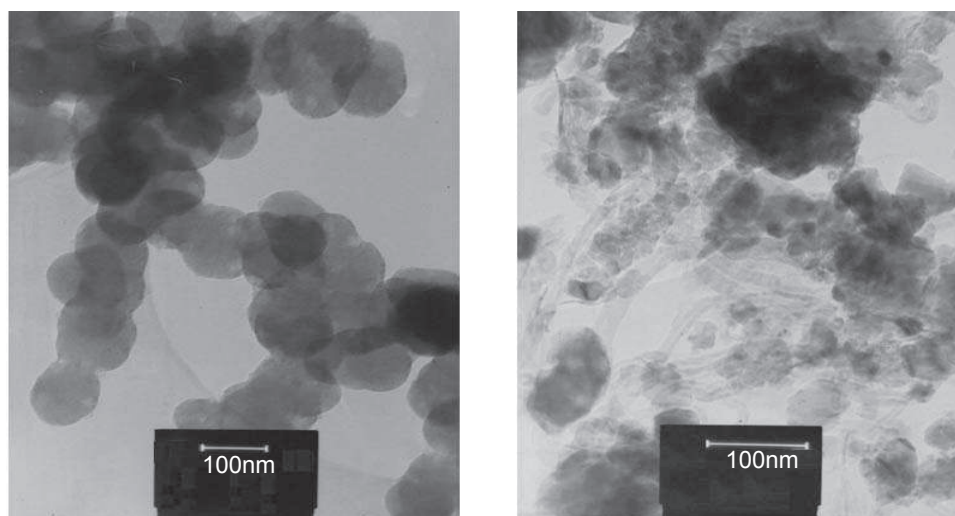


شکل ۵- اندازه گیری پتانسیل زتا در pHهای مختلف برای نانوکامپوزیت AZ و نانولوله های کربنی



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

در شکل ۶ (ب) که از اختلاط مکانیکی نانولوله های کربنی با نانو کامپوزیت AZ بدست آمده است، اتصال نانولوله های کربنی اولیه با زمینه AZ قابل مشاهده نیست و نانولوله ها به صورت آگلومره تجمع یافته اند. این پدیده به ماهیت آب گریز و آگلومره شونده نانولوله های کربنی مربوط است که با سطوح آب دوست آلومینا و زیرکونیا ناسازگار هستند. همچنین در تصاویر TEM، از نمونه های تهیه شده به روش هتروکواگولاسیون در شکل ۷ نیز چسبندگی ذرات به نانولوله های کربنی در اثر جاذبه الکترواستاتیک ایجاد شده بین آنها، و در نتیجه پراکندگی یکنواخت CNTها در ماتریس و عدم آگلومره شدن آنها کاملاً مشهود است.



شکل ۷- تصاویر TEM مربوط به اختلاط نانولوله های کربنی به روش هتروکواگولاسیون

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، نانولوله‌های کربنی به روش هتروکوآگولاسیون، به صورت کاملاً یکنواخت در زمینه‌ای از ذرات نانوکامپوزیت آلومینا- زیرکونیا پراکنده شد. در مرحله اول، عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی با اسید و ایجاد پیوندهای کووالانسی و عامل‌های هیدروکسیلیک و کربوکسیلیک، بر روی دیواره بیرونی آنها و در نتیجه تغییر رفتار نانولوله‌ها از حالت آب‌گریز به حالت آب‌دوست، باعث پراکنده‌سازی یکنواخت نانولوله‌ها 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 نانوکامپوزیت آلومینا-زیرکونیا در $\text{PH}=4/2$ و طی هم‌زدن اولتراسونیک، اتصالی قوی و برگشت‌ناپذیر، بین ذرات نانوکامپوزیت و نانولوله‌ها ایجاد شد. در نهایت، با شستشو، جدا نمودن و خشک کردن ترکیبات حاصل، پودر یکنواختی از نانوکامپوزیت آلومینا-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
۱۳. رقیه سلطانی، "ساخت قطعات نانوکامپوزیت آلومینا- زیرکونیا- نانولوله کربنی و بررسی خواص مکانیکی قطعات حاصل"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۸
14. K. Morishita, T. Takarada, Journal of Material 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