

# بررسی عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی در محیط الکتروشیمیایی

مریم مختاری فر، حامد عرب، مرتضی مغربی، مجید بنی آدم، امین قمشه

گروه مهندسی شیمی

دانشگاه فردوسی مشهد

مشهد، ایران

eng\_mokhtarifar@yahoo.com

چکیده — در دو دهه‌ی گذشته، نانولوله‌ها به دلیل خواص ویژه و منحصر به فرد، به طور گسترده در کامپوزیت‌های پلیمری و در صنایع مختلف مانند خودروسازی و صنعت برق به کار برده می‌شوند. اما با وجود این، استفاده موثر از نانولوله‌ها نیازمند پراکندگی آنها می‌باشد. عامل‌دار کردن نانومواد به عنوان یکی از روش‌ها برای پراکندگی نانومواد مطرح است.

در این مقاله، نانولوله‌های کربنی در یک محیط الکتروشیمیایی تحت فرآوری قرار گرفتند. در ادامه نانولوله‌های فرآوری شده به این روش با روش‌های شیمیایی موثری مانند روش مایکروویو مقایسه شدند. نتایج آنالیزهای گراموزن‌سنجی، طیف‌سنجی فرابنفش، میکروسکوپ نوری و رسانایی الکتریکی نشان می‌دهد که استفاده از این روش تا حد زیادی سبب افزایش بازده فرآیند می‌شود. کاهش زمان فرآیند و عدم نیاز به تجهیزات متداول را می‌توان از دیگر مزایای این روش به شمار آورد.

امروزه عامل دار کردن به عنوان یک روش موثر و متداول به کار برده می‌شود [۱۳]. عامل‌دار کردن نانولوله‌ها به دو صورت فیزیکی (غیر کووالانسی) و شیمیایی (کووالانسی) انجام می‌شود [۱۴]. تاکنون عامل دار کردن غیر کووالانسی نانولوله‌ها به وسیله‌ی اجزای گوناگون از جمله سورفکتانتها [۱۵] صورت گرفته است. هر چند عامل دار کردن غیر کووالانسی قادر است که خواص ذاتی نانولوله‌ها را حفظ کند [۱۳]. تحقیقات نشان داده است که استفاده از سورفکتانت‌ها باعث مشکلات زیست محیطی می‌شود [۱۰]. از طرفی استفاده از آنها ممکن است باعث کاهش هدایت الکتریکی در نانولوله‌ها شود [۱۶]. اگر چه عامل‌دار کردن شیمیایی نانولوله‌ها میتواند حلالیت نانولوله‌ها را افزایش دهد و به خالص سازی فرآیند کمک کند [۱۶] اما این روش اغلب منجر به صدمه به نانولوله‌ها می‌شود [۱۳]. برخلاف روشهای شیمیایی مرسوم، در عامل دار کردن الکتروشیمیایی تخریب کمتری در ساختار نانولوله‌ها صورت می‌گیرد [۱۸، ۱۹]. با وجود این، پایین بودن بازده و زمان فرآیند بالا از معایب این روش می‌باشد.

واژه‌های کلیدی — نانولوله‌های کربنی؛ عامل دار کردن؛ اتیلن دی

آمین؛ مایکروویو

## ۱. مقدمه

در دو دهه‌ی گذشته، نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص ویژه و منحصر به فرد، از جمله مدول یانگ بالا [۲] و هدایت الکتریکی خوب [۳] به طور گسترده در سنسورهای الکتروشیمیایی [۴] و کامپوزیت‌های پلیمری [۵] به کار برده شده‌اند. اگرچه کاربرد نانولوله‌ها باعث افزایش در خواص مکانیکی و الکتریکی کامپوزیت‌های پلیمری می‌شود، اما با وجود این استفاده موثر از نانولوله‌ها نیازمند پراکندگی مناسب آنها است [۷]. این در حالیست که سطح غیر قطبی نانولوله‌ها و همچنین وجود نیروهای واندوالس بین آنها سبب شده است که نانولوله‌ها در محلولهای قطبی نامحلول بوده [۸] و در اکثر محیط‌ها تمایل به کلوخه شدن داشته باشند [۹]. برای غلبه بر این مشکل، روش‌های مکانیکی از جمله استفاده از امواج ماورای صوت و هم زدن مکانیکی به کار برده شده اند [۱۰]. با وجود این در این روش‌ها نانولوله‌ها به طور موقت در محلول پراکنده میشوند [۱۱]. برای ایجاد پایداری در حلالیت نانولوله‌ها،

در نهایت سوسپانسیون حاصل شده در هر دو روش فیلتر و نانولوله های کربنی چندین بار با دی متیل فرمامید و آب دیونیزه شسته و در پایان خشک می شوند.

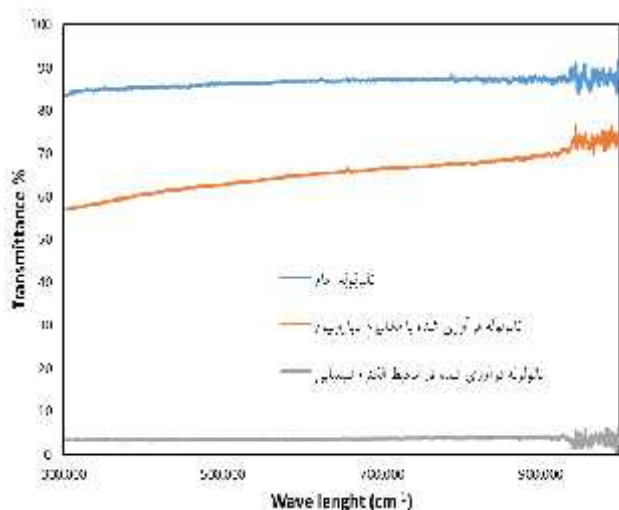
### ۳. آنالیزها

در این مقاله به منظور بررسی نمونه های فرآوری شده به روش میکروویو و الکتروشیمیایی، از آنالیزهای طیف سنجی مادون قرمز، گراموزن سنجی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و رسانایی الکتریکی استفاده شده است.

### ۴. نتایج و بحث

#### ۴.۱. طیف سنجی فرابنفش

در شکل ۱، نمودار طیف سنجی مرئی-فرابنفش برای شدت نور عبوری از محلول نانولوله‌های پراکنده شده در آب را نشان می‌دهد. در این منحنی درصد عبور نور بر حسب طول موج رسم شده است.



شکل ۱: نمودار میزان نور عبوری در طیف سنجی فرابنفش

باید توجه داشت که میزان عبور نور برای نمونه‌ی خام، ۱۰۰ درصد می‌باشد. از آنجاییکه میزان عبور نور ۱۰۰ درصد به معنای عدم وجود ذرات شناور در حلال است. لذا می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌ی اولیه در حلال پراکنده نشده و به طور کامل در ظرف ته‌نشین شده است.

همانطور که در این نمودار قابل مشاهده است، نور عبوری از نمونه‌های فرآوری شده به نسبت نمونه‌ی خام درصد پایین تری را نشان می‌دهند. از طرفی نور عبوری از نمونه با ذرات موجود درون نمونه رابطه مستقیم دارد و افزایش ذرات در محلول سبب کاهش عبور نور می‌شود. در نتیجه از این کاهش شدت نور عبور می‌توان این‌گونه برداشت نمود که ذرات شناور موجود در نمونه کمتر رسوب کرده است. یکی از عوامل موثر در پراکندگی نانولوله‌ها و عدم ته‌نشینی در حلال، عامل دار شدن نانولوله‌ها است. از این رو کاهش عبور نور در نمونه‌های فرآوری شده احتمالاً به

### کاربرد نانولوله های کربنی عاملدار شده در صنعت برق و انرژی :

امروزه نانولوله های کربنی به دلیل رسانایی الکتریکی بالا و خواص فوق العاده دیگر مانند چگالی کم و استحکام بالا، در صنعت برق می تواند جایگزین فلزات رسانا مانند مس و آلومینیم شود. با ترکیب نانولوله های عاملدار شده در محیطهای مختلف مانند پلیمرها، سلولز و ... ترکیباتی ساخته می شود که از آنها برای کاربردهای زیر میتوان بهره برد:

- افزایش مقاومت مکانیکی کابل های انتقال به دلیل خاصیت مکانیکی و رسانایی الکتریکی بالا نسبت به وزن کم [21]

- کاهش تلفات حرارتی کابلها و تاسیسات وابسته [22]

- خاصیت تاخیر دهنده گی آتش سوزی کابلهای برق [22]

- کاربرد در ادوات تبدیل انرژی [23]

- کاربرد در ادوات نیمه‌هادی [23]

- کاربرد در حسگرها و فتوولتائیک‌ها [24]

با وجود این، استفاده از نانولوله ها برای دستیابی به امکانات بالا نیازمند عاملدار شدن نانولوله ها میباشد و بدون گذر از این مرحله استفاده از خواص عالی نانولوله ها در اکثر صنایع امکان پذیر نیست. از آنجاییکه کاهش هزینه های نهایی در هر یک از صنایع از جمله صنعت برق دارای اهمیت زیادی میباشد، استفاده از یک روش اقتصادی و مقرون به صرفه برای تولید نانومواد عاملدار شده بسیار ضروری میباشد.

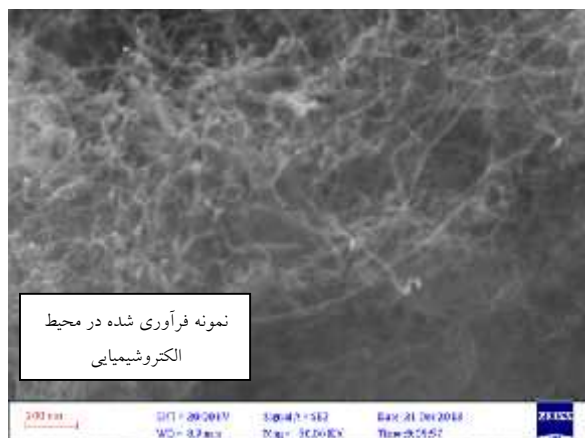
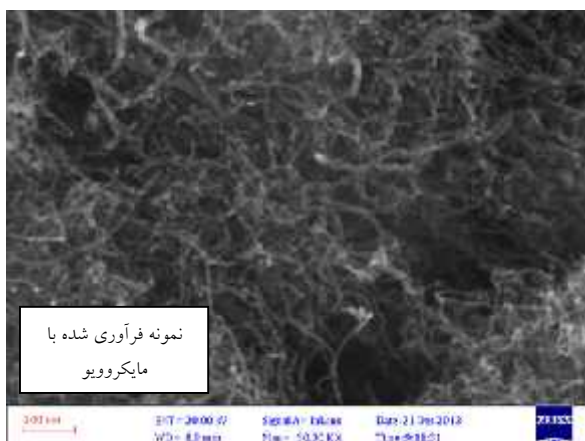
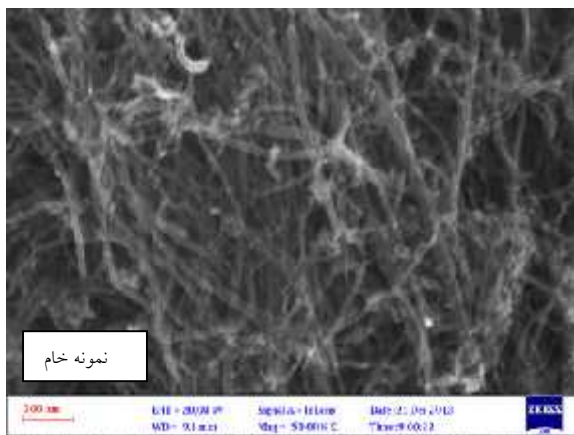
در مقاله حاضر نانولوله های کربنی در محیط الکتروشیمیایی به طور موثری عامل دار می شوند. در ادامه نتایج حاصل از این فرآیند با روش موثر و شناخته شده دیازونیوم مقایسه می شود.

### ۲. روش آزمایش

در روش میکروویو، برای تولید نانولوله فرآوری شده به روش میکروویو، در ابتدا ۲۰ میلی گرم نانولوله کربنی چند جداره به همراه ۲۰۰ میلی گرم اتیلن دی آمین و ۲۰۰ میلی گرم نیترات سدیم به مدت ۲ ساعت تحت امواج فراصوت قرار می گیرد. در ادامه سوسپانسیون حاصله به مدت ۴۵ دقیقه درون دستگاه میکروویو قرار داده می شود. در روش الکتروشیمیایی نیز نانولوله اولیه و اتیلن دی آمین تحت ولتاژ ثابت ۲۰ ولت قرار داده می شود. به این منظور از ۲ الکتروود رسانا و یک محلول الکتروولیت مناسب استفاده شد. در ادامه با انجام واکنشهای الکتروودی نانولوله ها در ابتدا آلکیل دار شده و در ادامه طی مکانیزم آمین دار کردن، عامل دار می شوند.

### ۴.۳. میکروسکوپ الکترونی عبوری

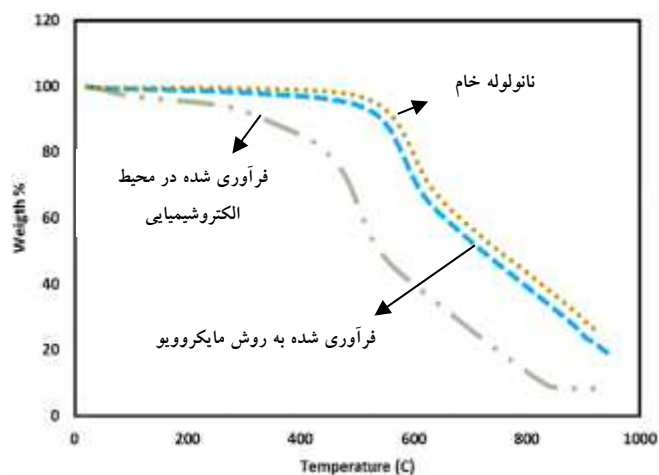
برای بررسی ساختار سطحی نانولوله‌ها قبل و بعد از فرآیند عامل دار شدن، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه‌ی اولیه و نمونه‌های فرآوری شده در محیط الکتروشیمیایی و نمونه مایکروویو مورد مطالعه قرار گرفت.



### ۴.۲. گرماوزن سنجی

از جمله آنالیزهای حرارتی مورد استفاده در بررسی عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی، آنالیز گرماسنجی وزنی است. روش گرماسنجی یک روش تحلیلی است که به وسیله‌ی آن می‌توان مقدار تغییر در وزن یک ماده را به عنوان تابعی از زمان و دما محاسبه کرد. این روش بسیار ساده و در عین حال بسیار دقیق است. حساسیت بالای این روش که ۰.۱ میلی گرم/دقیقه است باعث می‌شود که بتوان با دقت بالایی جرم کاهش یافته را در یک زمان کوتاه تعیین کرد. در این آنالیز، دمای نمونه تحت شرایط هوا یا یک اتمسفر بی‌اثر مانند آرگون و هلیوم افزایش می‌یابد که این افزایش دما باعث تجزیه نمونه می‌شود. با توجه به دمای شروع و پایان در مورد نانولوله‌های کربنی خام تغییر وزن، در اتمسفر هوا، معمولاً به علت اکسیداسیون کربن‌ها به دی‌اکسید کربن گازی رخ می‌دهد.

شکل ۲، منحنی گرماوزن سنجی نمونه‌های خام و فرآوری شده را نشان می‌دهد.

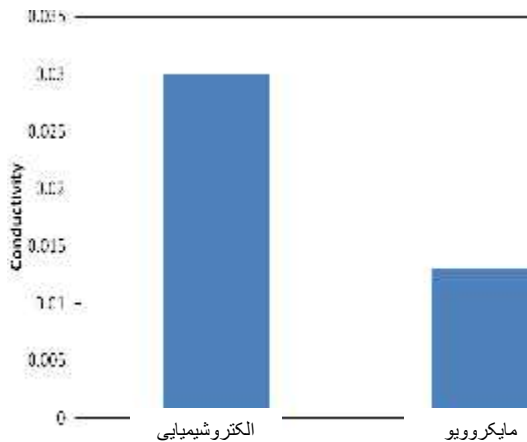


شکل ۲: نمودار گرماوزن سنجی نمونه‌ها

اگرچه دمای تجزیه شدن نانولوله‌های کربنی در بازه‌ی بین ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد اتفاق می‌افتد [۲۰]، اما وجود ناخالصی در نانولوله‌های کربنی باعث می‌شود که در نمودار گرماسنجی مربوط به آن افت‌های وزنی در دماهای پایینتر نیز مشاهده شود. بر خلاف نمونه خام، در نمونه‌های فرآوری شده یک کاهش وزن در بازه‌های پایینتر از ۵۰۰ رخ می‌دهد. از آنجاییکه گروه‌های آمینی در بازه ۱۰۰-۳۵۰ درجه سانتیگراد تجزیه می‌شوند، کاهش وزن در این بازه در نمونه‌های فرآوری شده را به وجود گروه‌های آمینی می‌توان نسبت داد.

شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری برای نمونه های خام و فرآوری شده

شده



شکل ۴: مقایسه رسانایی الکتریکی کامپوزیت های ساخته شده به روش مایکروویو

و الکتروشیمیایی

## ۵. نتیجه گیری

با توجه به آنالیزهای انجام شده و مقایسه نمونه های فرآوری شده با نمونه خام، عاملدار شدن نمونه ها مشهود است. از طرفی نتایج آنالیزهای طیف سنجی فرابنفش و گرماوزن سنجی به وضوح نشان میدهد که فرآوری نانولوله ها در محیط الکتروشیمیایی باعث افزایش بازده فرآیند می شود. افزایش بازده عاملدار شدن در نمونه الکتروشیمیایی در نهایت منجر به افزایش رسانایی نمونه کامپوزیت ساخته شده به این روش میشود.

همانطور که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشخص است، در هر سه نمونه حالت استوانه‌ای نانولوله‌ها قبل و بعد از عامل‌دار شدن حفظ شده است. از آنجاییکه این تصاویر سه بعدی هستند، می‌توان نتیجه گرفت که در اثر عامل‌دار کردن به هر دو روش مایکروویو و الکتروشیمیایی در مدت زمان کوتاه، دیواره‌ی لوله‌ای شکل نانولوله‌ها تخریب نمی‌شود. این عدم تغییر به عنوان یک مزیت برای عامل‌دار کردن به دو روش ذکر شده به شمار می‌رود.

علاوه بر این، فاصله‌ی بین نانولوله‌ها در نمونه خام به مراتب کم‌تر از نمونه‌های فرآوری شده است. از آنجاییکه وجود ممانعت فضایی بین نانولوله‌ها باعث ایجاد فاصله بین آنها می‌شود، افزایش فاصله بین نانولوله‌های کربنی فرآوری شده را می‌توان به وجود دافعه‌ی ناشی از گروه‌های آمینی نسبت داد. با وجود این، در هر دو نمونه‌ی فرآوری شده تجمع‌اتی از نانولوله‌ها قابل مشاهده است. از آنجاییکه ترکیبات دی‌آمین دارای دو سر آمینی هستند، این احتمال وجود دارد که برخی از گروه‌های دی‌آمین از دو سر با نانولوله‌ها واکنش داده و سبب اتصال نانولوله‌ها شود. کراس لینک ایجاد شده در اثر اتصال دو سر نانولوله ها را میتوان یکی از معایب آمین دار کردن نانولوله ها به شمار آورد.

از طرفی دیگر میزان ناهم‌واری‌های موجود بر روی سطح نانولوله‌های عامل‌دار شده در مقایسه با نمونه‌ی اولیه افزایش یافته است. از آنجاییکه اتصال گروه‌های عاملی به سطح نانولوله‌ها باعث افزایش ناهم‌واری‌ها می‌شود [۲۰]، وجود این برآمدگی‌ها می‌تواند دلیلی بر اتصال گروه‌های آمینی به سطح لوله‌ها باشد.

## رسانایی الکتریکی

شکل ۴ میزان رسانایی کامپوزیت ساخته شده از نانولوله های عاملدار شده به دو روش مایکروویو و الکتروشیمیایی را نشان میدهد. همانطور که در این شکل مشخص است نمونه ی الکتروشیمیایی رسانایی ۰.۰۳ و نمونه مایکروویو رسانایی ۰.۰۱۲ را نشان میدهد.

همانطور که پیش از این عنوان شد، در صورت پراکندگی مناسب نانومواد در ماتریس در نهایت کامپوزیت مقاومتر و رساناتری خواهیم داشت. در نتیجه بالاتر بودن رسانایی نمونه الکتروشیمیایی را می‌توان به پراکندگی بهتر این نمونه در کامپوزیت به دلیل عاملدار شدن بیشتر این نمونه دانست.

- [19] Jie Zhang, Chongpin Huang, Biaohua Chen \*, Pengju Ren, Min Pu, "Isobutane/2-butene alkylation catalyzed by chloroaluminate ionic liquids in the presence of aromatic additives, *Journal of Catalysis*", vol. 249, pp. 261–268, 2007.
- [20] Sahle-Demessie, E., Zhao, A., "A Study of Aged Carbon Nanotubes by Thermo gravimetric Analysis", 2011.
- [21] C.A. Dyke, NanoRidge Materials, Inc. Ultrahigh Conductivity Umbilicals: Polymer Nanotube Umbilicals
- [22] High-ampacity cables of tightly-packed and aligned carbon nanotubes, Xuan Wang, Natnael Behabtu, Wiley, 2014.
- [23] Zhili Xiong, Young Soo Yun and Hyoung-Joon Jin , "Applications of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anodes", *Materials* 2013.
- [24] Dr. Günter Beyer, "Carbon Nanotubes as a New Class of Flame Retardants for Polymers", 2009.
- [1] Endo, M., Strano, M., Ajayan, P., "Potential Applications of Carbon Nanotubes", Springer book
- [2] Reich, S., Thomsen, C., "Elastic properties of carbon nanotubes under hydrostatic pressure", vol. 56, pp. 153407, *PHYSICAL REVIEWS B*, 2002.
- [3] Maxim N. Tchoul, Warren T. Ford, Mai L. P. Ha, Israel Chavez-Sumarriva, Brian P. Grady, Giulio Lolli, Daniel E. Resasco, Sivaram Arepalli, "Composites of Single-Walled Carbon Nanotubes Preparation and Electrical and Conductivity Polystyrene" *Chem. Mater.*, Vol. 20, pp. 3120–3126, 2008.
- [4] A. J. Saleh Ahammad, Jae-Joon Lee, Md. Aminur Rahman, "Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes", vol. 9, pp. 2289-2319, *Sensors*, 2009.
- [5] Dimitrios Tasis, Nikos Tagmatarchis, Alberto Bianco, Maurizio Prato, "Chemistry of Carbon Nanotubes", *Chem. Rev.*, vol. 106, pp. 1105–1136, 2006.
- [6] Pablo R. Dalmasso, Mari'a L. Pedano, Gustavo A. Rivas, "Supramolecular architecture based on the self-assembling of multiwalled carbon nanotubes dispersed in polyhistidine and glucose oxidase Characterization and analytical applications for glucose biosensing, 2010.:
- [7] M.E. Füstös, E. Tasnádi, G. Katona, M.V. Diudea, *Studia Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.* 2010.
- [8] J.H. Han, J.S. Lee, S.C. Hong, S.H. Do, "FUNCTIONALIZING MULTI WALL CARBON NANOTUBES BY SUPER AND NEARCRITICAL WATERS".
- [9] Fei Lu, Shaohua Zhang, Liqiang Zheng, "Dispersion of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) by ionic liquid-based phosphonium surfactants in aqueous solution".
- [10] Peng-Cheng Ma, Naveed A. Siddiqui, Gad Marom, Jang-Kyo Kim, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: review", *Composites*, vol. 41, pp. 1345–1367, 2010.
- [11] Daniel A. Heller, Paul W. Barone, Michael S. Strano, "Sonication-induced changes in chiral distribution: A complication in the use of single-walled carbon nanotube fluorescence for determining species distribution", *Carbon*, vol. 43, pp. 651–673, 2005.
- [12] Veena Choudhary, Anju Gupta, "Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites", 2011.
- [13] In-Yup Jeon, Dong Wook Chang, Nanjundan Ashok Kumar, Jong-Beom Baek, "Functionalization of Carbon Nanotubes", 2011.
- [14] Chang-Yuan Hu, Ya-Juan Xu, Shu-Wang Duo, Rong-Fa Zhang, Ming-Sheng Li, "Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes with Surfactants and Polymers", *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 56, pp. 234-239, 2009.
- [15] Eugen Unger, Andrew Graham, Franz Kreupl, Maik Liebau, Wolfgang Hoenlein, "Electrochemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes for solvation and purification", *Current Applied Physics*, vol. 2, pp. 107–111, 2002.
- [16] Kannan Balasubramanian, Marko Burghard, "Electrochemically functionalized carbon nanotubes for device applications", *Journal of Materials Chemistry*.
- [17] Yanfei Shen, Jinghong Li, Li Niu, Shaojun Dong, Ari Ivaska, Yuanjian Zhang, "Electrochemical Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes in Large Quantities at a Room-Temperature Ionic Liquid Supported Three-Dimensional Network Electrode", *Langmuir*, vol. 21, pp. 4797-4800, 2005.
- [18] Jana Holm, Ulla Lassi, "Ionic Liquids in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass", 2011.