

# گرنش تراکمی نانولوله‌های کربنی چندلایه درون بستر تیتانیای آلاییده به نانوذرات نقره

عمار شاکر هادی العطار | رسول ملک فر\* | مرضیه ندافان

گروه فیزیک اتمی و مولکولی، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس

## چکیده

کلوئید نقره سیتراتی با اندازه‌ی نانوذرات ۱۷ nm به روش لی و میسل فراهم گردید. سپس با استفاده از روش محلولی-ژله‌ای نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربنی چنددیواره/تیتانیای آلاییده به نانوذرات نقره (TiO<sub>2</sub>+Ag/MWCNTs) تهیه شد. با استفاده از دستگاه پتانسیل سنج زتا، اندازه‌ی نانوذرات نقره زیر ۲۰ nm تخمین زده شد. با استفاده از طیف‌سنجی رامان، درصد‌های متفاوتی از نانولوله‌های کربنی چنددیواره‌ی عامل‌دار شده درون بستر تیتانیای آلاییده به نانوذرات نقره ردیابی شد که یکی از عوامل تاثیرگذار بر جابجایی فرکانس نوارهای رامان است. نوار G ( $1583\text{cm}^{-1}$ ) یکی از نوارهای اصلی نانولوله‌های کربنی در بستر فوق مورد بررسی قرار گرفت و جابجایی آن که تابعی از غلظت نانولوله‌های کربنی بود بدست آمد. با توجه به میزان جابجایی قله این نوار، گرنش تراکمی نانولوله‌های کربنی درون این بستر محاسبه گردید که به میزان قابل توجهی بیش‌تر از مقدار گزارش شده در کارهای مشابه می‌باشد.

**واژگان کلیدی:** تیتانیا، طیف‌سنجی رامان، گرنش تراکمی، نانوذرات نقره، نانولوله‌های کربنی چنددیواره.

## ۱. مقدمه

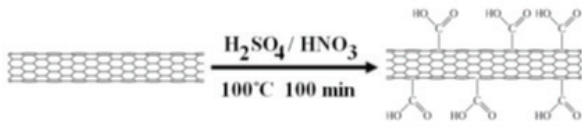
از زمان کشف نانولوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱ تا کنون لوله‌های مذکور بهترین ساختار، کالبد و قالب برای ساخت سامانه‌های مختلف در فناوری نانو از خود نشان داده‌اند. نانولوله‌های کربنی نانو ساختارهای استوانه‌ای شکل و توخالی هستند که از پیچیده شدن صفحات گرافن به دست می‌آیند. بسته به چگونگی پیچش این صفحات و ارتباط جهت محور نانولوله با بردارهای واحد شبکه هگزاگونال، نانولوله کربنی

می‌تواند فلزی، نیمه-فلزی و یا نیم‌رسانا باشد [۱].

در تقسیم‌بندی دیگری نانولوله‌های کربنی بر اساس تعداد دیواره‌های کربنی به صورت تک‌دیواره (SWCNTs)، دو دیواره (DWCNTs) و چند دیواره (MWCNTs) متمایز می‌شوند. بنابراین خواص گسترده و مناسب نانولوله‌های کربنی سبب گسترش وسیع تحقیقات در دو دهه‌ی اخیر در بررسی اثرات فشار هیدرواستاتیکی ناشی از نانولوله‌های کربنی در بسترهای متفاوت شده‌است. در این میان برخی تحلیل‌ها از جمله تحلیل طیف رامان نقش بسزایی در تعیین خواص مکانیکی آن‌ها داشته‌است [۲-۴].

طیف‌سنجی رامان قادر است که اندازه‌گیری‌هایی در یک گستره‌ی وسیعی از دماها و فشارهای متفاوت انجام دهد که هیچ‌گونه تخریبی برای ماده موردنظر در پی نخواهد داشت. این نوع طیف‌سنجی می‌تواند اطلاعات مفیدی درباره‌ی ویژگی‌های ساختارهای نوسانی و الکترونی ارائه دهد. با استفاده از طیف‌های رامان می‌توان بصورت غیرمستقیم ساختار مواد و شناسایی از طریق ارتعاشات ساختار شبکه‌ای آن‌ها را یافت. از آنجا که شدت قله‌های رامان مربوط به ارتعاش یا فونون درون بلور به جهت‌های نسبی محور بلور و قطبش موج الکتریکی نور فرودی و پراکنده شده از بلور دارد، این نوع طیف‌سنجی برای تعیین جهت‌گیری نانولوله‌ها درون بسترهای پلیمری یا دسته‌های نانولوله‌ای بکار می‌رود. از طرف دیگر تغییر مکان قله‌های رامان، گواهی بر پراکندگی نانولوله‌های کربنی در بستر موردنظر و اندرکنش بین آن‌هاست [۵]. در این زمینه کارهای متفاوتی انجام شده‌است که اصولاً در مطالعات انجام شده، افزایش فشار موجب جابجایی نوارهای ارتعاشی به سمت فرکانس‌های بالاتر (جابه‌جایی آبی) شده‌است. فشار عامل جابه‌جایی القائی به نوارهای رامان نانوکامپوزیت‌های کربنی شناخته شده‌است که

مناسب برای ادامه کار تجربی خواهد بود.



طرح شماتیک کربن چندلایه‌ی عامل‌دار شده

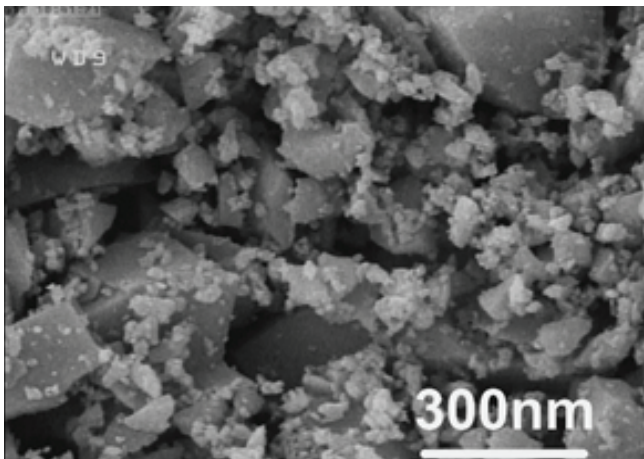
### ۳.۲.۲. تهیه نانوکامپوزیت $TiO_2$ -Ag/MWCNTs

ابتدا محلولی از ۲۵ ml اتانول و مقدار مناسبی کربن چندلایه را به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار داده، سپس محلول حاصل با ۸/۵ ml محلول تیتانیوم پروپوکساید (TBOT- پیش ماده نانوذرات تیتانیا) به مدت یک ساعت روی همزن مغناطیسی باقی می‌ماند. بعد از این مدت ۲ ml اسید نیتریک و در انتها ۱۰ ml کلئوئید نقره را اضافه کرده و روی همزن مغناطیسی به مدت یک روز باقی می‌ماند تا ژل خشکی بدست آید. این ژل با آسیاب مکانیکی پودر شده و سپس در کوره تحت عملیات حرارتی تا دمای  $450^\circ C$  قرار می‌گیرد تا فاز مورد نظر تیتانیا شکل گیرد.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳.۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

با توجه به اندازه‌ی نانوذرات نقره که کم‌تر از ۲۰ nm می‌باشد و نانوذرات تیتانیا حدود ۳۴ nm می‌باشند لذا نانوذرات تیتانیا را نانوذرات نقره احاطه کرده که بخوبی در شکل (۱) مشخص است. با توجه به تصاویر گرفته شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، می‌توان گفت که با افزایش درصد نانولوله‌های کربنی درون بستر تیتانیای آلائیده به نانوذرات نقره بوضوح تراکم بیش‌تر نانولوله‌ها در تصاویر شکل (۲) مشخص است.



شکل ۱ SEM نانوذرات تیتانیای آلائیده به نانوذرات نقره

به دلیل تنش‌های باقیمانده محیطی بروز می‌کند که این تنش‌ها خود می‌تواند ناشی از بلورینگی نمونه یا گرمای لیزری نیز ناشی شود [۶]. در این مقاله به ویژه، به بررسی جابجایی قله‌های رامان مربوط به نانولوله‌های کربنی (اختصاصاً نوار G) در ترکیب نانوذرات تیتانیای آلائیده به نانوذرات نقره پرداخته خواهد شد. با استفاده از طیف رامان، کرنش تراکمی نانولوله‌های کربنی در بستر فوق تخمین زده شد.

### ۲. بخش تجربی

#### ۱.۲. مواد

تری سدیم سیترات ( $C_6H_5O_7Na_3$ ) ۹۸٪ از شرکت سیگما-آلدریچ، نیترات نقره ( $AgNO_3$ ) ۹۹٪ از شرکت سیگما-آلدریچ، اسید سولفوریک ۹۷-۹۵٪ از شرکت مرک، اسید نیتریک ۶۵٪ از شرکت مرک، نانولوله‌های کربنی چندلایه ۹۷٪ تهیه شده به روش CVD در دانشگاه تربیت مدرس، تیتانیوم پروپوکساید (TBOT) ۹۸٪ از شرکت سیگما-آلدریچ و اتانول ۹۹/۹٪ از شرکت مرک خریداری شده است.

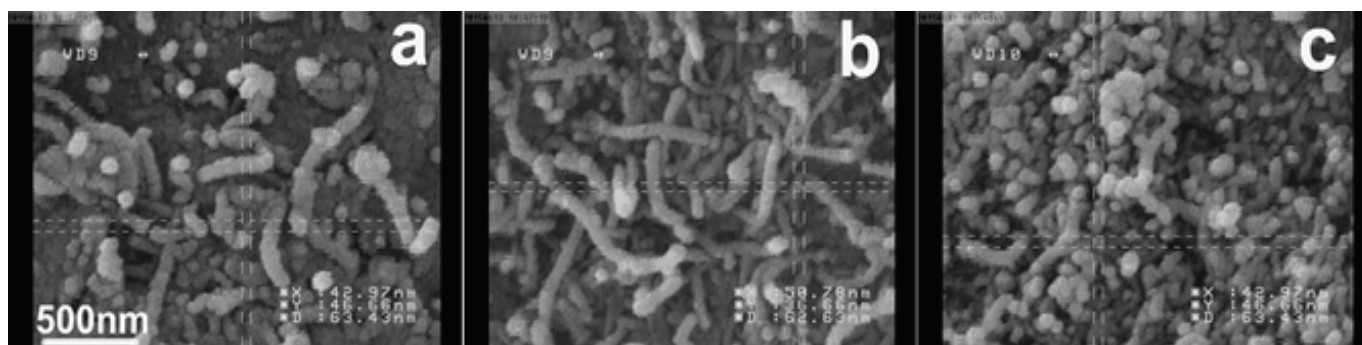
#### ۲.۲. روش کار

##### ۱.۲.۲. تهیه کلئوئید نقره

در اینجا کلئوئید نقره به روش لی<sup>۱</sup> و میسل<sup>۲</sup> تهیه شد. در این روش ۱۸ میلی گرم نیترات نقره ( $AgNO_3$ ) را در ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل می‌کنیم. محلول حاصل را گرم تا به جوش آید. سپس ۷ میلی لیتر محلول آبی تری سدیم سیترات ( $C_6H_5O_7Na_3$ ) ۱٪ را تحت هم زدن شدید، یکباره به محلول در حال جوش اضافه می‌کنیم. مخلوط حاصل را به مدت ۸ دقیقه دیگر حرارت می‌دهیم. در نهایت کلئوئید نقره به رنگ سبز مایل به خاکستری به دست می‌آید. کلئوئید حاصل برای چند هفته پایدار است [۷]. این محلول را کلئوئید نقره سیتراتی می‌نامند.

##### ۲.۲.۲. کربن‌های چندلایه‌ی عامل‌دار شده

به منظور واکنش بهینه کربن‌های چندلایه با بسترهای مختلف بایستی اسیدشویی شوند. عملیات اسیدشویی مطابق طرح (۱) انجام می‌شود یعنی از دو اسید نیتریک و اسید سولفوریک به نسبت ۳:۱ مخلوط کرده و کربن‌های چندلایه را درون مخلوط اسیدی به مدت ۱۰۰ دقیقه و تحت دمای  $100^\circ C$  روی همزن مغناطیسی قرار می‌گیرد. سپس درون آن در دمای  $70^\circ C$  به مدت ۳۰ دقیقه قرار می‌گیرد. این کربن به اصطلاح عامل‌دار شده

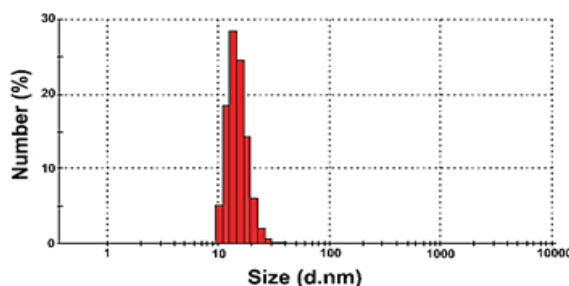


شکل ۲ تصویر SEM نانوکامپوزیت کربن چنددیواره با درصدهای a: ۵ درصد، b: ۱۰ درصد و c: ۲۰ درصد درون بستر نانوذرات تیتانیای آلاییده به نانوذرات نقره

هرچه بهتر پراکنده شدن نانولوله‌های کربنی عامل دار شده با تیتانیای آلاییده شده با نانوذرات نقره، ایجاد مسیرهای پیچ در پیچ تری در بستر تیتانیا می‌کند که بخوبی با افزایش درصد کربن‌های عامل دار شده در بستر تیتانیا این امر قابل رویت است [۱۰].

### ۲.۳. پراکندگی پویای نور<sup>۳</sup> (DLS)

یکی از مهم‌ترین روش‌هایی که برای تعیین توزیع اندازه ذرات در حالت محلول بکار می‌رود پراکندگی پویای نور یا طیف‌سنجی همبستگی فوتون<sup>۴</sup> (PCS) است. در این تحقیق از دستگاه Zetasizer Nano-ZS ساخت شرکت مالورن<sup>۵</sup> انگلستان برای تعیین توزیع اندازه ذرات استفاده شد. از این سامانه می‌توان برای سنجش پتانسیل زتا و وزن مولکولی ذرات در محلول‌ها نیز استفاده کرد. برای انجام آزمایش محلول‌های کلئیدی را به نسبت ۵:۱ با آب مقطر رقیق می‌کنیم. زیرا با افزایش میانگین تعداد مراکز پراکندگی N اندازه نسبی تعداد افت و خیزها کاهش می‌یابد و در N های بزرگ اثرات آن‌ها نادیده گرفته می‌شود. شکل (۳) توزیع اندازه ذرات برای کلئید نقره سیتراتی رقیق شده را نشان می‌دهد. اگر از کلئید غلیظ استفاده شود ممکن است دو یا چند ذره‌ی نزدیک به هم، یک «تک ذره» در نظر گرفته شوند و در نتیجه شعاع بدست آمده از شعاع واقعی ذره بزرگتر خواهد بود. با توجه به شکل اغلب ذرات بین ۱۰ تا ۲۰ نانومتر هستند و توزیع اندازه ذرات در ۱۶/۹ نانومتر بیشینه است.

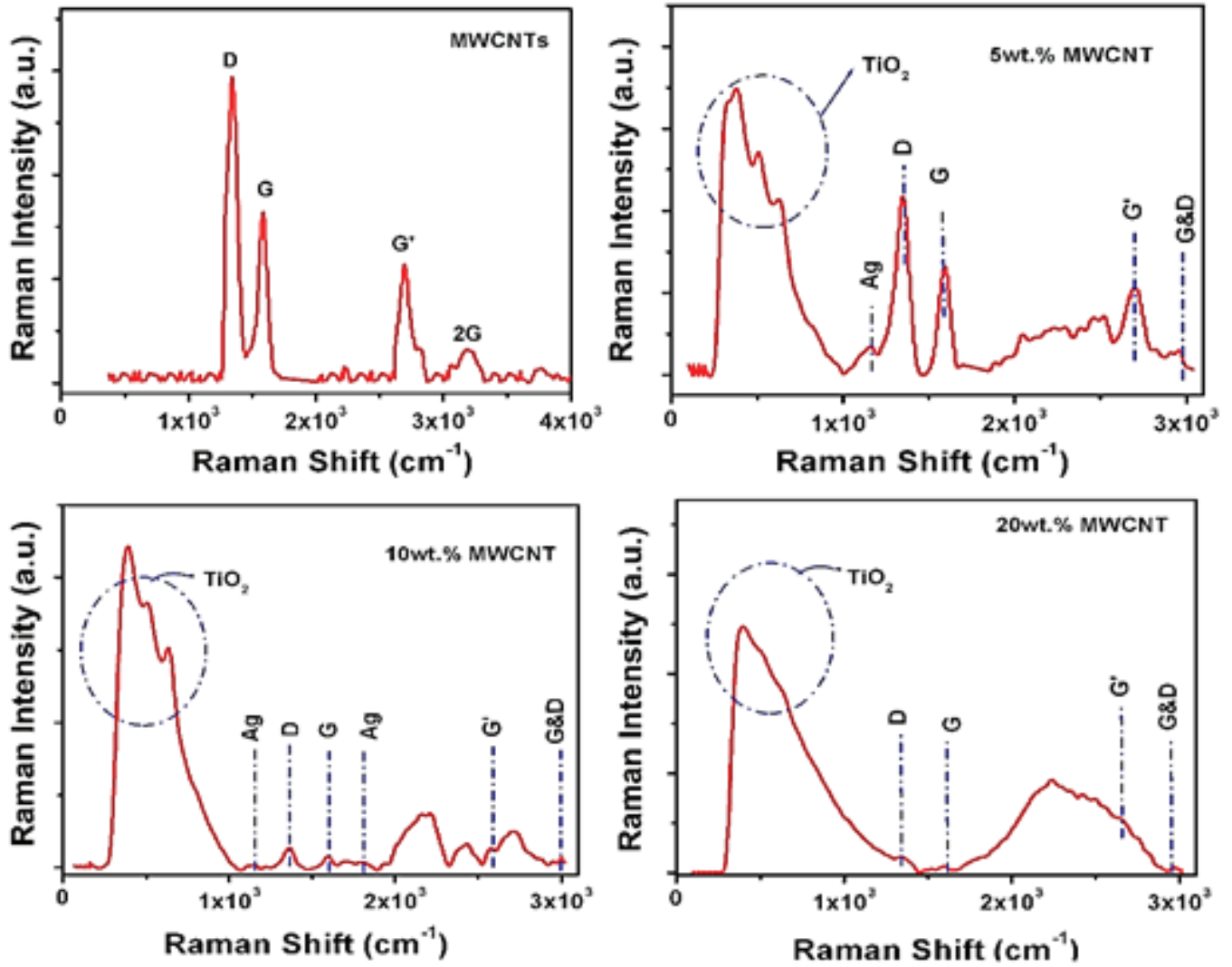


شکل ۳ توزیع اندازه ذرات کلئید نقره سیتراتی

### ۳.۳. طیف رامان

#### ۱.۳.۳. طیف رامان نانولوله‌ی کربنی

باتوجه به طیف رامان مربوط به کربن‌های چندلایه خالص (شکل ۵) می‌توان نورهای اصلی آن را شناسایی کرد بطوری‌که قله‌های  $1345\text{ cm}^{-1}$ ،  $1583\text{ cm}^{-1}$ ،  $2672\text{ cm}^{-1}$  و  $3179\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به نوارهای  $G$ ،  $G'$ ،  $D$  یا  $2D$  و  $2G$  می‌باشد. نوار  $D$  که به نوار تغییرشکل یافته معروف است زمانی انتظار می‌رود که در طیف رامان نانولوله‌های کربنی چنددیواره دیده شود که برانگیختگی با لیزر نور مرئی صورت گیرد. در حالیکه مشاهده این قله در طیف رامان نانولوله‌ی کربنی تک‌لایه، می‌تواند نشان‌دهنده‌ی آسیب‌های سطح نانولوله کربنی باشد [۸]. نوار  $G$  یا مد مماسی مربوط به مد ارتعاشی صفحه گرافیت است. نوار  $G'$  مربوط به ارتعاشات فرعی مرتبه دوم  $D$  است و مکانش بطور خطی به انرژی برانگیختگی لیزر و پراکندگی نانولوله‌های کربنی بستگی دارد [۸]. قله‌ی  $3179\text{ cm}^{-1}$  به ترکیب نوارهای  $D$  و  $G$  مربوط است [۹]. این چهار قله هم در طیف رامان نانولوله‌های کربنی چنددیواره اولیه و هم در طیف رامان کربن چندلایه‌ی اسیدشویی شده دیده می‌شوند. قله  $1225\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش پیوند  $C-N$  در نتیجه حضور گروه‌های عاملی آمید روی کربن چندلایه‌ی عامل دار شده است [۱۰]. قله  $1737\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به کشش پیوند  $C=O$  در نتیجه حضور گروه‌های عاملی اسید کربونیل روی کربن چندلایه‌ی عامل دار شده مربوط کرد [۸]. قله  $3437\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات مد کششی پیوند  $O-H$  در نتیجه حضور گروه‌های عاملی اسید کربوکسیل روی کربن چندلایه‌ی عامل دار شده است که با کشش‌های پیوند  $NH_2$  هم‌پوشانی کرده است [۱۰]. این سه گروه عاملی در نتیجه اسیدشویی نانولوله‌های کربنی ایجاد شده‌اند.



شکل ۴ | طیف سنجی رامان نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>-Ag/MWCNTs.

اسیدشویی شده و تیتانیای آلییده به نانوذرات نقره است. از طرف دیگر با افزایش میزان درصد نانولوله‌های کربنی درون بستر مورد نظر شدت نوار G کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده‌ی افزایش بی‌نظمی در سامانه با افزایش نانولوله‌های کربنی می‌باشد.

### ۲.۳.۳. طیف رامان نانوکامپوزیت MWCNTs/TiO<sub>2</sub>-Ag

با توجه به طیف‌های رامان (شکل ۴) نانوکامپوزیت مورد نظر، با افزایش درصد وزنی کربن چندلایه‌ی اسیدشویی شده، شاهد کاهش چهار قله‌ی اصلی طیف نانولوله‌ها از جمله نوار G هستیم. کاهش شدت این نوار حاکی از آن است که با افزایش درصد نانولوله‌های کربنی درون بستر تیتانیای آلییده شده با نانوذرات نقره، بی‌نظمی در سامانه افزایش پیدا کرده است.

از طیف رامان می‌توان کرنش تراکمی<sup>۶</sup> نانولوله‌های کربنی را در نتیجه بستر فوق با استفاده از رابطه  $\Delta\omega^{\pm}/\omega_0 = -\gamma(1 - \nu)\epsilon_z$  تخمین زد [۱۱]، که  $\Delta\omega^{\pm}/\omega_0$  جابجایی نسبی مرکز نوار G یا G' (بر حسب  $\text{cm}^{-1}$ ) است،  $\gamma$  به عنوان پارامتر گرونیشن<sup>۷</sup> شناخته شده که جابجایی بسامد را تحت کرنش هیدرواستاتیکی توصیف می‌کند و آن را برای نانولوله‌های کربنی می‌توان با مقدار  $1/24$  تخمین زد،  $\nu$  نسبت پواسون است که  $0.28$  در نظر گرفته شده و  $\epsilon_z$  کرنش تراکمی است.

بدنبال محاسبه کرنش تراکمی برای نوار G با توجه به طیف‌های رامان نمونه‌ها می‌توان ادعا نمود که این نوار در کربن اسیدشویی شده در  $1583 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشد که با افزودن کربن عامل‌دار شده به تیتانیای آلییده به نقره به حدود  $1650 \text{ cm}^{-1}$  جابجا شده است. عددی که برای نوار G بدست آمد  $4/7\%$  بود که تقریباً  $24/3$  برابر بزرگتر از عددی است که برای کامپوزیت اپوکسی/نانولوله‌ی کربنی تک دیواره با درصد وزنی  $5 \text{ wt}\%$  گزارش شده است [۱۱]. این جابجایی مهم قله‌ی نوار G نشان‌دهنده‌ی وجود اندرکنش‌های بسیار قوی بین نانولوله‌های کربنی اسیدشویی شده و تیتانیای آلییده به نانوذرات نقره است. بنابراین می‌تواند توضیحی برای شیوه انتقال فشار بین دو جزء مذکور در ساختار باشد و در نتیجه مشخصات مکانیکی تیتانیا/نقره را توجیه کند.

### ۴. نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی‌های انجام شده بر روی طیف رامان نانولوله‌های کربنی چنددیواره در بستر تیتانیای آلییده، جابجایی نوار G مربوط به نانولوله‌های کربنی منجر به ایجاد کرنش تراکمی از مرتبه  $4/7\%$  درصد می‌کند که در مقایسه با گزارشات پیشین تقریباً  $25$  برابر بزرگتر می‌باشد. این جابجایی و کرنش تراکمی ناشی از آن حاکی از اندرکنش قوی بین نانولوله‌های کربنی

## مراجع

- [1] M. Giorcelli, "Growth and characterization of carbon nanotubes by CVD system." PhD thesis, Torino University, Italy, 2008.
- [2] G. Bounos, K. S. Andrikopoulos, T. K. Karachalios, and G. A. Voyiatzis, "Evaluation of multi-walled carbon nanotube concentrations in polymer nanocomposites by Raman spectroscopy," *Carbon N. Y.*, vol. 76, pp. 301–309, 2014.
- [3] L. Bokobza and J. Zhang, "Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites," *Express Polym. Lett.*, vol. 6, no. 7, pp. 601–608, 2012.
- [4] S. Herasati and L. C. Zhang, "Elastic properties of single-walled carbon nanotube clusters: Dependence on hydrostatic pressure," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 86, pp. 93–98, 2014.
- [5] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, and N. Marzari, "Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 20, p. 205433, 2009.
- [6] C. Thomsen, S. Reich, H. Jantoljak, I. Loa, K. Syassen, M. Burghard, G. S. Duesberg, and S. Roth, "Raman spectroscopy on single- and multi-walled nanotubes under high pressure," *Appl. Phys. A*, vol. 69, no. 3, pp. 309–312, 1999.
- [7] K. C. Song, S. M. Lee, T. S. Park, and B. S. Lee, "Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 1, pp. 153–155, 2009.
- [8] H. Xia and M. Song, "Preparation and characterization of polyurethane–carbon nanotube composites," *Soft Matter*, vol. 1, no. 5, pp. 386–394, 2005.
- [9] B. Reulet, A. Y. Kasumov, M. Kociak, R. Deblock, I. I. Khodos, Y. B. Gorbatov, V. T. Volkov, C. Journet, and H. Bouchiat, "Acoustoelectric effects in carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 13, pp. 2829–2832, 2000.
- [10] J. Xiong, Z. Zheng, X. Qin, M. Li, H. Li, and X. Wang, "The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite," *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 13, pp. 2701–2707, 2006.
- [11] C. McClory, T. McNally, G. P. Brennan, and J. Erskine, "Thermosetting polyurethane multi-walled carbon nanotube composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, no. 3, pp. 1003–1011, 2007.

# Compressive Strain of Multi-Walled Carbon Nanotubes Embedded in Titania Matrix Doped With Silver Nanoparticles

A. Shakir Hadi Al-Attar | R. Malekfar\* | M. Nadafan

Atomic & Molecular Physics Group, Physics Department, Basic Sciences Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran

## Abstract

Citrate colloidal silver nanoparticles were synthesized with 17 nm by Lee and Meisel technique.  $\text{TiO}_2$ -Ag/MWCNTs nanocomposites were synthesized by sol-gel method. The size of colloidal silver nanoparticles were estimated under 20 nm by Dynamic Light Scattering (DLS) and Zeta analyzer. By Raman spectroscopic methodology different loading of MWCNTs into  $\text{TiO}_2$ -Ag matrix were scanned in which it is an effective factor in shifting Raman frequencies bands. G band ( $1583 \text{ cm}^{-1}$ ) that is one of the main bands of MWCNTs in above matrix, was analyzed and evaluated according to the shift of this band as a function of different loading percentages of MWCNTs. According to the amount of shifting of this band, the compressive strain of MWCNTs in the matrix was calculated that is more remarkable than the amount of the reported values in similar works.

## Keywords

Ag nanoparticles, MWCNTs, Raman spectroscopy, Compressive strain, Titania.