Journal of Acoustical Engineering Society of Iran, Vol. 10, No. 2, 2023

(Research Article)

Investigation of the effect of changes in probe diameter and amount of solution on the thickness of graphene nanoflakes produced in the liquid phase utilizing ultrasonic probe

S.W. Mushfeq, R. Afzalzadeh*

Faculty of Physics, K. N. Toosi University of Technology

Received: 2022/06/17, Accepted: 2022/11/26

Abstract

One popular method to produce 2D materials is the physical method of liquid phase exfoliation (LPE) utilizing ultrasound technique. In this research, our aim is to obtain the optimum conditions for the exfoliation of 2D materials of graphene from graphite utilizing LPE by simulation of ultrasonic waves irradiation and the pressure difference in the solution using COMSOL physics interactive. These simulations are carried on for the probe of 14 mm in diameter and 22 kHz in frequency, and then for the probe of 22 mm and 40 mm in diameter and 20 kHz frequency to obtain the maximum acoustic pressure difference in the solution. Then the probe, which the simulation shows produces the maximum acoustic pressure difference is used for the experimental investigation of the volume and the density of the graphite solution, which is irradiated by ultrasound for graphene, produced. The numerical simulations give an expectation to have more graphene exfoliation when the pressure difference in solution sonication is more. This expectation is verified by the experimentation. The experimental results which are analyzed using UV-visible spectroscopy, FESEM, TEM, and Raman spectrum show the probes with 14 mm and 22 mm produce less flakes which are in smaller size compared to the probe with diameter 40 mm which few-layer and even bilayer graphene with larger size are observed. Also we observed the density and the volume of the solution has importance in the layer number of the flakes production.

Keywords: Bilayer Graphene, Ultrasonic Probe diameter, Simulation, Raman spectrum, COMSOL software.

pp. 1-10 (In Persian)

* Corresponding author E-mail: afzalzadeh@kntu.ac.ir

مقاله پژوهشی

مجله انجمن مهندسی صوتیّات ایران
سال ۱۴۰۱، دوره: ۱۰، شماره: ۲، صفحات: ۱-۱۰

بررسی اثر تغییرات قطر پروب و مقدار محلول بر ضخامت نانوپوسته‌های گرافنی تولیدشده در فاز مایع با پروب فراآوایی

سید ولی‌الحق مشفق، رضا افضل‌زاده*
دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی
دریافت: ۱۴۰۱/۰۳/۲۷، پذیرش: ۱۴۰۱/۰۹/۰۵

چکیده

یکی از روش‌های معمول تولید لایه‌های دو-بعدی استفاده از روش پوسته‌سازی در فاز مایع به روش فیزیکی استفاده از پروب فراآوایی است. در این پژوهش، برای به‌دست آوردن شرایط بهینه تولید پوسته‌های دو- بعدی گرافنی از پودر گرافیت به‌روش پوسته‌سازی در فاز مایع تحت تابش امواج فراآوایی، شبیه‌سازی توزیع فشار فراآوایی درون محلول و محاسبه اختلاف فشار با استفاده از نرم‌افزار کامسول استفاده شد. این شبیه‌سازی برای پروب فراآوایی با بسامد کاری ۲۲ کیلوهرتز و قطر ۱۴ میلی‌متر و ۲۰ کیلوهرتز برای پروب‌هایی با قطر ۲۲ و ۴۰ میلی‌متر صورت گرفت تا اختلاف فشار صوتی درون محلول محاسبه گردد. سپس پروبی که بیش‌ترین اختلاف فشار را نشان می‌دهد در کار تجربی برای بررسی اثرات حجم و غلظت محلول گرافیت تحت تابش فراآوایی در تولید مقدار و ضخامت لایه‌های گرافنی، مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که از نتایج شبیه‌سازی انتظار می‌رفت، نتایج تجربی نشان دادند که که با افزایش اختلاف فشار صوتی درون محلول، میزان تولید گرافن افزایش می‌یابد. نتایج به‌دست آمده با دستگاه‌های تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی و طیف رامان نشان می‌دهند که با پروب‌های ۱۴ و ۲۲ میلی‌متری تراکم پوسته‌های گرافنی کم‌تر و خردشدگی مشاهده می‌شود در حالی‌که با پروبی به قطر ۴۰ میلی‌متر تولید کم‌لایه و دولایه گرافن در ابعاد بزرگ‌تر امکان‌پذیر است. هم‌چنین حجم محلول و غلظت گرافیت موجود در محلول بر تولید میزان و تعداد لایه‌های گرافنی نقش به‌سزایی دارند.

کلید واژه‌ها: دولایه‌های گرافن، قطر پروب فراآوایی، شبیه‌سازی، طیف رامان، نرم‌افزار کامسول.

۱. مقدمه

برتری ایده‌ی استفاده از امواج فراآوایی در کاهش مصرف انرژی و کاهش عوارض نسبت به استفاده از مواد شیمیایی و حلال‌های مضر برای محیط‌زیست است. امواج فراآوایی برای تقویت واکنش‌های شیمیایی با ایجاد یک محیط شیمیایی منحصر به‌فرد براساس پدیده حباب‌زایی فراآوایی[1] که در سال ۱۹۷۴ کشف شد و در نِیچر[2] توسط فولکر و همکاران گزارش شده، استفاده می‌شود. این حباب‌ها در اثر انتشار امواج فراآوایی در محیط مایع، توسط نوسانات ایجاد می‌شوند. این حباب‌ها رشد می‌کنند، نوسان می‌کنند و به شدت فروریزش می‌کنند که این فرایند منجر به انتشار مقدار زیادی انرژی می‌شود [۱]. فرایند حباب‌زایی علاوه بر فشار و ایجاد دمای موضعی بالا، موجب موج ضربه شدید نیز می‌شود. از انرژی این موج برای همگن‌سازی و سنتز مواد، شکستن پیوندهای واندروالسی و کووالانسی و نیز تسریع برخی واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود [۲- ۳]. در هر آزمایش آواشیمیایی، توزیع شدت انرژی فراآوایی پس از بسامد، مهم‌ترین شبه‌سنج برای بررسی اثرات فراآوایی است. در حالی‌که در مورد آواشیمی با شدت کم، اندازه‌گیری و توزیع آن به خوبی حل شده است، در مورد شدت بالا زمانی‌که کاواک‌زایی اتفاق می‌افتد اندازه‌گیری بسیار پیچیده‌تر می‌گردد. به همین دلیل محاسبه توزیع فشار

* نویسنده پاسخگو: afzalzadeh@kntu.ac.ir

[1] Acoustic cavitation
[2] Nature

صوتی درون واکنش‌گر ضروری است. روش حل عددی معادله موج به توزیع شدت درون واکنش‌گر کمک می‌کند. محاسبات همراه با آزمایش نشان داده است که کل واکنش‌گر مانند یک بازآوایشگر (تشدیدکننده) رفتار می‌کند و توزیع انرژی به شدت به شکل آن بستگی دارد. توافق بین شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای و آزمایش‌های بهینه‌سازی، تعیین شکل بهینه واکنشگر فراآوایی را امکان‌پذیر می‌سازد. هندسه بهینه منجر به افزایش شدت در طول بخش بزرگی از واکنش‌گر می‌گردد [۴-۶]. تنها آگاهی دقیق از توزیع فراآوایی از جمله بازتاب و برهم نهی امواج در واکنش‌گر، امکان پیش‌بینی توزیع شدت یا معادل آن، توزیع محلی دامنه فشار صوتی را فراهم می‌کند که برای پیش‌بینی اثرات احتمالی فراآوایی بسیار مهم است [۷-۱۰].

مواد نانو اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند که نانو مواد دو-بعدی و به‌ویژه گرافن یکی از این مواد هستند. به دلیل خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی بالای گرافن، این ماده به عنوان یکی از با ارزش‌ترین مواد در حال ظهور برای تحقیقات در سال‌های اخیر تبدیل شده است [۱۱-۱۵]. برای تولید پوسته‌های گرافنی روش‌های مختلف استفاده و بهسازی شدند. اخیراً بسیاری از پژوهشگران حوزه‌های فیزیک، شیمی و نانوفناوری از انواع مولدهای فراآوایی برای بهینه‌سازی آزمایش‌های خود بهره گرفته‌اند. تولید پوسته‌های دو-بعدی (مانندگرافن، دی‌سولفید مولیبدن و غیره)، در محیط مایع با استفاده از مبدل‌های فراآوایی را اصطلاحاً پوسته‌سازی در فاز مایع (اِل‌پی‌ای)[1] می‌گویند. با پیش‌بینی شرایط کاواک‌زایی درون واکنش‌گر فراآوایی مخصوصاً توزیع فشار به‌وسیله شبیه‌سازی، چیدمان مناسب آزمایش، طراحی دقیق ابزار و انتخاب درست مواد، این روش می‌تواند یک فرایند ساده و با هزینهٔ و آلایندگی اندک باشد [۱۶-۲۲]. پژوهش‌های متعددی درباره تولید نانوپوسته‌های گرافنی به روش اِل‌پی‌ای و عوامل تأثیرگذار بر این فرایند صورت گرفته است. تولید گرافن با استفاده از پروب فراآوایی با لایه‌برداری از پودر گرافیت در محلول اتانول با زمان تابش کوتاه فراآوایی گزارش شده است [۲۳]. هم‌چنین پژوهشگران، اثر بسامد و توان فراآوایی بر کاواک‌زایی [۲۴]، اثر فاصله پروب فراآوایی از کف ظرف [۲۵] و اثر کشش سطحی محلول دوجزئی [۲۶] را بررسی و گزارش داده‌اند. برای تعیین ضخامت یا لایه‌های مواد دو-بعدی رهیافت‌های گوناگون وجود دارد، از جمله این روش‌های مشخصه‌یابی، می‌توان از طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی، تصویربرداری به کمک میکروسکوپ‌های الکترونی و طیف‌سنجی رامان نام برد [۲۷-۳۰].

هدف اصلی در این تحقیق دریافت شرایط بهینه برای تولید پوسته‌های گرافنی با ضخامت اندک است. بنابراین، شبیه‌سازی اثر قطر پروب بر توزیع فشار داخل محلول برای دریافت شرایط بهینه توسط نرم‌افزار کامسول[2] انجام شد. سپس پوسته‌های گرافنی از طریق تاباندن امواج فراآوایی بر پودر گرافیت در محلولی شامل آب و اتانول تهیه شدند. اثر قطر پروب فراآوایی و مقدار محلول قابل استفاده بر ضخامت لایه‌های گرافنی به کمک طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی، میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی[3]، میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی[4] و طیف‌سنجی رامان مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج شبیه‌سازی با نتایج تجربی مقایسه و تحلیل گردیدند.

۲. مواد و روش‌ها

امواج فراآوایی به کمک دستگاه فراآوایی با پروب تیتانیومی به قطر ۱۴ میلی‌متر، توان اسمی ۴۰۰ وات و بسامد ۲۲ کیلوهرتز (اِف‌اِی‌پی‌اِی‌اِن۴۰۰۰یوپی‌اِس)[5] و نیز دستگاهی با پروب‌هایی به قطر ۲۲ میلی‌متر و ۴۰ میلی‌متری با توان اسمی ۱۲۰۰ وات و بسامد۲۰ کیلوهرتز (اِف‌اِی‌پی‌اِی‌اِن۱۲۰۰یوپی‌اِس)[6,7] تولید شرکت فاپن بر نمونه‌ها تابانده شدند. برای دست‌یابی به شرایط بهینه اختلاف فشار فراآوایی در داخل محلول از نرم‌افزار کامسول استفاده شد. برای شروع شبیه‌سازی به‌صورت گرافیکی در نرم‌افزار کامسول، کار در چهار مرحله پیگیری شد [۲۸]:

- طراحی هندسهٔ مسئله با تعریف اشکال هندسی مورد

[1] LPE; Liquid Phase Exfoliation

[2] Comsol
[3] FESEM; Field Emission Scanning Electron Microscope
[4] TEM; Transmission Electron Microscope
[5] FAPAN400UPS
[6] FAPAN1200UPS
[7] Made in Iran

نظر (ژئومتری)[1]
- تعیین مادهٔ هندسه‌های تعریف‌شده (مَتریالز)[2]
- تعریف شبه‌سنج‌های مورد استفاده (پارامترز)[3]
- تعیین شیوهٔ مش‌بندی فضا (مش)[4]

برای تهیه هر نمونه از محلول، ۰٫۲۵ گرم پودر گرافیت به ۱۲۵ سانتی‌متر مکعب محلول شامل آب و اتانول (با نسبت ۶۵ درصد آب دیونیزه و ۳۵ درصد اتانول) اضافه گردید [۲۹]. برای جلوگیری از گرم‌شدن و تبخیر محلول، بشر مورد استفاده در حمام آب و یخ قرار داده شد. به منظور جلوگیری و پیشگری از آسیب‌های احتمالی وارد بر مبدل فراآوایی در تابش‌های طولانی مدت، از حالت تپ (۵۰ درصد) دستگاه استفاده گردید. زمان تابش امواج فراآوایی برای تمام نمونه‌ها ۵۵ دقیقه در نظر گرفته شد که قبلا به‌دست آمده است [۲۹]. برای تعیین توان مصرفی برقی دستگاه‌های فراآوایی از توان‌سنج رقومی استفاده گردید و درصد توان هم‌ارز به‌دست آمد. جدول ۱ توان‌های خالص هم‌ارز دستگاه‌های فراآوایی با کسر توان مصرفی در زمان عدم تابش فراآوایی را نشان می‌دهد.

جدول ۱ توان برقی مفید مصرفی دستگاه‌های پروب فراآوایی.

قطر پروب (میلی‌متر)	توان اسمی دستگاه (وات)	توان برقی مفید و درصد مصرفی دستگاه
۱۴	۴۰۰	۷۰ وات ~ ۸۰ درصد
۲۲	۱۲۰۰	۷۰ وات ~ ۴۰ درصد
۴۰	۱۲۰۰	۷۰ وات ~ ۳۰ درصد

برای مطالعه اثر قطر پروب فراآوایی در تولید نمونه‌های گرافن از پروب‌هایی با قطر ۱۴، ۲۲ و ۴۰ میلی‌متر استفاده شد. لازم به توضیح است که هر دستگاه فراآوایی در بسامد و با قطر پروب مشخصی کار می‌کند و مزیت ما در این پژوهش در اختیار داشتن دو دستگاه و سه پروب در این آزمایشات است. برای بررسی اثر حجم محلول با پروب ۴۰ میلی‌متری که نتایج بهتری نشان داد، مقدار محلول‌هایی با حجم ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵ و ۱۵۰ میلی‌لیتر مورد بررسی قرار گرفت. برای هر نمونه طیف‌جذب فرابنفش-مرئی[5] به‌دست آمد. از نمونه‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی الگوی اِسکن-میرا۳- ۱۵ کیلوولت[6] و زِایس ایی‌اِم۱۰سی- ۱۰۰ کیلوولت[7] تصویربرداری شد. سپس از نمونه بهینه طیف رامان (تَکرام اِن۱-۵۴۱)[8] گرفته شد.

۲-۱. شبیه‌سازی توزیع فشار فراآوایی با نرم‌افزار کامسول

در این بخش توزیع فشار درون محلول در اثر تابش پروب فراآوایی مورد بررسی قرار گرفته است. ابتدا با در نظر گرفتن فیزیک مسئله در قسمت انتخاب فضای ابعادی[9]، فضای «دو-بعدی با تقارن محوری»[10] انتخاب شد. در ادامه با یک دوران ۳۶۰ درجه کل حجم واکنش‌گر به‌دست خواهد آمد. در گام دوم فیزیک مسئله انتخاب گردید، که در این مورد با توجه به اینکه فشار متغیر اصلی می‌باشد، فیزیک مسئله تِرانزیت (اِی‌سی‌تی‌دی)[11]، فشار صوتیات[12] و معادله حاکم بر آن تعریف می‌شود [۲۸]:

$$\nabla\left(\frac{1}{\rho}\nabla p\right)-\frac{1}{\rho c^2}\frac{\partial^2 P}{\partial t^2}=0 \qquad (1)$$

فشار P هماهنگ وابسته به زمان در نظر گرفته می‌شود، یعنی:

$$P(r,t)=P(r)e^{i\omega t} \qquad (2)$$

که ω بسامد زاویه‌ای است. قسمت فشار وابسته به زمان در معادله هلمهولتز حل می‌شود:

$$\nabla\left(\frac{1}{\rho}\nabla P\right)-\frac{\omega^2}{\rho c^2}P=0 \qquad (3)$$

شرایط مرزی اولیه روی ضلع‌های پروب به‌صورت دیوار سخت[13] در نظر گرفته شده است. این بدین معناست که تغییرات فشار در راستای عمودی دیوار صفر می‌باشد بیرون از مرز شامل تغییرات فشار نمی‌شود. با توجه به سطح مقطع پروب $A=\pi r^2$ که r شعاع پروب است و هم‌چنین توانی که به دستگاه فراآوایی اعمال می‌شود،

[1] Geometry
[2] Materials
[3] Parameters
[4] Mesh

[5] Perkin-Elmer Lambda 25
[6] ESCAN-Mira3-15kV
[7] Zeiss EM10C- 100kv
[8] Takram N1-541
[9] Select Space Dimensions
[10] 2D Aximmetric
[11] Transient (actd)
[12] Pressure acoustics
[13] Sound Hard Boundary (Wall)

می‌توان شدت موج فراآوایی را بـه راحتـی محاسـبه کـرد. مشخص است که $I = \frac{W}{A}$ (در اینجا I شـدت صـوتی و W توان دستگاه فراآوایی هستند) لذا می‌توان فشار اعمال‌شده (برحسـب پاسـکال) بـه سـطح نـوک پـروب را از رابطـه‌ی $P = \sqrt{2I\rho c}$ محاسبه و اعمال کرد. در رابطـه P، سـرعت صوتی در محلـول آب و الکـل c (۱۴۳۰ متـر بـر ثانیـه) و چگالی محلول آب و الکـل ρ (۹۹۸٫۸۹ کیلـوگرم بـر متـر مکعب) است.

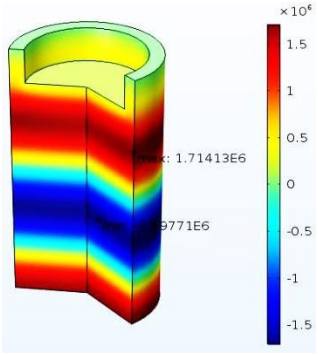
۳. نتایج و بحث

۳-۱. اثر عددی قطر پروب در توزیع فشار فراآوایی درون محلول

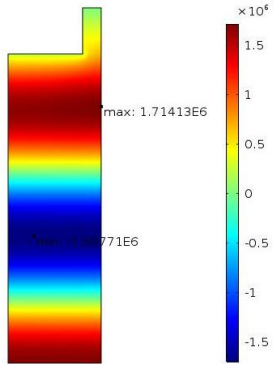
تأثیر قطر پروب فراآوایی بر عملکرد واکنش‌گر فراآوایـی در شکل ۱ و داده‌هـای عـددی توزیـع فشـار فراآوایـی داخـل محلول با پروب‌های مختلف توسط شبیه‌سـازی در جـدول ۲ نشان داده شده‌اند. در ادامه این بخش، جهت ممانعت از طولانی شدن متن مقاله، نتایج به‌دست‌آمده بلافاصله مورد بحث قرار خواهد گرفت.

نتایجی که از شکل ۱ و جدول ۲ به‌دسـت مـی‌آیـد نشـان می‌دهد که تغییر قطـر پـروب در تـوان یکسـان (۷۰ وات) به‌طـور قابـل تـوجهی ناحیـه‌ی کـم فشـار (فشـارمنفی) و پرفشار (فشار مثبت) در داخل واکنش‌گر فراآوایی را تغییـر می‌دهد. به عنوان مثال، برای پروبی با قطر ۱۴ میلـی‌متـر، بیشینه و کمینـه فشـار بـه‌ترتیـب 5.6×10^5 و -2.3×10^5 پاسـکال هسـتند در حـالی‌کـه، بـرای پـروب بـا قطـر ۴۰ میلی‌متر، بیشینه و کمینه فشـار بـه ترتیـب 17.0×10^5 و -16.0×10^5 پاسکال می‌باشد. اختلاف فشار، بین ناحیـه‌ی پرفشار و کم‌فشار با پروب ۴۰ میلی‌متر بسـیار بـیش‌تـر از اختلاف فشار با پروب ۱۴ و ۲۲ میلی‌متری است، علی‌رغـم کاهش شدت تابش (I=W/A). در این پژوهش مقدار تـوان خروجی از پروب مدنظر است و شدت امواج به دلیل تفاوت سطح مقطع پروب‌ها متفاوت است.

با توجه به ثابت نگه‌داشتن توان خروجـی دسـتگاه‌هـا (۷۰ وات) برای هر سه مورد، شدت تابش فراآوایی بـرای پـروب همان‌طورکه در جدول ۲ مشاهده می‌شود با افـزایش قطـر پروب، دامنـه فشـار کمینه/منفی بالاتری به‌دست خـواهد



(الف)



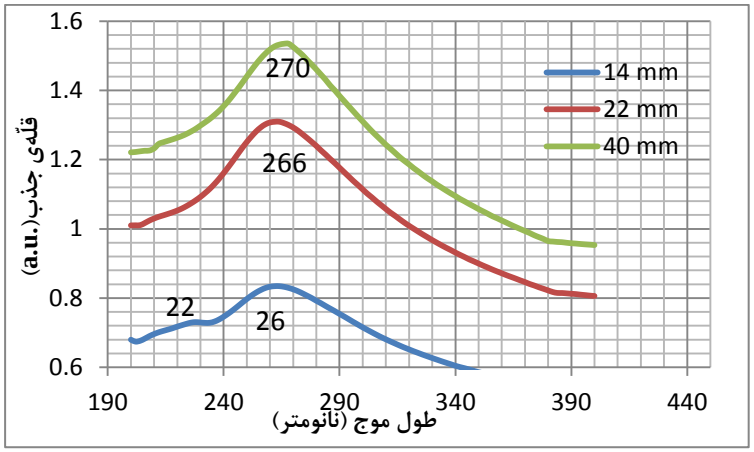
(ب)

شکل ۱ توزیع فشار فراآوایی درون محلول برای واکنش‌گری به قطر ۵۰ میلی‌متر و عمق ۱۵ میلی‌متر و پروبی به قطر ۴۰ میلی‌متر: (الف) ۲D و (ب) ۳D.

آمد. با پروب‌هایی با قطـر کـم‌تـر، فشـار منفـی بـه مقـدار کـم‌تـری تغییـر مـی‌کنـد. بـا ایـن‌حـال، بـرای پـروب ۴۰ میلی‌متری، اختلاف فشار مثبت و منفی به شـدت افـزایش می‌یابد، که سبب می‌شود تا حباب‌های بیش‌تر ایجاد شود. یکی از دلایل افزایش اختلاف فشار با پروب ۴۰ میلی‌متری موج‌هـای بازتـابی سـازنده در مقایسـه بـا پـروب‌هـای ۱۴ میلی‌متر و ۲۲ میلی‌متری است [۲۸]. به عبـارت دیگـر بـا پروب ۴۰ میلی‌متر موج‌های بازتابی‌سازنده بیش‌تری ایجـاد می‌گردند و سبب اختلاف فشار بیش‌تـر در داخـل محلـول می‌شوند.

جدول ۲ توزیع فشار تولیدشده توسط پروب فراآوایی درون محلول با پروب‌هایی به قطرهای مختلف.

قطر پروب (میلی‌متر)	ناحیه‌ی پرفشار (پاسکال)	ناحیه‌ی کم‌فشار (پاسکال)	اختلاف فشار (پاسکال)
۱۴	5.6×10^5	-2.3×10^5	7.9×10^5
۲۲	5.8×10^5	-5.7×10^5	11.5×10^5
۴۰	17.0×10^5	-16.0×10^5	33.0×10^5

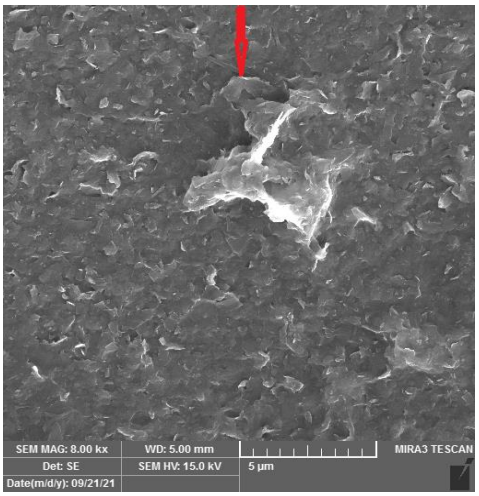


شکل ۲ نمودار جذب فرابنفش- مرئی برای نمونه‌های تولیدشده با پروب فراآوایی به قطرهای ۱۴، ۲۲ و ۴۰ میلی‌متر.

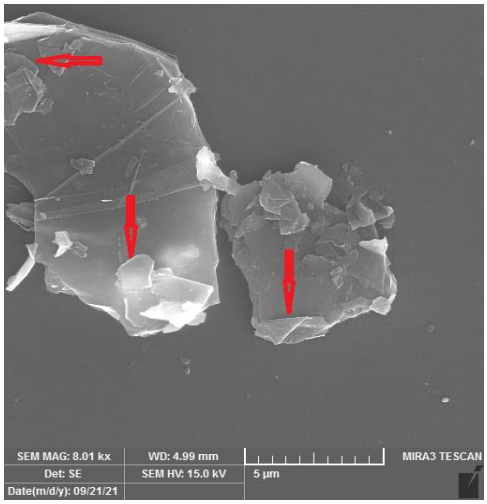
۳-۲. اثر تجربی قطر پروب

برای تغییر قطر پروب دستگاه فراآوایی، در تپ و زمان تابش یکسان، طول‌موج جذب و قلّه‌ی جذب برای هر نمونه به‌دست آمد که در شکل ۲ نشان داده شده است.

به‌ترتیبی که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، قلّه‌ی جذب نمونه‌ها با افزایش قطر پروب با توان‌های برابر به مقدار قابل‌توجهی افزایش می‌یابد. از سوی دیگر طول‌موج جذب نانوپوسته‌های گرافنی تولیدشده با پروب ۴۰ میلی‌متری ۲۷۰ نانومتر است که بیان‌گر نانوپوسته‌های کم‌لایه (۱-۴ لایه) می‌باشد [۳۰]. در ضمن به‌طوری‌که از شکل ۲ دیده می‌شود عرض قلّه‌ی جذب با پروب ۴۰ میلی‌متری نسبت به دو حالت دیگر کم‌تر است که نشان‌دهنده یک دست‌تر بودن نانوپوسته‌های گرافنی تولیدشده با پروب ۴۰ میلی‌متری می‌باشد. همان‌طور که از شبیه‌سازی توزیع فشار در جدول ۲ مشاهده می‌شود، اختلاف فشار در داخل محلول با پروب ۴۰ میلی‌متر بیش‌تر از پروب‌ها با قطر ۱۴ میلی‌متر و ۲۲ میلی‌متر است. اختلاف فشار بیش‌تر سبب شکسته شدن بیش‌تر پیوندهای واندروالس پوسته‌ها در داخل محلول گردیده و لذا کم‌لایه‌های گرافنی با تراکم بیش‌تر تولید شده‌اند. تصاویر تهیه‌شده با میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی که در شکل ۳ نشان داده شده نیز این ویژگی‌ها را تأیید می‌کنند. مزیت این پژوهش در مقایسه به پژوهش‌های صورت گرفته [۲۳، ۲۷، ۳۰] در این است که برای ایجاد شرایط بهینه‌ی تولید نانوپوسته‌های گرافنی، نخست محاسبات عددی و شبیه‌سازی توزیع فشار فراآوایی انجام شد. هدف اصلی



(الف)



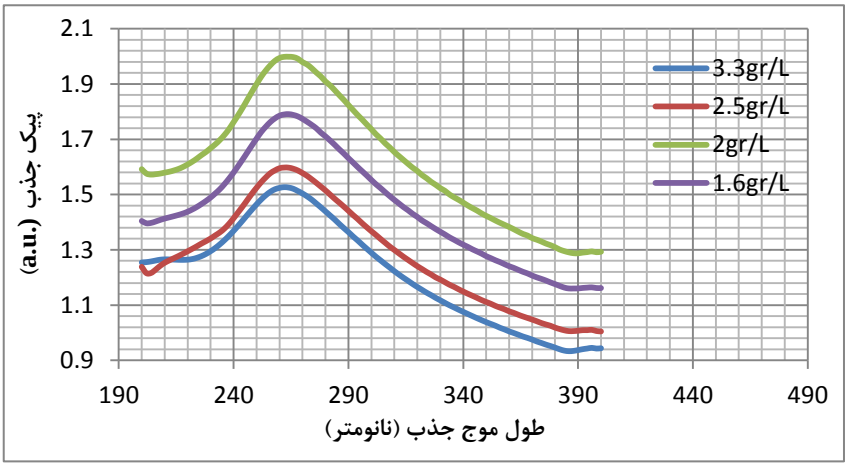
(ب)

شکل ۳ تصاویر میکروسوپ الکترونی گسیل میدانی از نمونه‌های تولیدشده در مقیاس ۵ میکرومتر به‌ترتیب با پروب‌های: (الف) ۱۴ میلی‌متر و (ب) ۴۰ میلی‌متر.

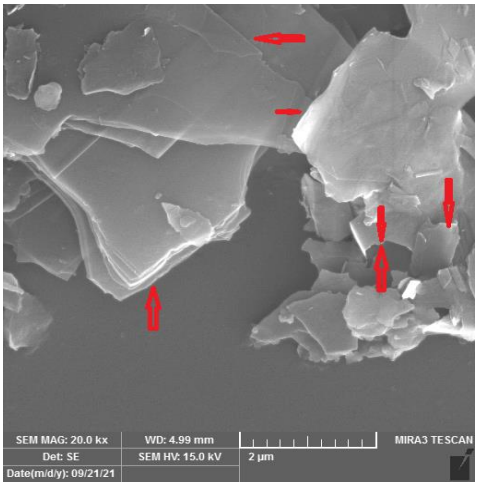
پژوهش حاضر از شبیه‌سازی، دریافت شرایط بهینه توزیع فشار در داخل محلول است. چون افزایش اختلاف فشار باعث شکسته‌شدن بیش‌تر پیوندهای واندروالس لایه‌های گرافیت در داخل محلول می‌گردد. در گام بعدی، اثر شبه‌سنج‌های مختلف بر ضخامت پوسته‌های تولیدشده با پروب فراآوایی به شکل تجربی مورد بررسی قرار گرفت. از مقایسه نتایج عددی و تجربی شرایط بهینه برای تولید نانوپوسته‌های کم‌لایه گرافنی و حتی دولایه مساعد گردید. در شکل ۳-الف که گرافن با پروب ۱۴ میلی‌متری تولید گردیده علت خرد بودن لایه‌ها می‌تواند شدت بالای تابش فراآوایی (۴۵/۵ وات بر سانتی‌متر مربع) باشد.

۳-۳. اثر غلظت و حجم محلول بر تولید گرافن

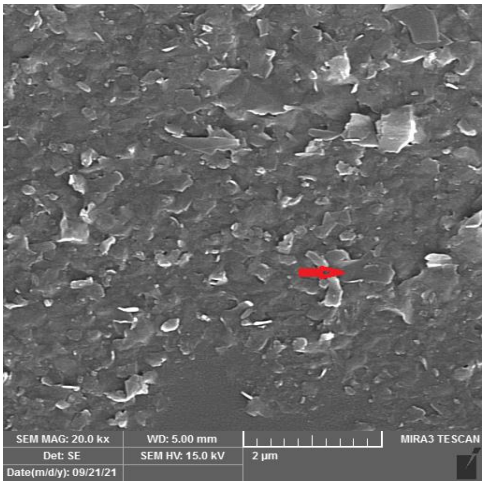
برای مطالعه اثر غلظت محلول، نمونه‌هایی با ۰/۲۵ گرم پودر گرافیت در محلول آب و اتانول با حجم‌های مختلف تهیه شدند. همهٔ نمونه‌ها با استفاده از پروب ۴۰ میلی‌متری، توان ۷۰ وات، تپ ۵۰ درصد و زمان تابش ۵۵ دقیقه طبق تجربه قبلی تولید شدند [۲۹]. طیف جذب فرابنفش-مریی این نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش مقدار محلول، قلّه‌ی جذب به‌ترتیبی که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، ابتدا با افزایش مقدار محلول افزایش می‌یابد اما در حجم محلول بیش از ۱۲۵ میلی‌لیتر ۱۰ درصد کاهش قلّه‌ی جذب مشاهده می‌گردد. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی تهیه‌شده با مقیاس ۲ میکرومتر، از این نمونه‌ها در شکل ۵ می‌توان مشاهده کرد که امکان تولید نانوپوسته‌های نازک از ۰/۲۵ گرم پودر گرافیت در مقدار محلول ۰/۱۲۵ لیتر فراهم شده است. در شکل ۵ پوسته‌های تولیدشده با پیکان قرمز نشان داده شده است. به نظر می‌رسد پوسته‌های تولیدشده در شکل ۵-الف در مقایسه با شکل ۵-ب دارای ضخامت بیش‌تری می‌باشند. در حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر، که فضای بیش‌تری برای حرکت ذرات است، ذرات به همراه جریان‌های متلاطم ناشی از پدیدهٔ حباب‌زایی از محل تمرکز شدید انرژی دور می‌شوند و با کاهش تمرکز پرتوی فراآوایی بر ذرات پودر، پوسته‌های کم‌تری تولید می‌شوند. از سوی دیگر، در حجم کم‌تر از ۱۲۵ میلی‌لیتر محلول، تمرکز انرژی بر مقدار ثابت از پودر افزایش می‌یابد و ذرات در حجم کم‌تر تحت تابش فراآوایی به‌هم کوبیده می‌شوند و امکان هم‌چسبی و آگلومره شدن پوسته‌ها فراهم می‌شود، در ضمن در اثر زیادی برخورد با ذرات اطراف، پوسته‌ها خردتر می‌شوند و کیفیت آن‌ها و نیز شانس تولید پوسته‌های نازک با مساحت زیاد کاهش می‌یابد. تصاویر تهیه‌شده با میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی از نمونه بهینه ساخته‌شده با پروب ۴۰ میلی‌متری و مقدار محلول بهینه ۱۲۵ میلی‌لیتر و مقدار پودر گرافیت ۰/۲۵ گرم که در بخش پیشین ارایه شدند نشان داده که نمونه‌های بهتر کم‌لایه یعنی بین یک تا سه‌لایه می‌باشند. شکل ۶ نشان‌دهنده تعداد کم لایه‌ها است که توسط فلش قرمز نشان داده شده است. مقایسه نتایج میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی به‌دست‌آمده با منبع [۲۷] تولید پوسته‌های کم‌لایه را تائید می‌کند.



شکل ۴ نمودار جذب فرابفش-مرئی برای نمونه‌های گرافنی تولیدشده در غلظت‌های مختلف ۱/۶، ۲، ۲/۵ و ۳/۳ گرم بر لیتر محلول.



(الف)



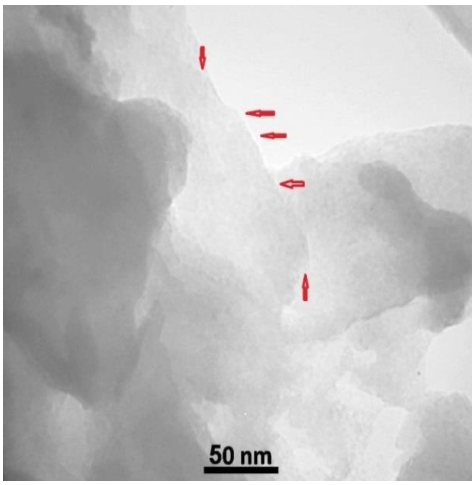
(ب)

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی از نمونه‌های تولیدشده با حجم متفاوت محلول به ترتیب با: (الف) ۰٫۱۲۵ لیتر و (ب) ۰٫۱۵ لیتر.

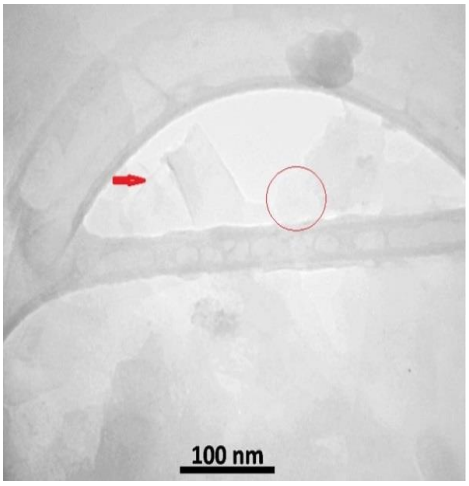
برای اطمینان بیش‌تر از ضخامت و کیفیت نانوپوسته‌های تولیدشده برای نمونه‌ی بهینه از طیف‌سنجی رامان استفاده شد. در مواد دو-بعدی به‌خصوص برای گرافن از این روش برای تعیین ضخامت لایه‌ها استفاده می‌شود. به‌طور کلی، گرافن دارای سه باند متمایز در طیف‌سنجی رامان است که به‌نام باند D، باند G، و باند ۲D نام‌گذاری شده‌اند.

باند D ناخالصی ساختار ورقه‌های گرافیت را نشان می‌دهد، G درجه‌ای خلوص و ساختار گرافیت را مشخص می‌کند و ۲D مشخصه‌ای ساختار گرافن است. نسبت چگالی قلّه‌ی ۲D (I_{2D}) به چگالی قلّه‌ی G (I_G) وابسته به تعداد لایه‌ها و ضخامت ورقه‌های گرافنی است. نسبت I_{2D}/I_G~۲-۳ برای تک‌لایه، I_{2D}/I_G>۲ برای دو لایه‌ها و I_{2D}/I_G<۱ برای چند لایه‌های گرافن است [۲۹].

طیف رامان از نمونه بهینه ساخته‌شده با پروب ۴۰ میلی‌متری، مقدار محلول بهینه ۱۲۵ میلی‌لیتر و مقدار پودر گرافیت ۰٫۲۵ گرم در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طوری‌که در این شکل مشاهده می‌شود $\frac{I_{2D}}{I_G}$ = ۱٫۰۲ است، که تولید موفق دو لایه‌ای گرافنی را تایید می‌کند.



(الف)

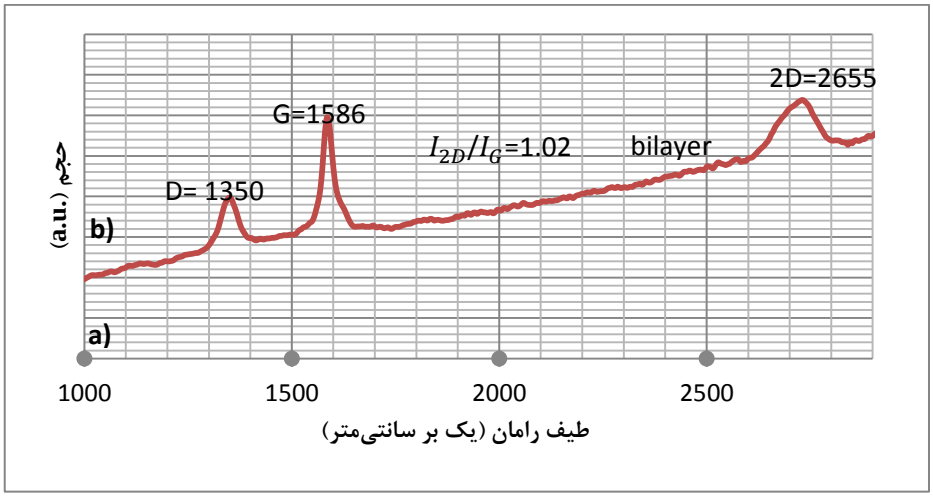


(ب)

شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی نمونه بهینه با مقیاس‌های: (الف) ۵۰ نانومتر و (ب) ۱۰۰ نانومتر.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر قطر پروب فراآوایی، مقدار حجم و غلظت محلول بر ضخامت پوسته‌های گرافنی بررسی شدند.



شکل ۷ طیف رامان از نمونه‌ای بهینه با پروب به قطر ۴۰ میلی‌متر و حجم محلول ۱۲۵میلی‌لیتر.

نتایج شبیه‌سازی و نتایج طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی، اثر قطر پروب بر ضخامت لایه‌های گرافنی را مشخص ساخت. افزایش قطر پروب اختلاف فشار صوتی را در داخل محلول افزایش می‌دهد. اختلاف فشار در داخل محلول سبب می‌شود تا پیوندهای واندروالسی بیش‌تری شکسته شود و نانوپوسته‌های بیش‌تر و با ضخامت کم‌تر تولید گردند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نیز کیفیت بهتر پوسته‌های تولیدشده با پروبی به قطر نوک ۴۰ میلی‌متر نسبت به پروب‌هایی با قطر کم‌تر را تأیید می‌کند. لذا می‌توان نتیجه گرفت، شدت تابش فراآوایی در حدود ۵ وات بر سانتی‌متر برای پوسته‌سازی لایه‌های گرافنی در ابعاد بزرگ‌تر و نقص کم‌تر بسیار مناسب‌تر است و شدت بیش‌تر تابش باعث خردشدن لایه‌ها می‌شود. در این آزمایش‌ها، هم‌چنین افزایش مقدار محلول نیز ابتدا موجب افزایش قلّه‌ی جذب می‌شود. اما پس از ۱۲۵ میلی‌لیتر افزایش مقدار محلول نه‌تنها باعث افزایش قلّه‌ی جذب نمی‌شود بلکه کاهش نیز می‌یابد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی نیز نشان می‌دهد که پس از مقدار حجم محلول ۱۲۵ میلی‌لیتر کیفیت پوسته‌ها کاهش می‌یابد. عامل اصلی این بازده در حجم بیش‌تر (۱۵۰ میلی‌لیتر)، ایجاد فضای بیش‌تری برای حرکت ذرات است و ذرات به همراه جریان‌های متلاطم ناشی از پدیدهٔ کاواک‌زایی از محل تمرکز شدید انرژی دور می‌شوند و با کاهش تمرکز پرتوی فراآوایی بر ذرات پودر، پوسته‌های کم‌تری تولید می‌شوند. از سوی دیگر، در حجم کم‌تر محلول، تمرکز انرژی بر مقدار ثابت از پودر افزایش می‌یابد و امکان هم‌چسبی و اگلومره شدن ذرات در حجم کم‌تر فراهم می‌شود. در ضمن در اثر زیادی برخورد با ذرات اطراف، پوسته‌ها خردتر می‌شوند و کیفیت آن‌ها و نیز شانس تولید پوسته‌های نازک با مساحت زیاد کاهش می‌یابد. تصویر تهیه‌شده از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی و طیف رامان، تولید پوسته‌های کم‌لایه یا حتی دولایه را با ابعاد بزرگ‌تر در نمونه‌ی بهینه تأیید می‌کنند. بهترین نتایج برای ۰٫۲۵ گرم گرافیت محلول در ۱۲۵ سانتی‌متر مکعب ترکیب آب و اتانول که در مدت ۵۵ دقیقه با پروبی به قطر ۴۰ میلی‌متر تحت تابش قرار گرفت به‌دست آمد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی برای فراهم نمودن امکانات آزمایشگاهی جهت انجام این پژوهش کمال تشکر را دارند.

تضاد منافع

نویسندگان هیچ منافع مالی یا روابطی که بتواند بر انتشار این مقاله تأثیرگذار باشد ندارند.

فهرست منابع

[1] S. Afreen, K. Muthoosamy, S. Manickam, “Sono-nano chemistry: a new era of synthesizing polyhydroxylated carbon

nanomaterials with hydroxyl groups and their industrial aspects," Ultrasonics Sonochemistry, vol. 51, pp. 451-461, 2019.

[2] N. Pokhrel, P. Kiran Vabbina, N. Pala, "Sonochemistry: Science and engineering," Ultrasonics Sonochemistry, vol. 29, pp. 104–128, 2016.

[3] J.H. Bang, K.S. Suslick, "Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials," Advanced Materials, vol. 22, no. 10, pp. 1039–1059, 2010.

[4] F. Reuter, S. Lauterborn, R. Mettin, W. Lauterborn, "Membrane cleaning with ultrasonically driven bubbles," Ultrasonics Sonochemistry, vol. 37, pp. 542-560, 2017.

[5] J. Chandrapala, C. Oliver, S. Kentish, M. Ashokkumar, "Ultrasonics in food processing," Ultrasonics Sonochemistry, vol. 19, no. 5, pp. 975-983, 2012.

[6] T.J. Mason, "Developments in ultrasound-non-medical," Progress in Biophysics and Molecular Biology, vol.93, no. 1-3, pp. 166-175, 2007.

[7] J. Klima, A. Frias-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, J. Ludvik, V. Saez, J. Iniesta, "Optimization of 20 kHz sonoreactor geometry on the basis of numerical simulation of local ultrasonic intensity and qualitative comparison with experimental results," Ultrasonics Sonochemistry, vol. 14, no. 1, pp.19-28, 2007.

[8] T. Kimura, T. Sakamoto, J.-M. Leveque, H. Sohmiya, M. Fujita, S. Ikeda, T. Ando, Ultrasonics Sonochemistry, vol. 3, pp. 157-161, 1996.

[9] B. Pugin, "Qualitative characterization of ultrasound reactors for heterogeneous sonochemistry," Ultrasonics, vol. 25, pp. 49-55, 1987.

[10] F. Faid, F. Contamine, A.M. Wilhelm, H. Delmans, "Comparison of ultrasound effects in different reactors at 20 KHz," Ultrasonics Sonochemistry, vol. 5, pp. 119-124, 1998.

[11] C. Lee, X.D. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," Science, vol. 321, pp. 385-388, 2008.

[12] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," Science, vol. 306, pp. 666-669, 2004.

[13] A.A. Balandin, S. Ghosh, W.Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, "Superior thermal conductivity of single layer grapheme," Nano Letters, vol. 8, pp. 902-907, 2008.

[14] A.K. Geim, K.S. Novoselov, "The rise of grapheme," Nature Materials, vol. 6, pp. 183-191, 2007.

[15] A.K. Geim, "Graphene: Status and prospects," Science, vol. 324, pp. 1530-1534, 2009.

[16] C. Backes, T.M. Higgins, A. Kelly, C. Boland, A. Harvey, D. Hanlon, J.N. Coleman, "Guidelines for exfoliation, characterization and processing of layered materials produced by liquid exfoliation," Chemistry of Materials, vol. 29, no. 1, pp. 243−255, 2017.

[17] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A.C. Ferrari, "Production and processing of graphene and 2d crystals," Materials Today, vol. 15, no. 12, pp. 564-589, 2012.

[18] V. Forsberg, R. Zhang, J. Bäckström, C. Dahlström, B. Andres, M. Norgren, M. Andersson, M. Hummelgård, H. Olin, "Exfoliated MoS_2 in water without additives," Plos One, vol. 11, no. 4, 2016.

[19] A. Jawaid, D. Nepal, K. Park, M. Jespersen, A. Qualley, P. Mirau, L.F. Drummy, R.A. Vaia, "Mechanism for liquid phase exfoliation of MoS_2," Chemistry of Materials, vol. 28, no. 1, pp. 337-348, 2016.

[20] E.D. Grayfer, M.N. Kozlova, V.E. Fedorov, "Colloidal 2D nanosheets of MoS2 and other transition metal dichalcogenides through liquid-phase exfoliation," Advances in Colloid and Interface Science, vol. 245, pp. 40-61, 2017.

[21] Y. Hong, X. Liu, L. Ma, P. Gong, Z. Yang, H. Wang, S. Yang, "High efficiency shear exfoliation for producing high-quality, few-layered MoS_2 nanosheets in a green ethanol/water system," RSC Advances, vol. 6, no. 86, pp. 82763–82773, 2016.

[22] N.S. Taghavi, R. Afzalzadeh, "The effect of sonication parameters on the thickness of the produced MoS_2 Nano-flakes," Archives of Acoustics, vol. 46, no. 1, pp. 31-40, 2021.

[23] Cayambe, C. Zambrano, T. Tene, M. Guevara, G. Tubon Usca, H. Brio, R. Molina, D. Coello-Fiallos, L.S. Caputi, C. Vacacela Gomez, "Dispersion of graphene in ethanol by sonication," Materials Today: Proceedings, vol. 37, pp. 4027-4030, 2021.

[24] A. Brotchie, F. Grieser, M. Ashokkumar, "Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation," Physics Reviews Letter, vol. 102, no. 8, 2009.

[25] J.T. Han, J.I. Jang, H. Kim, J.Y. Hwang, H.K. Yoo, J.S. Woo, S. Choi, H.Y. Kim, H. Jeong, S.Y. Jeong, K.J. Baeg, K. Cho, G.W. Lee, "Extremely efficient liquid exfoliation and dispersion of layered materials by unusual acoustic cavitation," Scientific Reports, vol. 4, no. 5133, 2014.

[26] J. Shen, Y. He, J. Wu, C. Gao, K. Keyshar, X.

Zhang, Y. Yang, M. Ye, R. Vajtai, J. Lou, P.M. Ajayan, "Liquid phase exfoliation of two-dimensional materials by directly probing and matching surface tension components," Nano Letters, vol. 15, no. 8, pp. 5449-5454, 2015.

[27] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'Ko, J.J. Boland, P. Niraj, G.Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," Nature Nanotechnology, vol. 3, pp. 563–568, 2008.

[28] J. Klíma, A. Frias-Ferrer, J. González-García, J. Ludvík, V. Sáez, J. Iniesta, "Optimisation of 20 kHz sonoreactor geometry on the basis of numerical simulation of local ultrasonic intensity and qualitative comparison with experimental results, Ultrasonics Sonochemistry, vol. 14, pp. 19–28, 2007.

[29] S.W. Mushfiq, R. Afzalzadeh, "Verification of experimental results with simulation on production of few-layer graphene by liquid-phase exfoliation utilizing sonication," Scientific Reports, vol. 12, no. 9872, 2022.

[30] R. Durge, R.V. Kshisagar, P. Tambe, "Effect of sonication energy on the yield of graphene nanoshets by liquid-phase exfoliation of graphite," Procedia Engineering. vol. 97, pp. 1457-1465, 2014.