

مطالعه اثر نوع محلول و عمق غوطه‌وری پروب فراصوت بر ضخامت نانو

ورقه‌های گرافن تولید شده در فاز مایع با پروب فراصوت

سید ولی‌الحق مشفق*

دانشجوی دکتری دانشکده فیزیک،

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

s.mushfiq@email.kntu.ac.ir

رضا افضل‌زاده

دانشیار دانشکده فیزیک،

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

rafzalzadeh@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۲۸

چکیده

یکی از روش‌های معمول تولید لایه‌های دو بعدی استفاده از روش پوسته‌سازی در فاز مایع به روش فیزیکی استفاده از پروب فراصوت است. در این پژوهش، پوسته‌های گرافن با استفاده از پروب فراصوت در محیط‌های گوناگون تولید شد. برای به‌دست آوردن شرایط بهینه تولید پوسته‌های دوبعدی گرافن از پودر گرافیت به روش پوسته‌سازی در فاز مایع تحت تابش امواج فراصوت، شبیه‌سازی توزیع فشار فراصوت درون محلول و محاسبه اختلاف فشار با استفاده از نرم‌افزار کامسول^۱ انجام شد. این شبیه‌سازی برای پروب فراصوت با فرکانس کاری ۲۰ کیلوهرتز برای پروب با قطر ۲۲ میلی‌متر صورت گرفت تا اختلاف فشار صوتی درون محلول با تغییرات عمق غوطه‌وری پروب محاسبه گردد. سپس شرایط که بیشترین اختلاف فشار را نشان می‌دهد در کار تجربی برای بررسی اثرات عمق غوطه‌وری تحت تابش فراصوت در تولید مقدار و ضخامت لایه‌های گرافن، مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که از نتایج شبیه‌سازی انتظار می‌رفت، نتایج تجربی نشان داد که با افزایش اختلاف فشار آکوستیکی درون محلول، میزان تولید گرافن افزایش می‌یابد. نتایج به‌دست آمده با دستگاه‌های آنالیزی طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی، میکروسکوپ عبوری و طیف رامان نشان می‌دهد که با محلول که از ترکیب آب- اتانول با نسبت حاصل از رابطه کانورس-رایت^۲ حاصل شده، تراکم کم‌لایه‌های گرافن با ضخامت کم بیشتر امکان‌پذیر است. همچنین عمق غوطه‌وری پروب بر تولید میزان و تعداد لایه‌های گرافن نقش به‌سزایی دارد.

واژگان کلیدی: کم‌لایه‌های گرافن، نوع محلول، عمق غوطه‌وری پروب، شبیه‌سازی، طیف رامان.

۱. مقدمه

مزیت ایده‌ی استفاده از امواج فراصوت در کاهش مصرف انرژی و کاهش عوارض نسبت به استفاده از مواد شیمیایی و حلال‌های مضر برای محیط زیست است. امواج فراصوت برای تقویت واکنش‌های شیمیایی با ایجاد یک محیط شیمیایی منحصر به فرد براساس پدیده حباب‌زایی فراصوت^۳ که در سال ۱۹۷۴ کشف شد و در Nature توسط فولکر^۴ و همکاران گزارش شده است، استفاده می‌شود [۱]. فرایند حباب‌زایی علاوه بر فشار و ایجاد دمای موضعی بالا، موجب موج ضربه شدید نیز می‌شوند. 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 سونو شیمیایی، توزیع شدت انرژی فراصوت پس از فرکانس، مهم‌ترین پارامتر برای بررسی اثرات فراصوت است. درحالی‌که در مورد سونوشیمی با شدت کم، اندازه‌گیری و توزیع آن به‌خوبی حل شده است، در مورد شدت بالا زمانی که حباب‌زایی اتفاق می‌افتد اندازه‌گیری بسیار پیچیده‌تر می‌گردد. به همین دلیل است که محاسبه توزیع فشار صوتی درون راکتور ضروری است. روش حل عددی معادله موج به توزیع شدت درون راکتور کمک می‌کند. محاسبات همراه با آزمایش نشان داده است که کل راکتور مانند یک تشدید کننده رفتار می‌کند و توزیع انرژی به شدت به شکل آن بستگی دارد. توافق بین شبیه‌سازی‌های یارانه‌ای و آزمایش‌های بهینه‌سازی، تعیین شکل بهینه راکتور فراصوت را امکان‌پذیر می‌سازد. هندسه بهینه منجر به افزایش شدت در طول بخش بزرگی از راکتور می‌گردد [۴-۶]. تنها آگاهی دقیق از توزیع فراصوت از جمله بازتاب و برهم نهی امواج در راکتور، امکان پیش‌بینی توزیع شدت یا معادل آن، توزیع محلی دامنه فشار صوتی را فراهم می‌کند که برای پیش‌بینی اثرات احتمالی فراصوت بسیار مهم است [۷-۱۰].

مواد نانو اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند که نانو مواد دوبعدی و به‌ویژه گرافن یکی از این مواد است. به دلیل خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی بالای گرافن، این ماده به‌عنوان یکی از با ارزش‌ترین مواد در حال ظهور برای تحقیقات در سال‌های اخیر تبدیل شده است [۱۱-۱۵]. برای تولید پوسته‌های گرافن روش‌های مختلف استفاده و بهسازی شدند. اخیراً بسیاری از پژوهشگران حوزه‌های فیزیک، شیمی و نانو فناوری از انواع مولدهای فراصوت برای بهینه‌سازی آزمایش‌های خود بهره گرفته‌اند. تولید پوسته‌های دوبعدی (مانند گرافن، دی سولفید مولیبدن و ...)، در محیط مایع با استفاده از مبدل‌های فراصوت را اصطلاحاً پوسته‌سازی در فاز مایع^۵ می‌گویند. با پیش‌بینی شرایط حباب‌زایی درون راکتور فراصوت مخصوصاً توزیع فشار به‌وسیله شبیه‌سازی، چیدمان مناسب آزمایش، طراحی دقیق ابزار و انتخاب درست ماده، این روش می‌تواند یک فرایند ساده و با هزینه و آلایندگی اندک باشد [۱۶-۲۲]. پژوهش‌های متعددی درباره تولید نانوپوسته‌های گرافن به روش LPE و عوامل تأثیرگذار بر این فرایند صورت گرفته است. تولید گرافن با استفاده از پروب فراصوت با لایه‌برداری از پودر گرافیت در محلول اتانول با زمان تابش کوتاه فراصوت گزارش شده است [۲۳]. همچنین پژوهشگران، اثر بسامد و توان فراصوت بر حباب‌زایی [۲۴]، اثر فاصله پروب فراصوت از کف ظرف [۲۵] و اثر کشش سطحی محلول دوجزئی را بررسی و گزارش داده‌اند. مایعات با کشش سطحی در حدود $40-50 \text{ mJ m}^{-2}$ بهترین محلول برای پخش و تفکیک پوسته‌های گرافن است [۲۶]. برای تعیین ضخامت یا لایه‌های مواد دوبعدی رهیافت‌های گوناگون وجود دارد، از جمله این روش‌های مشخصه‌یابی، می‌توان از طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی، تصویربرداری به کمک میکروسکوپ‌های الکترونی و طیف‌سنجی رامان^۶ نام برد [۲۷-۳۰].

شدن و تبخیر محلول، بشر مورد استفاده در حمام آب و یخ قرار داده شد. به منظور جلوگیری و پیشگیری از آسیب‌های احتمالی وارد بر مبدل فراصوت در تابش‌های طولانی مدت، از حالت پالس (۵۰٪) دستگاه استفاده گردید. زمان تابش امواج فراصوت برای تمام نمونه‌ها ۵۵ دقیقه است که قبلاً به دست آمده است [۲۹]. توان مصرفی دستگاه پروب فراصوت ۷۰ وات است.

برای مطالعه عمق غوطه‌وری پروب فراصوت در تولید نمونه‌های گرافن عمق‌های غوطه‌وری ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ میلی‌متر استفاده شد. برای هر نمونه طیف جذب فرابنفش-مرئی^{۱۰} به دست آمد. از نمونه‌ها به کمک میکروسکوپ الکترونی مدل ESCAN-Mira3-15kV و Zeiss EM10C-100kV تصویربرداری شد. سپس از نمونه بهینه طیف رامان (Takram N1-541) گرفته شد.

۳. شبیه‌سازی توزیع فشار فراصوت با نرم‌افزار کامسول

در این بخش توزیع فشار درون محلول در اثر تابش پروب فراصوت مورد بررسی قرار گرفته است. ابتدا با در نظر گرفتن فیزیک مسئله در قسمت انتخاب فضای ابعادی Select Space Dimensions، فضای "2D Aximmetric" یا «دو بعدی با تقارن محوری» انتخاب شد. در ادامه با یک دوران ۳۶۰ درجه کل حجم رآکتور به دست خواهد آمد. در گام دوم فیزیک مسئله را انتخاب نمودیم، که در این مورد با توجه به اینکه فشار متغیر اصلی است، فیزیک مسئله Pressure Acoustics, Transient (actd) و معادله حاکم بر آن تعریف می‌شود [۲۸]:

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

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

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

هدف اصلی در این تحقیق دریافت شرایط بهینه برای تولید پوسته‌های گرافن با ضخامت اندک است. بنابراین، ابتدا محیط مناسب برای پوسته‌سازی مورد بررسی قرار گرفت. شبیه‌سازی اثر عمق غوطه‌وری پروب d بر توزیع فشار داخل محلول برای دریافت شرایط بهینه توسط نرم‌افزار کامسول انجام شد. سپس پوسته‌های گرافن از طریق تاباندن امواج فراصوت بر پودر گرافیت در محلولی شامل آب و اتانول تهیه شدند. اثر نوع محلول و عمق غوطه‌وری پروب بر ضخامت لایه‌های گرافن به کمک طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی، میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی^۷، میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM)^۸ و طیف‌سنجی رامان مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج شبیه‌سازی با نتایج تجربی مقایسه و تحلیل گردید.

۲. مواد و روش‌ها

امواج فراصوت به کمک دستگاه فراصوت با پروب تیتانیومی به قطر ۲۲ میلی‌متری با توان اسمی ۱۲۰۰ وات و فرکانس ۲۰ کیلوهرتز^۹ (FAPAN1200UPS) تولید شرکت فاپن بر نمونه‌ها تابانده شدند. در نخست برای دستیابی به شرایط بهینه، اختلاف فشار فراصوت در داخل محلول از نرم‌افزار کامسول استفاده شد. برای شروع شبیه‌سازی به صورت گرافیکی در نرم‌افزار کامسول، کار در ۴ مرحله پیگیری شد [۲۸]:

- ✓ طراحی هندسه مسئله با تعریف اشکال هندسی مورد نظر (geometry)
 - ✓ تعیین ماده هندسه‌های تعریف شده (Materials)
 - ✓ تعریف پارامترهای مورد استفاده (Parameters)
 - ✓ تعیین شیوه مش‌بندی فضا (Mesh)
- برای تهیه هر نمونه از محلول، ۰/۲۵ گرم پودر گرافیت به ۱۲۵ سانتی‌متر مکعب محلول‌های شامل آب، اتانول و آب-اتانول (با نسبت ۶۵٪ آب دیونیزه و ۳۵٪ اتانول، با نسبت حاصل از رابطه کانورس-رایت) اضافه گردید. برای جلوگیری از گرم

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

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

شرایط مرزی اولیه بر روی ضلع‌های پروب به صورت دیوار سخت^{۱۱} در نظر گرفته شده است. این بدین معناست که تغییرات فشار در راستای عمودی دیوار صفر است و بیرون از مرز شامل تغییرات فشار نمی‌شود. با توجه به سطح مقطع پروب $A = \pi r^2$ که شعاع پروب است و همچنین توانی که به دستگاه فراصوت اعمال می‌کنیم، می‌توان شدت موج فراصوت را به راحتی محاسبه کرد. می‌دانیم که $I = \frac{W}{A}$ که در اینجا I شدت آکوستیک و W توان دستگاه فراصوت است لذا می‌توان فشار اعمال شده (بر حسب پاسکال) به سطح نوک پروب را از رابطه $P = \sqrt{2I\rho c}$ محاسبه و اعمال کرد. در رابطه P ، سرعت صوت در محلول آب و الکل c (1430 ms^{-1}) و چگالی محلول آب و الکل ρ (998.89 kgm^{-3}) است.

۴. نتایج و بحث

در ادامه این بخش، جهت ممانعت از طولانی شدن متن مقاله، نتایج به دست آمده بلافاصله مورد بحث قرار خواهد گرفت.

۴-۱. اثر نوع محلول

در فرایند پوسته‌سازی ماده دوبعدی و به‌ویژه گرافن، کشش سطحی محلول نقش کلیدی و بنیادی دارد، زیرا انتخاب محلول مناسب به‌عنوان بستر انجام آزمایش‌ها بسیار حائز اهمیت است. بنابراین، محلولی باید مورد استفاده قرار گیرد که به‌تنهایی کشش سطحی نزدیک به $40\text{-}50 \text{ mJm}^{-2}$ داشته باشد و یا اگر محلول ترکیبی استفاده می‌شود، نسبت اجزای محلول باید به‌گونه‌ای باشد که این مهم را برآورده کند. برای بررسی دریافت محیط مناسب محلول‌های مورد مطالعه مطابق جدول ۱ استفاده شد.

جدول ۱. حجم آب دیونیزه و اتانول محلول‌های مورد استفاده در آزمایش‌ها.

نوع محلول	حجم آب دیونیزه [mL]	حجم اتانول [mL]
محلول اول (آب)	۱۲۵	۰
محلول دوم (اتانول)	۰	۱۲۵
محلول سوم (آب-اتانول)	۸۱.۵	۴۳.۷۵

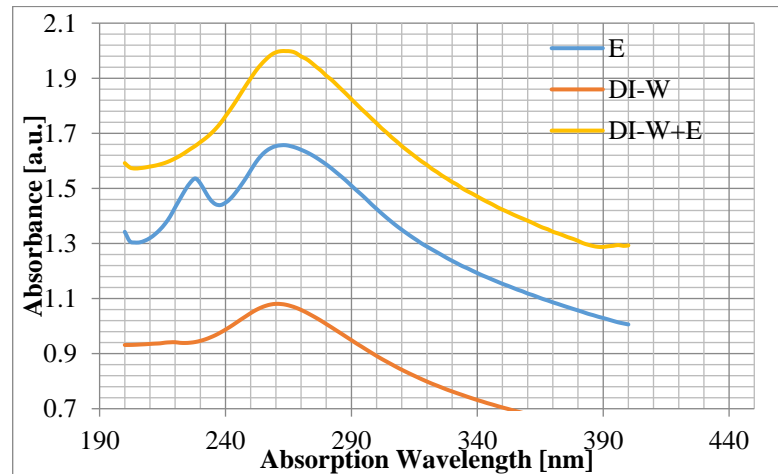
تولید شده با این محلول نسبت به محلول‌های دیگر یک دست است.

نمودار آبی در شکل ۱ که طیف نمونه تولید شده در اتانول (E) است نشان می‌دهد که علاوه بر پوسته‌های گرافن اکسید گرافن نیز تولید گردیده است. شکل ۱ نشان می‌دهد که پوسته‌های گرافن تولید شده با محلول DI-W+E نسبت به محلول‌های دیگر بیشتر است.

یک دلیل که در محلول آب-اتانول نانوپوسته‌های گرافن بیشتر تولید شده کشش سطحی محلول است.

طیف‌های حاصل از طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی برای بررسی اثر نوع محلول‌های مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است. نمونه‌ها در سه محلول اتانول ۹۶٪ (E)، آب دیونیزه (DI-W)، و آب دیونیزه - اتانول به نسبت ۶۵٪ آب و ۳۵٪ اتانول (DI-W+E) مورد آزمایش قرار گرفت. به طوری که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، تولید پوسته‌های گرافن در هر سه محلول مورد استفاده صورت گرفته است. از جانب دیگر به دلیل اینکه عرض پیک محلول DI-W+E نسبت به شرایط دیگر تیزتر است به نظر می‌رسد که پوسته‌های

زیرا در محلول آب-اتانول پخش و انتشار پوسته‌ها در مقایسه به محلول آب و محلول اتانول بیشتر است.



شکل ۱. نمودار جذب فرابنفش-مرئی برای نمونه‌های گرافن تولید شده با اتانول و آب با نسبت ترکیب گوناگون.

تائیدی است بر اینکه مناسب‌ترین مقدار برای کشش سطحی محلول مورد استفاده در فرایند پوسته‌سازی، 45 mJm^{-2} است، و از سوی دیگر ثابت می‌کند که رابطه کانورس-رایت، مقدار درستی را برای کشش سطحی محلول ترکیبی دو جزئی در اختیار قرار می‌دهد.

در جدول ۲ طول موج جذب، برای نمونه‌های تولید شده با محلول‌های مختلف و با مقدارهای کشش سطحی متفاوت درج شده است. از جدول ۲ مشاهده می‌گردد که بیشترین میزان جذب و طول موج که نزدیک‌ترین عدد برای کم‌لایه‌ای گرافن است، مربوط به محلول شماره ۳ است. این نتیجه، از طرفی

جدول ۲. مقدار طول موج جذب و میزان جذب بر حسب نوع محلول

محلول	کشش سطحی [mJm^{-2}]	طول موج جذب [nm]	میزان جذب [a.u.]
آب دیونیزه ۱	۷۲	۲۶۰	۱.۰۸۰۰
اتانول ۲	۲۲	۲۶۴	۱.۶۵۶۷
آب+اتانول ۳	۴۵	۲۶۴	۱.۹۹۸۵

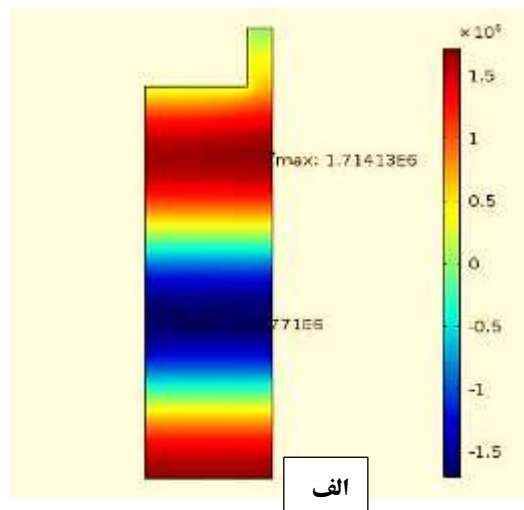
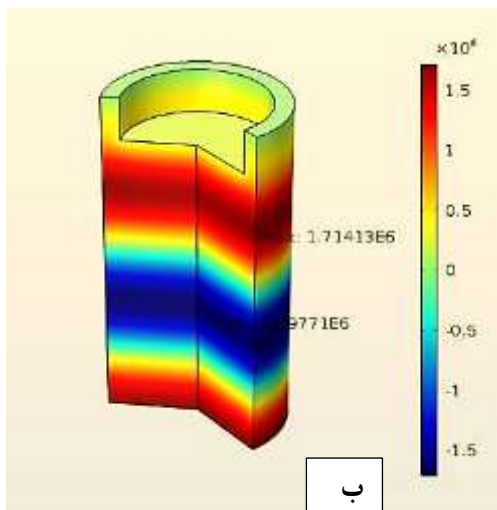
فشار (فشار منفی) و پرفشار (فشار مثبت) در داخل راکتور فراصوت را تغییر می‌دهد. به‌عنوان مثال، برای عمق غوطه‌وری ۱۵ میلی‌متر حداکثر و حداقل فشار به ترتیب 8.9×10^5 و -7.9×10^5 پاسکال است و اختلاف فشار در داخل محلول به 17×10^5 پاسکال می‌رسد که مقدار بهینه را نشان می‌دهد.

۲-۴. اثر عددی عمق غوطه‌وری در توزیع فشار فراصوت درون محلول

تأثیر عمق غوطه‌وری پروب و داده‌های عددی توزیع فشار فراصوت داخل محلول با عمق غوطه‌وری‌های مختلف توسط شبیه‌سازی به ترتیب در شکل ۲ و جدول ۳ نشان داده شده است. نتایجی که از جدول ۳ به دست می‌آید نشان می‌دهد که تغییر عمق غوطه‌وری پروب به‌طور قابل توجهی ناحیه‌ی کم

جدول ۳. توزیع فشار پروب فراصوت با عمق غوطه‌وری های مختلف

عمق غوطه‌وری پروب (mm)	ناحیه پرفشار [Pa]	ناحیه کم‌فشار [Pa]	اختلاف فشار [Pa]
5	2.5×10^5	-2.2×10^5	4.7×10^5
10	4.2×10^5	-4.2×10^5	8.2×10^5
13	6.8×10^5	-6.4×10^5	1.3×10^6
15	8.9×10^5	-7.9×10^5	1.7×10^6
17	6.5×10^5	-6.3×10^5	1.2×10^6
20	3.7×10^5	-3.2×10^5	6.9×10^5
25	3.3×10^5	-3.00×10^5	6.3×10^5
30	3.0×10^5	-2.9×10^5	5.9×10^5
35	2.7×10^5	-2.4×10^5	5.1×10^5



شکل ۲. توزیع فشار فراصوت درون محلول برای رآکتوری به قطر ۵۰ میلی‌متر و عمق ۱۵ میلی‌متر و پروبی به قطر ۲۲ میلی‌متر، الف) 2D و ب) 3D.

عمق‌های غوطه‌وری دیگر است [۲۸]. به عبارت دیگر با عمق غوطه‌وری ۱۵ میلی‌متر موج‌های بازتابی‌سازنده بیشتری ایجاد می‌گردند و سبب اختلاف فشار بیشتر در داخل محلول می‌شوند.

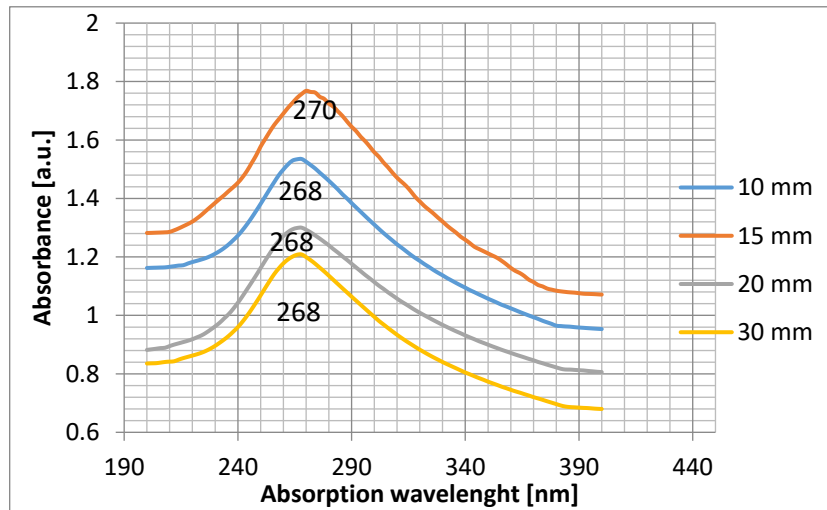
۳-۴. اثر تجربی عمق غوطه‌وری پروب

عمق غوطه‌ور پروب نیز از جمله پارامترهای مهم هندسی فراصوت است. برای مطالعه اثر عمق غوطه‌ور پروب فراصوت، نمونه‌هایی در توان الکتریکی ۷۰ ~ وات، پالس ۵۰٪، زمان

اختلاف فشار، بین ناحیه‌ی پرفشار و کم‌فشار با عمق غوطه‌وری ۱۵ میلی‌متر بسیار بیشتر از اختلاف فشار در مقایسه با دیگر حالات است. همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود با افزایش عمق غوطه‌وری تا ۱۵ میلی‌متر، دامنه فشار کمینه/منفی بالاتری به دست خواهد آمد. با این حال، برای عمق غوطه‌وری ۱۵ میلی‌متری، اختلاف فشار به شدت افزایش می‌یابد، که سبب می‌شود تا حباب‌های بیشتر ایجاد شود. یکی از دلایل افزایش اختلاف فشار با عمق غوطه‌وری ۱۵ میلی‌متری موج‌های بازتابی سازنده در مقایسه با

تابش ۵۵ دقیقه، ۰/۲۵ گرم پودر گرافیت در ۱۲۵ میلی لیتر محلول (شماره ۳) با قطر پروب ۲۲ میلی متر تهیه شدند. نمونه‌ها به ترتیب، با عمق غوطه‌وری ۱۰ میلی متر، ۱۵ میلی متر،

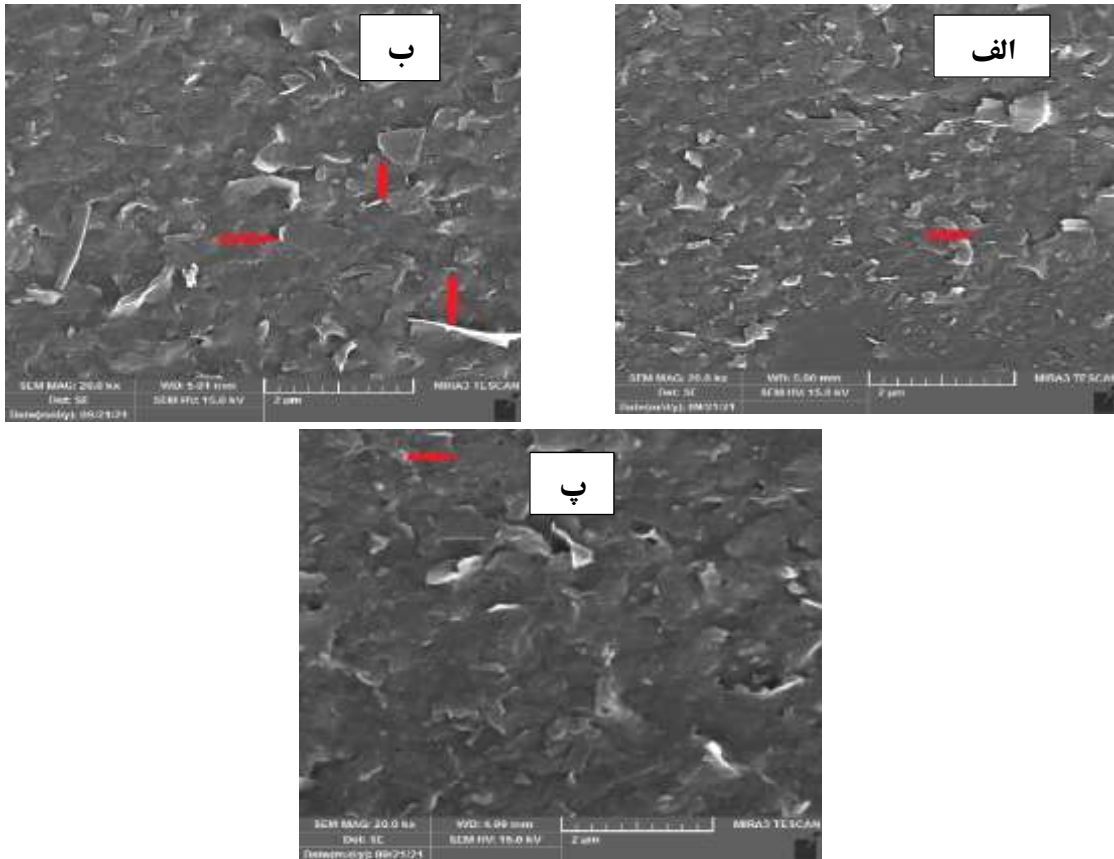
۲۰ میلی متر و ۳۰ میلی متر تولید شدند. نمودار جذب محلول‌ها بعد از سانتریفیوژ در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. نمودار طیف جذب فرابنفش - مرئی برای نمونه‌های گرافن تولید شده با عمق غوطه‌وری‌های مختلف با پروب ۴۰ میلی متری

برای تغییر عمق غوطه‌وری پروب دستگاه فراصوت، در پالس و زمان تابش یکسان، طول موج جذب و پیک جذب برای هر نمونه به دست آمد که در شکل ۳ نشان داده شده است. به‌ترتیبی که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، پیک جذب نمونه‌ها با عمق غوطه‌وری ۱۵ میلی متر در توان‌های برابر به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد. از سوی دیگر طول موج جذب نانو پوسته‌های گرافن تولید شده با عمق غوطه‌وری ۱۵ میلی متری، ۲۷۰ nm است که بیانگر تولید نانو پوسته‌های کم‌لایه (۱-۴ لایه) است [۳۰]. همان‌طور که از شبیه‌سازی توزیع فشار در جدول ۳ مشاهده می‌شود، اختلاف فشار در داخل محلول با عمق غوطه‌وری ۱۵ میلی متر بیشتر از حالات دیگر است. اختلاف فشار بیشتر سبب شکسته شدن پیوندهای واندروالس پوسته‌ها در داخل محلول گردیده و لذا کم‌لایه‌های گرافن با تراکم بیشتر تولید می‌گردند. تصاویر تهیه شده با

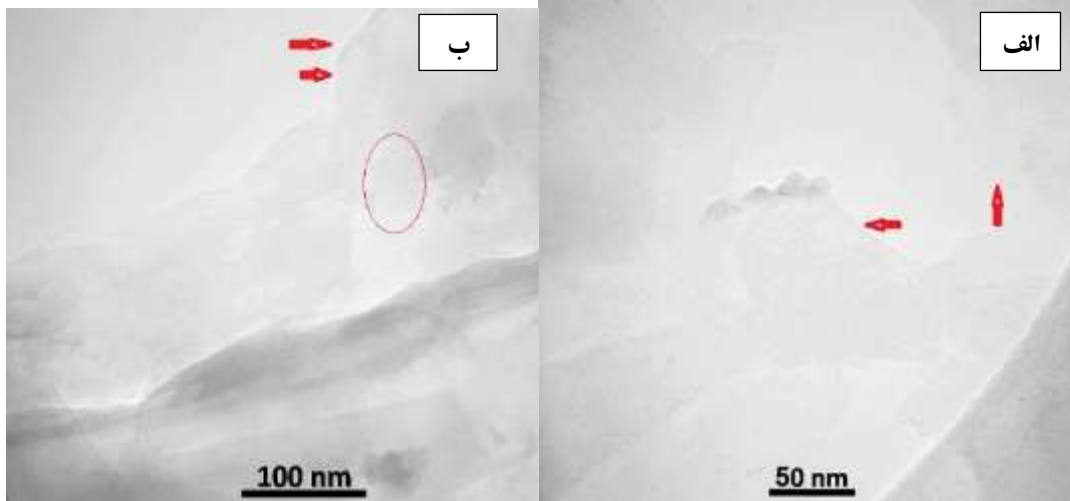
میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی که در شکل ۴ نشان داده شده نیز این ویژگی‌ها را تأیید می‌کنند. مزیت این پژوهش در مقایسه با پژوهش‌های صورت گرفته [۲۷، ۲۳ و ۳۰] در این است که، برای ایجاد شرایط بهینه‌ی تولید نانو پوسته‌های گرافن، در نخست به محاسبات عددی و شبیه‌سازی توزیع فشار فراصوت پرداختیم. هدف اصلی ما از شبیه‌سازی، دریافت شرایط بهینه توزیع فشار در داخل محلول است. چون افزایش اختلاف فشار باعث شکسته شدن بیشتر پیوندهای واندروالس لایه‌های گرافیت در داخل محلول می‌گردد. درگام بعدی، اثر پارامترهای مختلف بر ضخامت پوسته‌های تولید شده با پروب فراصوت به شکل تجربی مورد بررسی قرار گرفت. از مقایسه نتایج عددی و تجربی شرایط بهینه برای تولید نانو پوسته‌های کم‌لایه گرافن (۱-۴ لایه) مساعد گردید.



شکل ۴. میکروگراف‌های FESEM از پوسته‌های تهیه شده در عمق‌های غوطه‌وری مختلف پروب: الف) ۱۰ میلی‌متر ب) ۱۵ میلی‌متر و پ) ۳۰ میلی‌متر.

تصاویر تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه بهینه ساخته شده با پروب ۲۲ میلی‌متری و محلول آب-اتانول و مقدار پودر گرافیت ۰/۲۵ گرم که در بخش پیشین ارایه شدند نشان داده که نمونه‌های بهتر کم لایه یعنی بین ۱ تا ۴ لایه هستند. شکل ۵ نشان‌دهنده تعداد کم لایه‌ها است که توسط فلش قرمز نشان داده شده است. مقایسه نتایج TEM به‌دست آمده با مرجع [۲۷] تولید پوسته‌های کم‌لایه را تأیید می‌کند. برای اطمینان بیشتر از ضخامت و کیفیت نانو پوسته‌های تولید شده برای نمونه‌ی بهینه از طیف‌سنجی رامان استفاده شد. در مواد دوبعدی به‌خصوص برای گرافن از این روش برای تعیین ضخامت لایه‌ها استفاده صورت می‌گیرد. به‌طور کلی، گرافن

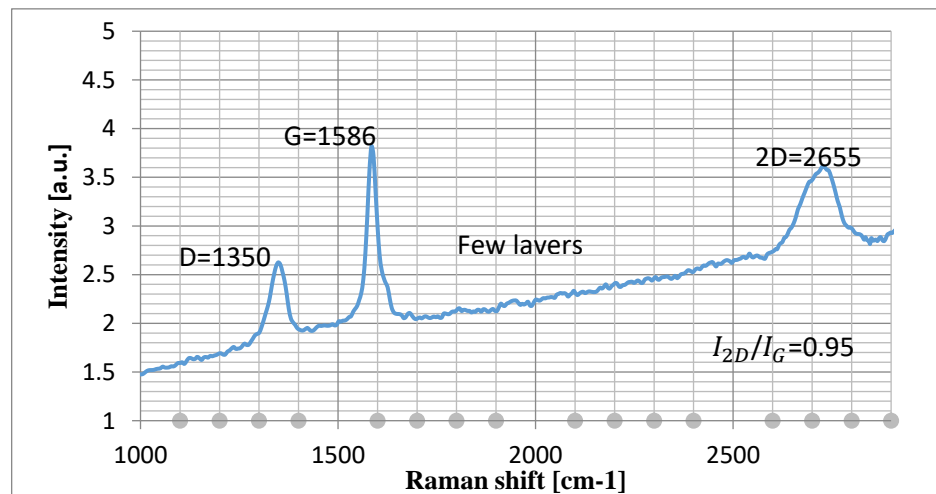
دارای سه باند متمایز در طیف سنجی رامان است که به نام باند D، باند G، و باند 2D نام‌گذاری شده‌اند. باند D ناخالصی ساختار ورقه‌های گرافیت را نشان می‌دهد، G درجه خلوص و ساختار گرافیت را مشخص می‌کند و 2D مشخصه ساختار گرافن است. نسبت چگالی پیک 2D (I_{2D}) به چگالی پیک G (I_G) وابسته به تعداد لایه‌ها و ضخامت ورقه‌های گرافن است. نسبت $3 - 2 \sim I_{2D}/I_G$ برای تک‌لایه، $I_{2D}/I_G > 2$ برای دولا لایه‌ها و $I_{2D}/I_G < 1$ برای چند لایه‌های گرافن است [۲۹].



شکل ۵ تصویر TEM نمونه بهینه با مقیاس های الف) ۵۰ نانومتر و ب) ۱۰۰ نانومتر

همان طور که در شکل ۶ مشاهده می شود $\frac{I_{2D}}{I_G} = 0.95 \sim 1$ است، که تولید موفق کم لایه (۱-۴ لایه) گرافن را تأیید می کند.

طیف رامان از نمونه بهینه ساخته شده با پروب ۲۲ میلی متری، مقدار محلول بهینه ۱۲۵ میلی لیتر و مقدار پودر گرافیت ۰/۲۵ گرم در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶. طیف رامان پوسته های گرافن تولید شده در شرایط بهینه با پروب 22 mm

می شود تا پیوندهای واندوالسی بیشتری شکسته شود و نانو پوسته های بیشتر و با ضخامت کمتر تولید گردد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نیز کیفیت بهتر پوسته های تولید شده با عمق غوطه وری ۱۵ میلی متر نسبت به حالات دیگر را تأیید می کند. در این آزمایش ها، همچنین محلول ترکیبی آب-اتانول سبب افزایش تولید پوسته های گرافن می گردد. تصاویر میکروسکوپ

۵. نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر نوع محلول و عمق غوطه وری پروب بر ضخامت پوسته های گرافن بررسی شد. نتایج شبیه سازی و نتایج طیف سنجی فرابنفش-مرئی، اثر عمق غوطه وری پروب بر ضخامت لایه های گرافن را مشخص ساخت. تغییر عمق غوطه وری پروب اختلاف فشار صوتی را در داخل محلول افزایش می دهد. اختلاف فشار زیاد در داخل محلول سبب

الکترونی نشر میدانی نیز نشان می‌دهد که در محلول آب- اتانول کیفیت پوسته‌های تولید شده در مقایسه به محلول آب و محلول اتانول بهتر است. عامل اصلی این بازده در محلول آب- اتانول کشش سطحی مناسب محلول (45 mJm^{-2}) است. این نتیجه، از طرفی تأییدی است بر اینکه مناسب‌ترین مقدار برای کشش سطحی محلول مورد استفاده در فرایند پوسته‌سازی، 45 mJm^{-2} است، و از سوی دیگر ثابت می‌کند که رابطه کانورس-رایت، مقدار درستی را برای کشش سطحی محلول ترکیبی دو جزئی در اختیار قرار می‌دهد. تصویر تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری و طیف رامان تولید پوسته‌های کم لایه را با ابعاد بزرگتر در نمونه بهینه تأیید می‌کند. بهترین نتایج برای $0/25$ گرم گرافیت محلول آب-

۸. مأخذ

اتانول در 125 سانتی‌متر مکعب ترکیب آب- اتانول که در مدت 55 دقیقه با عمق غوطه‌وری 15 میلی‌متر تحت تابش قرار گرفت به دست آمد.

۶. تقدیر و تشکر

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

۷. تضاد منافع

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

- [1] Afreen, Sadia, Kasturi Muthoosamy, and Sivakumar Manickam, "Sono-nano chemistry: A new era of synthesising polyhydroxylated carbon nanomaterials with hydroxyl groups and their industrial aspects", *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, Vol.51, pp.451-461.
- [2] Pokhrel, Nimesh, Phani Kiran Vabbina, and Nezih Pala, "Sonochemistry: science and engineering", *Ultrasonics sonochemistry*, 2016, Vol.29, pp.104-128.
- [3] Bang, Jin Ho, and Kenneth S. Suslick, "Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials", *Advanced materials*, 2010, Vol.22, no.10, pp.1039-1059.
- [4] Reuter, Fabian, Sonja Lauterborn, Robert Mettin, and Werner Lauterborn, "Membrane cleaning with ultrasonically driven bubbles", *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, Vol.37, pp.542-560.
- [5] Chandrapala, Jayani, Christine Oliver, Sandra Kentish, and Muthupandian Ashokkumar, "Ultrasonics in food processing", *Ultrasonics sonochemistry*, 2012, Vol.19, no.5, pp.975-983.
- [6] Mason, Timothy J., "Developments in ultrasound—non-medical", *Progress in biophysics and molecular biology*, 2007, Vol.93, no.1-3, pp.166-175.
- [7] Klíma, Jiri, A. Frias-Ferrer, José González-García, Jiri Ludvík, V. Saez, and Jesus 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*, 2007, Vol.14, no.1, p.19-28.
- [8] Kimura, Takahide, Takashi Sakamoto, Jean-Marc Leveque, Hajime Sohmiya, Mitsue Fujita, Shigeyoshi Ikeda, and Takashi Ando, "Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction", *Ultrasonics Sonochemistry*, 1996, Vol.3, no.3, pp. S157-S161.
- [9] Pugin, B., "Qualitative characterization of ultrasound reactors for heterogeneous sonochemistry", *Ultrasonics*, 1987, Vol.25, no.1, pp.49-55.

- [10] Faïd, F., F. Contamine, A. M. Wilhelm, and H. Delmas, "Comparison of ultrasound effects in different reactors at 20 kHz", *Ultrasonics Sonochemistry*, 1998, Vol.5, no.3, pp.119-124.
- [11] Lee, Changgu, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, and James Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene", *science*, 2008, Vol.321, no.5887, pp.385-388.
- [12] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, S. V. Dubonos, Y. Zhang, and D. Jiang, "Room-temperature electric field effect and carrier-type inversion in graphene films", *ArXiv: cond-mat*, 2004, 02-15117.
- [13] Balandin, Alexander A., Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene", *Nano letters*, 2008, Vol.8, no.3, pp.902-907.
- [14] Eima, A. K., and K. S. Novoselov, "The rise of grapheme", *Nature Materials*, 2007, Vol.6, no.3, pp.183-191.
- [15] Geim, Andre Konstantin, "Graphene: status and prospects", *science*, 2009, Vol.324, no.5934, pp.1530-1534.
- [16] Backes, Claudia, Thomas M. Higgins, Adam Kelly, Conor Boland, Andrew Harvey, Damien Hanlon, and Jonathan N. Coleman, "Guidelines for exfoliation, characterization and processing of layered materials produced by liquid exfoliation", *Chemistry of materials*, 2017, Vol.29, no.1, pp.243-255.
- [17] Bonaccorso, Francesco, Antonio Lombardo, Tawfique Hasan, Zhipei Sun, Luigi Colombo, and Andrea C. Ferrari, "Production and processing of graphene and 2d crystals", *Materials today*, 2012, Vol.15, no.12, pp.564-589.
- [18] Forsberg, Viviane, Renyun Zhang, Joakim Bäckström, Christina Dahlström, Britta Andres, Magnus Norgren, Mattias Andersson, Magnus Hummelgård, and Håkan Olin, "Exfoliated MoS₂ in water without additives", *PloS one*, 2016, Vol.11, no.4, p.e0154522.
- [19] Jawaid, Ali, Dhriti Nepal, Kyoungweon Park, Michael Jespersen, Anthony Qualley, Peter Mirau, Lawrence F. Drummy, and Richard A. Vaia, "Mechanism for liquid phase exfoliation of MoS₂", *Chemistry of Materials*, 2016, Vol.28, no.1, pp.337-348.
- [20] Grayfer, Ekaterina D., Mariia N. Kozlova, and Vladimir E. Fedorov, "Colloidal 2D nanosheets of MoS₂ and other transition metal dichalcogenides through liquid-phase exfoliation", *Advances in colloid and interface science*, 2017, Vol.245, pp.40-61.
- [21] Yuan, Hong, Xiaohong Liu, Limin Ma, Peiwei Gong, Zhigang Yang, Honggang Wang, Jinqing Wang, and Shengrong Yang, "High efficiency shear exfoliation for producing high-quality, few-layered MoS₂ nanosheets in a green ethanol/water system", *Rsc Advances*, 2016, Vol.6, no.86, pp.82763-82773.
- [22] Taghavi, Najme Sadat, and Reza Afzalzadeh, "The effect of sonication parameters on the thickness of the produced MoS₂ Nano-flakes", *Archives of Acoustics*, 2021, pp.31-40.
- [23] Cayambe, M., C. Zambrano, T. Tene, M. Guevara, G. Tubon Usca, H. Brito, R. Molina, D. Coello-Fiallos, L. S. Caputi, and C. Vacacela Gomez, "Dispersion of graphene in ethanol by sonication", *Materials Today: Proceedings*, 2021, Vol.37, pp.4027-4030.

- [24] Brotchie, Adam, Franz Grieser, and Muthupandian Ashokkumar, "Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation", *Physical review letters*, 2009, Vol.102, no.8, pp.084302.
- [25] Han, Joong Tark, Jeong In Jang, Haena Kim, Jun Yeon Hwang, Hyung Keun Yoo, Jong Seok Woo, Sua Choi et al., "Extremely efficient liquid exfoliation and dispersion of layered materials by unusual acoustic cavitation", *Scientific Reports*, 2014, Vol.4, no.1, p.5133.
- [26] Shen, Jianfeng, Yongmin He, Jingjie Wu, Caitian Gao, Kuntal Keyshar, Xiang Zhang, Yingchao Yang et al., "Liquid phase exfoliation of two-dimensional materials by directly probing and matching surface tension components", *Nano letters*, 2015, Vol.15, no.8, pp.5449-5454.
- [27] Hernandez, Yenny, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M. Blighe, Zhenyu Sun, Sukanta De, Ignatius T. McGovern et al., "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", *Nature nanotechnology*, 2008, Vol.3, no.9, pp.563-568.
- [28] Klíma, Jiri, A. Frias-Ferrer, José González-García, Jiri Ludvík, V. Saez, and Jesus 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*, 2007, Vol.14, no.1, pp.19-28.
- [29] Mushfiq, Sayed Waliulhaq, and Reza Afzalzadeh, "Verification of experimental results with simulation on production of few-layer graphene by liquid-phase exfoliation utilizing sonication", *Scientific Reports*, 2022, Vol.12, no.1, p.9872.
- [30] Durge, Rakhee, R. V. Kshirsagar, and Pankaj Tambe, "Effect of sonication energy on the yield of graphene nanosheets by liquid-phase exfoliation of graphite", *Procedia Engineering*, 2014, Vol.97, pp.1457-1465.

پی نوشت:

1. COMSOL Software
2. Connors-Wright equation
3. Acoustic Cavitation
4. Fowler
5. Liquid Phase Exfoliation (LPE)
6. Raman spectroscopy
7. Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)
8. Transmission Electron Microscope (TEM)
9. Made in Iran
10. Perkin-Elmer Lambda 25
11. Sound Hard Boundary(Wall)