

## Role of Interphase Region on Electrical Conductivity of Epoxy-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites

Amirreza Namvar Amghani<sup>1</sup>, Amir Rezvani Moghaddam<sup>1,2\*</sup>, Mehdi Salami-Kalajahi<sup>1,2</sup>, Zahra Ranjbar<sup>3</sup>

1- Faculty of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

2- Institute of Polymeric Materials, Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

3- Department of Surface Coating and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 167654-654, Tehran, Iran.

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 10-08-2022

Accepted: 12-12-2022

Available online: 15-05-2023

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

**DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.1.6.5**

### Keywords:

Interphase Region

Graphene nanosheets

Waterborne Epoxy Resin

Electrical Conductivity

### ABSTRACT

*By varying the level of graphene's surface oxidation in this paper, the thickness of the interphase region was altered, and its influence on the conductivity was investigated. Due to the similarity of water-based epoxy chemical groups with graphene oxide oxygen groups, the interphase region was reinforced. Infrared spectroscopy and thermal gravimetry were performed to evaluate the graphene oxide synthesis, and Raman spectroscopy was also performed to investigate the structural defects on graphene sheets. At first glance, based on the interphase region theory, it is expected that by increasing the oxidation rate of graphene nanosheets, the electrical conductivity of polymeric coatings will increase, and the percolation threshold will decrease. On the other hand, due to increased oxidation, the structural defect on graphene nanosheets increases, and the conductivity of the coatings is expected to decrease. Due to the opposite effect of the two factors mentioned above, the effectiveness of nanocomposite samples was studied, and the impressment of each factor was investigated in this project.*

\*Corresponding author: [arezvani@sut.ac.ir](mailto:arezvani@sut.ac.ir)





## مطالعه تأثیر تشکیل ناحیه میان‌فازی بر روی خواص الکتریکی پوشش‌های اپوکسی حاوی نانوصفحات اکسید گرافن احیا شده

امیررضا نامور آقمقانی<sup>۱</sup>، امیر رضوانی مقدم<sup>۲</sup>، مهدی سلامی کلجاهی<sup>۳</sup>، زهرا رنجبر<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۹۹۶ - ۵۱۳۳۵

۲- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۹۹۶ - ۵۱۳۳۵

۳- پژوهشکده مواد پلیمری، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۹۹۶ - ۵۱۳۳۵

۴- استاد، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۹۹۶ - ۵۱۳۳۵

۵- پژوهشکده مواد پلیمری، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران، صندوق پستی: ۱۹۹۶ - ۵۱۳۳۵

۶- استاد، گروه پژوهشی سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴ - ۱۶۷۶۵۴

### چکیده

در این مقاله با تغییر میزان اکسید شدن سطحی اکسید گرافن ضخامت ناحیه میان‌فازی تغییر داده شد و به بررسی اثر این ناحیه بر روی خواص رسانایی پرداخته شد. به دلیل شباهت شیمیایی مناسب رزین اپوکسی پایه آب مورد استفاده با گروه‌های اکسیژنی اکسید گرافن، ناحیه میان‌فازی بین پلیمر نارسانا و پرکننده رسانیا تقویت گردید. طیف‌سنجی زیر قرمز و وزن‌سنجی حرارتی به منظور بررسی موفقیت‌آمیز بودن اکسید شدن گرافن و همچنین طیف‌سنجی رامان به منظور بررسی نقص ساختاری به وجود آمده بر روی صفحات اکسید گرافنی، انجام شدند. در دید اول، با تکیه بر تئوری ناحیه میان‌فازی انتظار می‌رود که با افزایش میزان اکسید شدن نانوصفحات گرافن، رسانایی الکتریکی پوشش‌های پلیمری افزایش و آستانه فراگیری کاهش یابد. از طرف دیگر، با افزایش اکسید شدن، نقص ساختاری بر روی نانوصفحات اکسید گرافنی افزایش می‌یابد که به تبع آن انتظار می‌رود رسانایی پوشش‌ها با افزایش میزان اکسید شدن گرافن کاهش یابد. در این تحقیق سعی بر آن است تا با توجه به تأثیر متضاد دو عامل ذکر شده، میزان تأثیرپذیری نمونه‌های نانوکامپوزیتی مطالعه و اثرگذاری هر کدام از عوامل مختلف بررسی شود.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۵/۱۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۹/۲۱

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۲/۲۵

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.1.6.5

### واژه‌های کلیدی:

ناحیه میان‌فازی

نانوصفحات گرافنی

اپوکسی پایه آب

رسانایی الکتریکی



## ۱- مقدمه

به‌طور کلی کامپوزیت‌های پلیمری رسانا از طریق ترکیب پرکننده‌های رسانا با بستر پلیمر رسانا یا نارسانا به‌وسیله روش‌های رایج مانند پلیمری شدن درجا<sup>۱</sup>، اختلاط مذاب<sup>۲</sup> و اختلاط محلولی<sup>۳</sup> برای دستیابی به شبکه‌های رسانای الکتریکی در بستر پلیمر میزبان تولید می‌شوند [۱-۳]. این کامپوزیت‌ها معمولاً در مهندسی شیمی، منابع انرژی و صنایع الکترونیکی تنها به دلیل فرآیندپذیری ساده و هدایت الکتریکی<sup>۴</sup> بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند. هدایت الکتریکی کامپوزیت‌های پلیمری رسانا وابسته به خواص و نوع پلیمر، غلظت، شکل هندسی و پراکنش پرکننده رسانا می‌باشد [۴، ۵]. افزودن پرکننده‌های رسانا به بستر پلیمر باعث افزایش هدایت الکتریکی کامپوزیت‌های پلیمری می‌شود که البته مقادیر بالاتر از ۱۰ درصد وزنی پرکننده می‌تواند منجر به پراکنش ضعیف ذرات و متعاقباً باعث افت خواص مکانیکی و افزایش گرانشی شود [۶]. فلزات، اکسید فلزات و مواد کربنی سه دسته از پرکننده‌های رسانای پرمصرف هستند که در میان آن‌ها کربن به دلیل وزن کم، شکل‌گیری غنی شبکه‌های رسانای الکتریکی و مقاومت اکسید شدن خوب ترجیح داده می‌شود [۷]. از جمله ویژگی‌های جذاب نانو ساختارهای کربنی می‌توان به استحکام کششی بالا، وزن سبک، انعطاف‌پذیری بالا و هدایت الکتریکی و گرمایی عالی اشاره کرد که آن‌ها را برای کاربردهای مهندسی ایده‌آل ساخته است. همچنین کامپوزیت‌های تقویت شده با مواد کربنی به دلیل ویژگی‌های استثنایی‌شان همچون خواص مکانیکی و الکتریکی عالی، فرآیندپذیری ساده و چگالی پایین برای کاربردهای مهندسی بسیار جذاب و مناسب هستند [۸]. شکل‌های مختلف پرکننده‌های کربنی شامل دوده، نانولوله‌های کربنی، نانوالیاف کربنی، گرافیت، گرافن، اکسید گرافن، اکسید گرافن احیاشده، نانوربان‌های گرافنی<sup>۵</sup> و نانوپلاکت‌های گرافنی<sup>۶</sup> هستند.

در دهه‌های اخیر، کاربرد نانوپرکننده‌های کربنی در نانوکامپوزیت‌ها به دلیل وزن سبک، قیمت مناسب، رسانایی الکتریکی و گرمایی، محافظت از امواج الکترومغناطیس از طریق جذب امواج و غیره افزایش یافته است [۹، ۱۰]. خواص الکتریکی و مکانیکی از مهم‌ترین عوامل برای تعیین کارایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری به شمار می‌روند. به دست آوردن نانوکامپوزیت‌های پلیمری با خواص الکتریکی و مکانیکی بالا نیازمند طراحی دقیق سه بخش می‌باشد: (۱) تشکیل شبکه نانوپرکننده رسانا و قوی، (۲) بستر پلیمری مناسب، و (۳) تشکیل ناحیه میان‌فازی<sup>۷</sup> خوب بین دو جزء پلیمری و پرکننده

مورد استفاده. در شرایط خاص، تشکیل شبکه‌های رسانای به‌هم پیوسته مستقیماً به انتخاب نوع نانوپرکننده کربنی بستگی دارد، که شکل هندسی ساختار شبکه را کنترل می‌کند. نوع بستر پلیمر نیز یکی از عواملی است که می‌تواند در پراکنش تأثیرگذار باشد [۱۱]. به‌عنوان مثال فرآیندپذیری خوب پلیمرها می‌تواند منجر به پراکنش خوب نانوپرکننده‌ها در بستر پلیمر از طریق فرآیندهای ساده‌ای نظیر مخلوط کردن، امواج فراصوت<sup>۸</sup> و پوشش اسپینی<sup>۹</sup> شود. ناحیه میان‌فازی بین نانوپرکننده و بستر پلیمر همواره یکی از عوامل بسیار مهم در خواص الکتریکی و مکانیکی نانوکامپوزیت می‌باشد [۱۲].

تلاش‌های فراوانی در راستای تهیه نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-گرافن انجام شده‌اند. با این حال، توسعه و کاربرد نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-گرافن به‌طور قابل توجهی مربوط به پراکنش و پیوندهای سطحی گرافن در بستر اپوکسی می‌باشد، که دو تا از عوامل بسیار مهم در تعیین کارایی نانوکامپوزیت مورد نظر هستند. بنابراین نکته کلیدی در تهیه نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-گرافن بهبود پراکنش و ناحیه میان‌فازی بین گرافن و بستر اپوکسی می‌باشد. ناحیه میان‌فازی به ناحیه بین پرکننده رسانا و پلیمر نارسانا گفته می‌شود که به دلیل شباهت پرکننده و پلیمر به وجود می‌آید و از لحاظ خواص رسانایی الکتریکی در حالت واسط بین رسانایی پرکننده و پلیمر قرار می‌گیرد. برای مثال برهم‌کنش‌های سطحی قوی بین بستر پلیمر میزبان و نانوصفحات گرافن منجر به تشکیل نواحی میان‌فاز با ضخامت بالا می‌شود، که این ناحیه میان‌فازی به نوبه خود می‌تواند قبل از اتصال سرب‌سر نانوپرکننده‌ها شبکه‌های رسانای فراگیر را در کل نمونه ایجاد کند. در این بین سازوکارهای تعادل ترمودینامیکی و نفوذ کنترل شده سینتیکی می‌توانند به شکل‌گیری این ناحیه میان‌فازی کمک کنند. با در نظر گرفتن رفتار تعادلی فاز مایع در تماس با یک سطح جامد، اساساً تغییرات آنتالپی و آنتروپی مسئول تشکیل ناحیه میان‌فازی هستند. بنابراین، ناحیه میان‌فازی بین بستر پلیمر و نانوصفحات گرافنی می‌تواند نقش بسیار مهمی در ایجاد پراکنش یکنواخت و دستیابی به رسانایی الکتریکی با آستانه فراگیری پایین بازی کند. عوامل مختلفی نظیر ابعاد پرکننده، کسر حجمی پرکننده، سطح تماس، تعداد تماس بین نانوصفحات، زاویه جهت‌گیری نانوپرکننده، ضخامت میان‌فاز و ضخامت نواحی تونلی بر روی رسانایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری تأثیرگذار هستند. بطوریکه نانوصفحات بزرگ با ضخامت کم، مسافت‌های تونلی کوتاه، نواحی میان‌فازی ضخیم، قطر تماس بالا، زاویه جهت‌گیری نزدیک به صفر نسبت به بستر پلیمر و مقادیر حجمی بالای پرکننده همگی در بهبود رسانایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری نقش دارند. با این حال، اثر ناحیه تونلی و

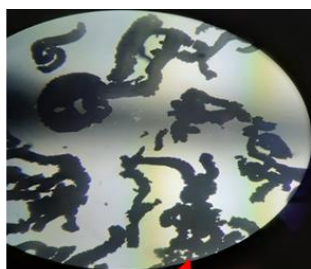
- 1- In situ polymerization
- 2- Melt blending
- 3- Solution blending
- 4- Electrical conductivity
- 5- Graphene nanoribbon (GNR)
- 6- Graphene nanoplatelets
- 7- Interface region

8- Ultrasonication

9- Spin coating

حرارت‌دهی گرافیت میان‌لایه‌ای شده، آزاد شدن ناگهانی گازهایی نظیر CO یا CO<sub>2</sub> باعث ایجاد فاصله بین صفحات گرافیتی می‌شود. افزایش سریع دما گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار متصل بر روی صفحات کربنی را به گازهای مختلف تجزیه کرده و سپس این گازها، بین لایه‌های انباشته بر روی هم فشار زیادی را ایجاد می‌کنند که باعث افزایش فاصله بین صفحات می‌گردد.

در مرحله بعد، مطابق مرجع [۱۴] ۴۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک به وسیله یک استوانه مدرج برداشته شد و ۱٫۵ گرم پرمنگنات پتاسیم در طول ۱۵ دقیقه در یک حمام یخ به اسید سولفوریک در حال هم خوردن اضافه شد (رنگ سبز تیره مشاهده شد). ۰٫۵ گرم نمونه گرافیت منبسط‌شده به مخلوط اسید سولفوریک و پرمنگنات پتاسیم به آرامی اضافه شده و در یک حمام آب به دمای ۳۵ الی ۴۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد و مخلوط برای ۲ ساعت هم زده شد. نتیجه این مرحله از واکنش ایجاد گروه‌های عاملی نظیر گروه‌های اپوکسی، کربوکسیلیک و هیدروکسیل بر روی صفحات اکسید گرافنی شد که در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۱: تصویر گرافیت میان‌لایه‌ای شده پس از منبسط شدن (پایین):

تصویر دوربین دیجیتال-بالا: تصویر میکروسکوپ نوری

Figure 1: Image of intercalated graphite after expansion (Bottom: digital image - Top: Optical microscope image).

نواحی میان‌فاز عوامل اصلی در بهبود هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری هستند.

با توجه به موارد اشاره شده در بالا، عوامل مختلفی چون ضخامت ناحیه میان‌فازی بین پلیمر و گرافن، ابعاد تماس، قطر نانو صفحه، غلظت مؤثر پرکننده، تعداد تماس سطحی، ضخامت نانو صفحه و آستانه فراگیری در رسانایی پوشش‌های پلیمری نانوکامپوزیتی حاوی نانوصفات گرافن مؤثر می‌باشند که در پوشش‌های نانوکامپوزیتی بر پایه اپوکسی از مهم‌ترین آن‌ها می‌تواند به تشکیل ناحیه‌ی میان‌فازی که در اثر شباهت گروه‌های اکسیژنی موجود بر روی صفحات اکسید گرافن با بستر اپوکسی تشکیل می‌گردد، اشاره نمود. در این تحقیق سعی بر آن است با استفاده از پرکننده کربنی گرافن پوشش رسانای الکتریکی ساخته شود. با توجه به موارد اشاره شده، در این تحقیق با تغییر ضخامت نواحی میان‌فازی با استفاده از تغییر میزان اکسید شدن سطح گرافن، تأثیر ضخامت این ناحیه بر روی رسانایی الکتریکی و آستانه فراگیری الکتریکی مورد بررسی قرار خواهد گرفت و تأثیرپذیری خواص الکتریکی بررسی خواهد شد. همچنین با تمرکز بر بهبود پخش نانوصفات اکسید گرافن در بستر پلیمری اپوکسی تشکیل شبکه رسانا درون بستر پلیمری بهبود پیدا خواهد کرد.

## ۲- بخش تجربی

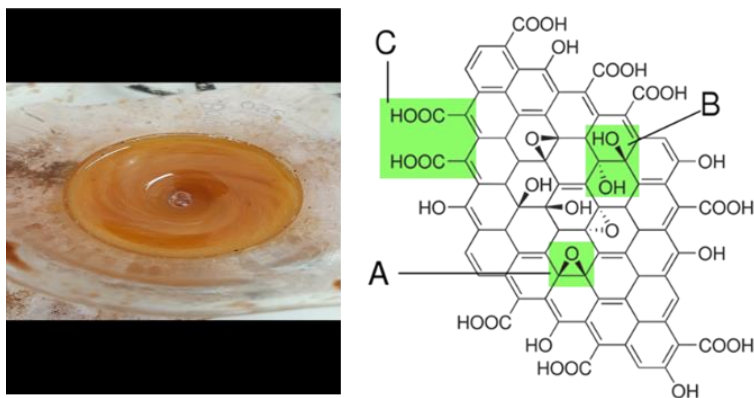
### ۲-۱- مواد

صفحات گرافیت میان‌لایه‌ای شده مورد استفاده در این پژوهش از شرکت Asbury Carbons تهیه گردید. پتاسیم پرمنگنات، اسیدسولفوریک و پراکسید هیدروژن از "شرکت دکتر مجللی" و همچنین سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید از شرکت مرک آلمان تهیه گردیده و مورد استفاده قرار گرفت. جهت ساخت پوشش‌های پلیمری رزین اپوکسی پایه آب و عامل پخت آمینی از شرکت Hexion تهیه گردید که اطلاعات فنی آن در ادامه آورده شده است. افزودنی ضد کف از شرکت BASF آلمان تهیه گردیده و استفاده شد.

### ۲-۲- روش کار

#### سنز اکسید گرافن

نیم گرم نمونه گرافیت میان‌لایه‌ای شده با اسیدسولفوریک در یک بوته چینی به وسیله کوره در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ ثانیه دچار شوک حرارتی شده و نمونه گرافیتی منبسط شد همانند شکل نشان داده شده در شکل ۱ به دست آمد [۱۳]. ساز و کار اصلی انبساط حرارتی در این مرحله بدین گونه است که طی فرآیند



شکل ۲: اکسید شدن گرافیت (راست: طرح‌واره ساختار شیمیایی - چپ: تصویر ظاهری با استفاده از دوربین دیجیتال) [۱۴]

Figure 2: Oxidation of graphite (Right: chemical structure - left: digital image) [14].

شدن، لایه‌برداری گرافیت و به دست آوردن نانوصفحات اکسید گرافن در شکل ۳ نشان داده شده است.

#### تهیه پوشش‌های رسانای اپوکسی - اکسید گرافن احیا شده

سامانه رزینی مورد استفاده در این تحقیق، رزین اپوکسی و عامل پخت آب پایه می‌باشد. رزین اپوکسی مورد استفاده با نام تجاری EPI- Hexion آمریکا REZ™ Resin 5522-WY-55 می‌باشد که از شرکت آمریکا تهیه گردید. این رزین پراکنه ۵۵ درصد جامد اپوکسی بهبود داده شده در آب و ۲- پروپوکسی اتانل می‌باشد. جدول ۱ مشخصات کلی این رزین آب پایه را نمایش می‌دهد.

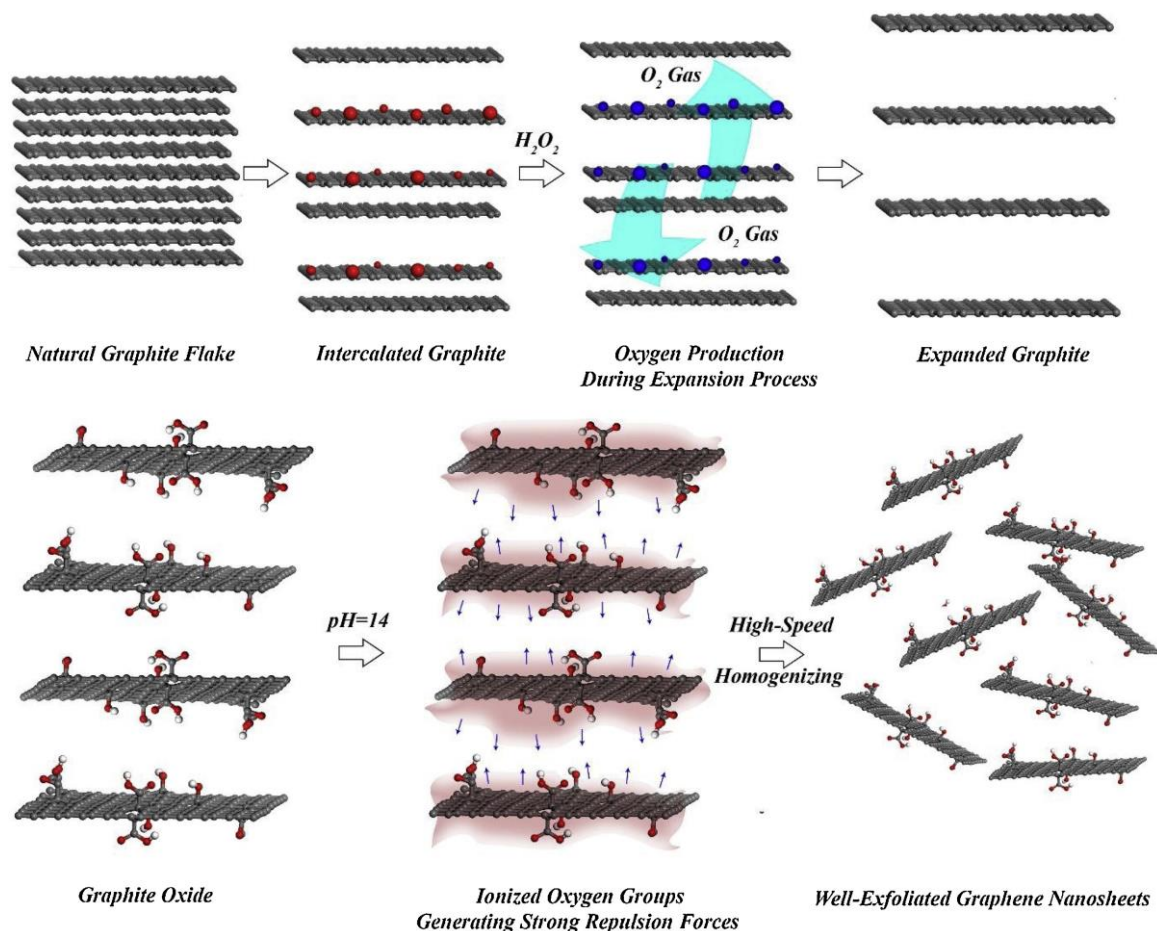
همچنین عامل پخت مورد استفاده در این تحقیق نیز دارای نام تجاری EPIKURE™ Curing Agent 8530-W-75 می‌باشد که از شرکت Hexion آمریکا تهیه گردید. این عامل پخت بر پایه پلی‌آمین رقیق شده با آب و ۷۵ درصد جامد و فاقد هرگونه مواد آلی و یا اسیدی می‌باشد. جدول ۲ مشخصات کلی این عامل پخت را نشان می‌دهد.

جدول ۱: مشخصات رزین اپوکسی استفاده شده در این پژوهش.

Table 1: Specifications of epoxy resin used in this research.

Properties	Unit	Value	Test Method
Epoxy Equivalent Weight	g/eq	550-700	ASTM D-1652
Viscosity	cP	8000-19000	ASTM D-2196
Solid Content	%	52-55	ASTM D-1259
Particle Size	μm	0.2-0.7	SRC00033
Appearance	-	Milky Liquid	-

سیس ۱۰۰ میلی‌لیتر آب سرد مقطر و به دنبال آن ۵ میلی‌لیتر آب اکسیژنه به منظور پایان اکسیداسیون به مخلوط در حال هم خوردن اضافه گردید. مخلوط حاصل به منظور افزایش pH و خنثی‌سازی محیط اسیدی، به دفعات مکرر با آب مقطر توسط سانتریفیوژ شستشو داده شد. در مرحله بعد هیدروکسید سدیم یک مولار تهیه شده و رسوب حاصل به آن اضافه گردید و با سرعت ۱۵۰۰ rpm به هم خورد. در این مرحله گروه‌های اکسیژنی یونیزه نیروهای دافعه قوی تولید کرده و با افزایش فاصله بین صفحات اکسید گرافنی، به لایه‌برداری بهتر در مراحل بعدی کمک می‌کنند. نمونه با پروب امواج فراصوت در داخل حمام یخ به صورت چرخه‌های یک‌دقیقه‌ای برای ۵ دقیقه به منظور لایه‌برداری هر چه بیشتر لایه‌های اکسید گرافنی فراصوت شد. سپس، نمونه حاصل برای ۳ یا ۴ بار به منظور کاهش pH توسط سانتریفیوژ شستشو گردید. نمونه حاصل در آب مقطر قرار گرفته و به مدت پنج دقیقه با چرخه‌های یک‌دقیقه‌ای در حمام یخ با پروب امواج فراصوت و نیم ساعت در حمام امواج فراصوت تحت امواج فراصوت قرار گرفت. از طریق روش اشاره شده در بالا، سه نمونه اکسید گرافن با مقادیر مختلف پرمنگنات پتاسیم به عنوان اکسیدکننده سنتز شدند. این سه نمونه شامل اکسید گرافن با سه برابر وزنی اکسیدکننده نسبت به گرافیت اولیه (GO 3 wt. %) و اکسید گرافن با چهار برابر وزنی اکسیدکننده نسبت به گرافیت اولیه (GO 4 wt. %) و همچنین اکسید گرافن با شش برابر وزنی اکسیدکننده نسبت به گرافیت اولیه (GO 6 wt. %) بودند. شایان ذکر است به منظور مطالعه چشمی پایداری پراکنش نمونه‌های سنتز شده، از تمامی نمونه‌های تهیه شده به مقدار ۲ میلی‌لیتر برداشته شده و با استفاده از ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر رقیق گشتند. مشاهده گردید بعد از هفته‌ها و ماه‌ها راکد ماندن، هیچ‌گونه ته‌نشینی در آن‌ها مشاهده نشد که می‌تواند تأییدی بر این نکته باشد که اکسید گرافن‌های سنتز شده کاملاً در آب پایدار بودند. طرح‌واره اکسید



شکل ۳: طرح‌واره اکسید شدن، لایه‌برداری گرافیت و به دست آوردن نانوصفحات اکسید گرافن [۱۴].

Figure 3: Schematic of oxidation, exfoliation of graphite and obtaining graphene oxide nanosheets [14].

جدول ۲: مشخصات کلی عامل پخت آمینی مصرفی در این پژوهش.

Table 2: Specifications of the used amine curing agent in this research.

Test Method	Value	Unit	Properties
ASTM D-2896	250-300	mg KOH/g	Amine Value
Calculated	120	g/eq	Amine-Hydrogen Equivalent Weight
ASTM D-2196	6000-13000	cp	Viscosity
ASTM D-1259	73-76	%	Solid Content
ASTM D-1475	1.10	g/ml	Density
ASTM D-1544	5	Gardner	Color
-	Clear to Pale Yellow	-	Appearance

جدول ۳: ترکیب درصد تعیین شده جهت تهیه پوشش‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن.

Table 3: Composition of the prepared epoxy-graphene oxide nanocomposite coatings.

Sample	Graphene Oxide Loading Level (%)	Epoxy Resin (gr)	Hardener (gr)	DI Water (cc)	Graphene Oxide (gr)	Graphene Oxide Dispersion (mg/mL)
Epoxy	0	2	0.3	3.53	0	0
EGO 0.5 %	0.5	2	0.3	2.65	0.006	0.883
EGO 1 %	1	2	0.3	1.76	0.013	1.766
EGO1.5 %	1.5	2	0.3	0.88	0.019	2.65
EGO 2 %	2	2	0.3	0	0.026	3.533

اکسید گرافن جزو موادی است که می‌تواند تنها با اعمال حرارت و فرآیندی به نام بازپخت حرارتی احیا شود. بنابراین، فرآیند احیای گرمایی در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت به منظور تبدیل اکسید گرافن به اکسید گرافن احیا شده در بستر اپوکسی و بازگرداندن ساختار  $sp^2$  اولیه گرافن انجام شد. اکسید شدن نانوصفحات گرافنی با تغییر هیبریداسیون اتم‌های کربنی از  $sp^2$  به  $sp^3$  در شبکه کربنی و متعاقباً کاهش در تعداد پیوندهای مزدوج همراه بود (تخریب  $\pi$  الکترون گرافن) که این روش عیوب بسیاری بر روی سطح پرکننده ایجاد کرده و باعث افت خواص الکتریکی پرکننده شده بود که با احیای گرمایی اکسید گرافن در داخل بستر اپوکسی ساختار اولیه گرافن تا حدودی بازگردانده شد و با بازسازی مجدد پیوندهای مزدوج، رسانایی الکتریکی پوشش‌ها به میزان بالایی بهبود یافت.

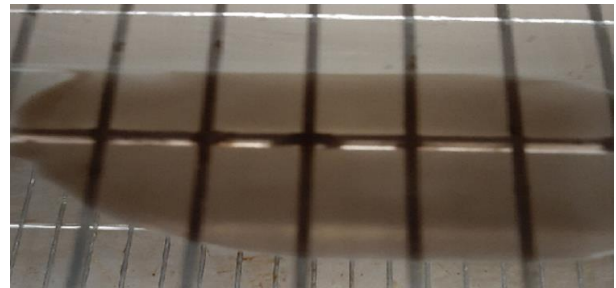
#### شناسایی و ارزیابی

برای ارزیابی اکسید گرافن تهیه شده از گرافیت و اطمینان از اصلاح سطحی گرافیت و تبدیل آن به اکسید گرافن، از دستگاه طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه مدل TENSOR 27 محصول کشور آلمان با قدرت تفکیک  $4 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. از آزمون طیف‌سنج تفرق پرتو ایکس (XRD) برای تشخیص افزایش فاصله صفحات گرافیت منبسط شده نسبت به گرافیت اولیه استفاده شد. به منظور انجام این آزمون از دستگاه طیف‌سنج تفرق پرتو ایکس Bruker ساخت کشور آلمان مدل D8 ADVANCE با تیوبی از جنس مس استفاده گردید. محدوده کاری این دستگاه ولتاژ حدود  $40 \text{ kV}$  و بیشینه جریان  $40 \text{ mA}$  می‌باشد. دستگاه دارای زاویه روبش  $(\theta)$  ۱۰-۱۲۰ درجه و قابلیت چرخش نمونه حین پراش پرتو ایکس می‌باشد. برای تعیین دمای دقیق تخریب اکسید گرافن‌های سنتز شده و همچنین مقایسه کمی میزان گروه‌های اکسیژنی بر روی صفحات اکسید گرافن از آزمون وزن‌سنجی حرارتی TGA استفاده شد. در این روش اکسیدهای گرافن تهیه شده پس از حذف آب و خشک شدن به صورت پودری مورد مطالعه قرار گرفتند. در

به منظور تولید پوشش‌های نانوکامپوزیتی پلیمری، رزین اپوکسی ۵۵ درصد و عامل پخت آمینی ۷۵ درصد با نسبت (۱ به ۰.۱۵ وزنی) برای ۳۰ دقیقه مخلوط شدند. سپس درصد‌های مختلف از انواع اکسید گرافن‌های سنتز شده با غلظت جامد  $7.5 \text{ mg/ml}$  با رزین اپوکسی به عنوان بستر پلیمری برای ۳۰ دقیقه با دور  $1500 \text{ rpm}$  به منظور دست‌یابی به پراکنش پایدار و یکنواخت نانوصفحات اکسید گرافن در بستر اپوکسی ترکیب شدند. ترکیب درصد تعیین شده جهت تهیه پوشش‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن در جدول ۳ نشان داده شده است.

#### آماده‌سازی سطح و اعمال فیلم پلیمری

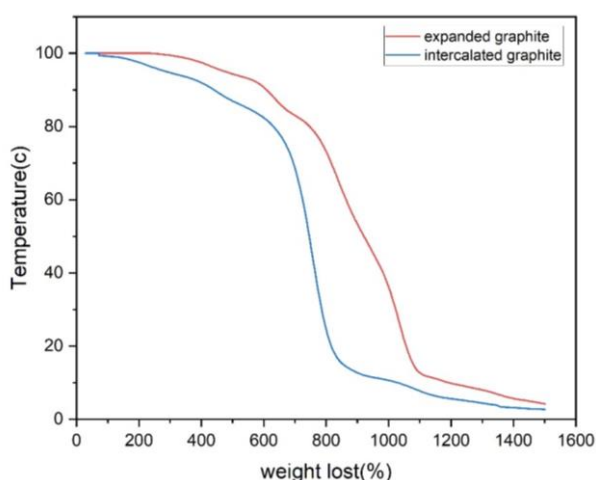
سطح شیشه‌ها ابتدا به وسیله اسید هیدروکلریک ۳۷ درصد و استن به خوبی شسته شده و سپس پوشش‌ها با استفاده از یک اعمال کننده فیلم با ضخامت فیلم تر  $250 \text{ میکرومتر}$  بر روی بستر شیشه اعمال شدند. فیلم‌ها در یک آون در دمای  $45$  درجه سانتی‌گراد به مدت  $30$  دقیقه پخت شدند، سپس پخت دوباره در دمای  $100$  درجه سانتی‌گراد برای یک ساعت تحت حرارت قرار گرفتند. تصویر فیلم‌های تهیه شده در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴: نمونه‌ای از فیلم اکسید گرافن احیا شده-اپوکسی حاوی ۱ درصد وزنی اکسید گرافن احیا شده.

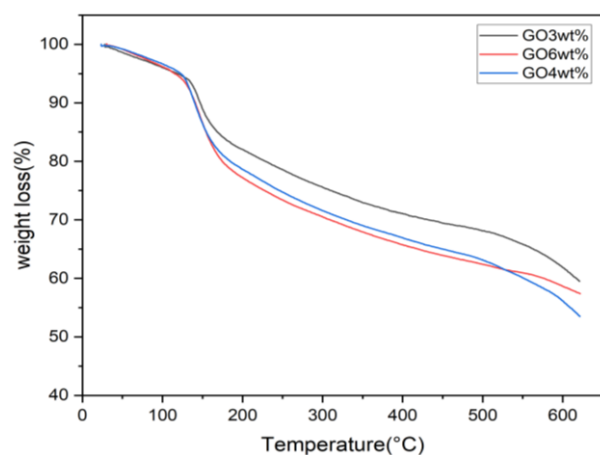
Figure 4: The graphene-epoxy film containing 1 wt. % graphene oxide nanosheets.

رطوبت و مولکول‌های آب جذب شده به ساختار  $\pi$ -stacked اکسید گرافن می‌باشد. علاوه بر این، اکسید گرافن دو کاهش وزن دیگر در محدوده دمایی ۱۱۰-۲۲۰ درجه سانتی‌گراد و ۲۲۰-۷۰۰ درجه سانتی‌گراد دارد که کاهش وزن ۳۰-۴۰ درصد در محدوده اول مربوط به تخریب گروه‌های اکسیژنی ناپایدار و آزاد شدن  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CO}$  می‌باشد و تخریب دوم نیز در حدود ۳۰-۴۰ درصد مربوط به تخریب گروه‌های اکسیژنی پایدار در ساختار GO و تخریب اسکلت کربنی گرافن می‌باشد [۱۶]. نتایج تفصیلی آزمون وزن‌سنجی گرمایی برای نمونه‌های اکسید گرافن سنتز شده در شکل ۷ نمایش داده شده است.



شکل ۵: نمودار آزمون وزن‌سنجی حرارتی گرافیت میان‌لایه‌ای و گرافیت منبسط‌شده.

Figure 5: Thermal gravimetric analysis (TGA) of interlayer graphite and expanded graphite.



شکل ۶: نمودار آزمون وزن‌سنجی حرارتی نانوصفحات اکسید گرافن سنتز شده با سه برابر، چهار برابر و شش برابر وزنی اکسیدکننده.

Figure 6: Thermal gravimetric analysis (TGA) of different graphene oxide nanosheets synthesized with three, four and six equivalent weight oxidizing agent.

این تحقیق از دستگاه TGA-PL مدل TGA 1500 ساخت کشور انگلستان استفاده شد. آزمون TGA در حضور گاز نیتروژن و آرگون با سرعت حرارت‌دهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  و از دمای ۲۵ تا دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. به منظور بررسی تخریب به وجود آمده بر روی نانوصفحات اکسید گرافنی در نتیجه اکسید شدن و فرآیندهای دیگری که در مسیر سنتز انجام شدند، از آزمون طیف‌سنجی رامان با طول موج لیزر ۱۰۶۴ نانومتر و دستگاه: HANDHELD RAMAN ANALYZER ساخت شرکت RIGAKU استفاده شد. همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Cam scan MV2300 ساخت کشور جمهوری چک برای مشاهده ریخت‌شناسی نمونه‌ها استفاده شد. به منظور اندازه‌گیری مقاومت سطحی یا مقاومت ویژه رسانا یا نیمه‌رساناها از دستگاه پروب چهار نقطه‌ای (4 point probe) استفاده گردید. که با در اختیار داشتن ضخامت نمونه‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی-اکسید گرافن احیا شده، مقاومت ویژه هر کدام از پوشش‌های تهیه شده با انواع اکسید گرافن ها در درصدهای مختلف محاسبه شد.

### ۳- نتایج و بحث

به منظور مقایسه رفتار حرارتی و گرمایی گرافیت اولیه میان‌لایه‌ای شده و همچنین گرافیت منبسط‌شده، از آزمون وزن‌سنجی حرارتی در این تحقیق استفاده شده که نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. تمامی نمونه‌ها در ظرف پلاتینی در محیط تحت گاز آرگون قرار گرفتند. نرخ افزایش دما در طول آزمون ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه بود و قبل از شروع آزمون گاز آرگون به مدت ۱۰ دقیقه به داخل محفظه حاوی نمونه تزریق شد. شرایط برای هر دو سامانه یکسان بوده و گرمایش تا دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد ادامه یافت. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود کاهش وزنی گرافیت میان‌لایه‌ای اولیه نسبت به گرافیت منبسط‌شده بیشتر بوده و شیب تخریب حرارتی نیز بیشتر است که همین امر می‌تواند دلیلی بر موفقیت‌آمیز بودن انبساط حرارتی باشد چرا که با از بین رفتن گروه‌های میان‌لایه‌ای گرافیت اولیه، کاهش وزن مربوط به گروه‌های میان‌لایه‌ای حذف شده و تنها اسکلت کربنی در معرض تخریب حرارتی قرار می‌گیرد و منجر به کاهش شیب نمودار TGA گرافیت منبسط‌شده می‌شود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که قرار گرفتن گروه‌های میان‌لایه‌ای بین صفحات گرافیتی پایداری حرارتی گرافیت خالص را کاهش می‌دهد.

به منظور تأیید انجام موفقیت‌آمیز عامل‌دار کردن اکسید گرافن، آزمون وزن‌سنجی گرمایی بر روی نمونه‌های اکسید گرافن انجام گرفت و نتایج مربوط به آن در شکل ۶ آورده شده‌اند. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود تمامی نمونه‌ها یک کاهش وزن در محدوده ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد از خود نشان می‌دهند که مربوط به از دست دادن رطوبت و همچنین مولکول‌های آب جذب شده در آن‌ها می‌باشد. کاهش وزن ۲ درصدی تا دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به

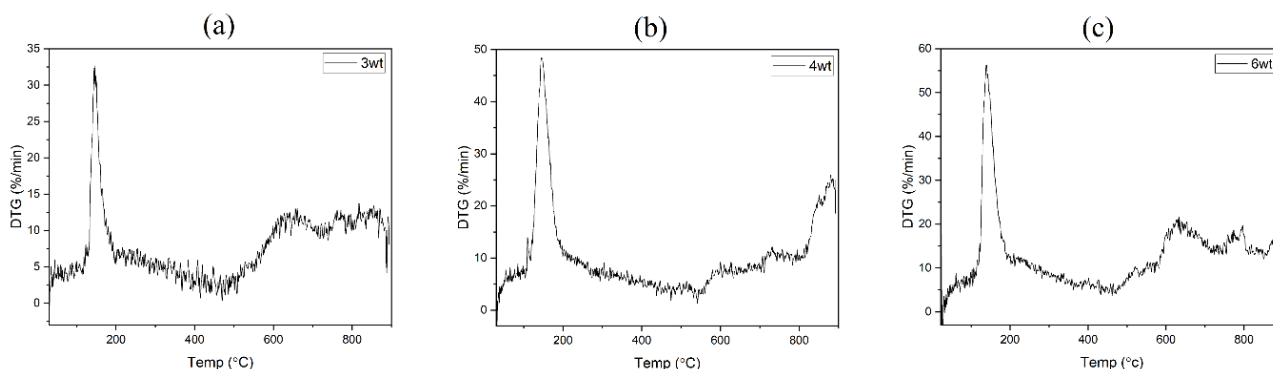


نکرده است. به این معنی که بخش بزرگی از نانوصفات دچار انبساط شده‌اند که این امر باعث کاهش شدید پیک مشاهده شده در ۲۶ درجه شده است ولی با این حال منبسط‌نشدن بخش کوچکی از نانوصفات، باعث شده است که ساختار گرافیتی خود را حفظ کنند و نتیجه آن ظاهر شدن این پیک در حدود ۲۶ درجه و با  $d_{spacing}$  تقریباً یکسان با نمونه منبسط‌نشده، شده است. همچنین، پیش‌بینی می‌شود با اکسید شدن و لایه‌برداری گرافیت منبسط‌شده و دستیابی به اکسید گرافن، فاصله بین صفحات به علت ایجاد گروه‌های عاملی روی صفحات پایه‌ای گرافیت، افزایش پیدا کند. در نتیجه این امر با عامل‌دار کردن و لایه‌برداری گرافیت و دستیابی به GO فاصله صفحات در اکسید گرافن از  $d = 0.34 \text{ nm}$  به  $d = 1.17 \text{ nm}$  افزایش می‌یابد که این امر در تهیه نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-اکسید گرافن احیا شده، باعث می‌شود زنجیرهای پلیمری فضای بیشتری برای ورود به میان صفحات گرافنی داشته باشند [۱۷].

با توجه به تصاویر SEM در شکل ۹، انبساط یافتن گرافیت میان‌لایه‌ای اولیه به خوبی قابل مشاهده می‌باشد به طوری که گرافیتی با تعداد لایه‌های نسبتاً کم گرافن به دست آمده است. همان‌گونه که در قسمت a و b شکل با بزرگنمایی‌های مختلف مشخص می‌باشد، گرافیت اولیه ساختار متراکم و صفحه‌ای خود را دارا می‌باشد. در قسمت‌های c، d، e و f نمودار، با بزرگنمایی‌های مختلف نمونه‌های گرافیتی منبسط‌شده (نمونه‌های عامل‌دار نشده و لایه‌برداری نشده) به صورت ساختارهای منبسط‌شده و غیرمتراکم نشان داده شده‌اند که پیش‌بینی می‌شود با عامل‌دار شدن و لایه‌برداری، لایه‌های گرافیتی به صورت صفحات مجزا در خواهند آمد. با افزایش عاملیت نانوصفات اکسید گرافنی پراکنش نانوصفات در بستر پلیمر بیشتر و یکنواخت‌تر خواهد شد که ناشی از بهبود پراکنش نانوصفات در بستر پلیمری می‌باشد. بنابراین با عامل‌دار کردن نانوصفات اکسید گرافنی، پراکنش این نانوصفات به صورت قابل توجهی بهبود خواهد یافت [۱۸].

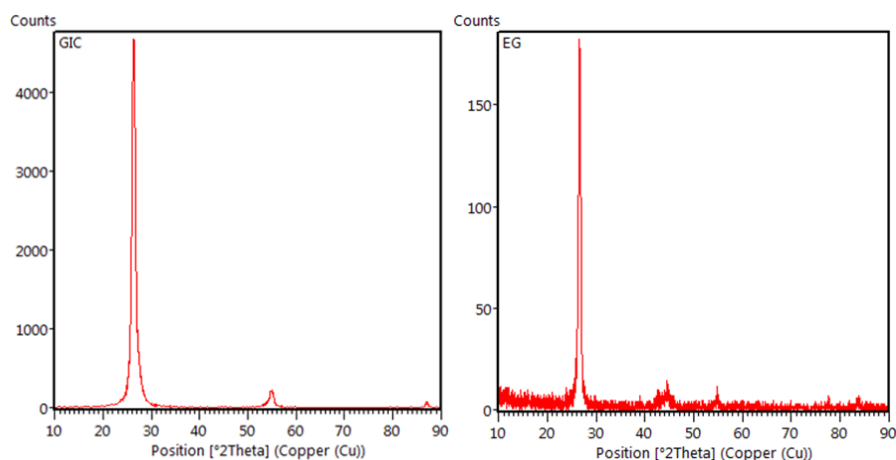
با توجه به نمودار DTG که در شکل ۷ نشان داده شده است، برای نمونه 3 wt. % GO، پیک اول در محدوده دمایی ۱۱۶-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شود که نشانگر آن است که بیشترین میزان کاهش وزن مربوط به کاهش گروه‌های اکسیژنی ناپایدار موجود بر روی صفحه کربنی گرافن می‌باشد و در این ناحیه تا حدودی احیای حرارتی اکسید گرافن صورت گرفته است و همچنین پیک دوم در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به کاهش وزن اسکلت کربنی گرافن می‌باشد. این روند تقریباً برای تمامی نمونه‌ها یکسان می‌باشد. همچنین، از نتایج وزن‌سنجی حرارتی نشان داده شده در شکل ۶ برای نانوصفات اکسید گرافن و با استفاده از میزان کاهش وزن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌توان به این نکته اشاره نمود که با افزایش میزان اکسیدکننده، میزان اکسید شدن سطحی گرافن افزایش یافته و میزان کاهش وزن متناسب با گروه‌های عاملی نیز افزایش یافته است. به طوری که بیشترین میزان کاهش وزن مربوط به نمونه 6 wt. % GO- بوده و سپس به ترتیب مربوط به نمونه‌های 4 wt. % و 3 wt. % GO- می‌باشد.

به منظور مطالعه ساختار بلوری نمونه‌های گرافیت منبسط‌شده و گرافیت اولیه، الگوهای XRD مربوط به گرافیت اولیه و گرافیت منبسط‌شده در شکل ۸ آورده شده‌اند. الگوی XRD مربوط به گرافیت اولیه یک پیک پراش در  $2\theta = 26.702^\circ$  ( $d_{spacing} = 3.3558$ ) از خود نشان داده است که نشان‌دهنده پیک مشخصه گرافیت می‌باشد. نتایج آزمون XRD نشان‌دهنده یک پیک تیز و شدید در ۲۶ درجه می‌باشد که همان‌طور که گفته شد مربوط به پیک مشخصه نانوصفات گرافیت می‌باشد. نتایج XRD نشان می‌دهند با منبسط کردن این نانوصفات شدت این پیک به شدت کاهش یافته است ولی با این حال محل و  $d_{spacing}$  آن، تغییر چندانی با نمونه گرافیت اولیه نداشته است. این نتایج ممکن است به خاطر عدم منبسط شدن تمامی نانوصفات گرافیت باشد. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود فاصله لایه‌های گرافیتی در بعضی مناطق تغییری با فواصل بین‌صفحه‌ای گرافیت اولیه



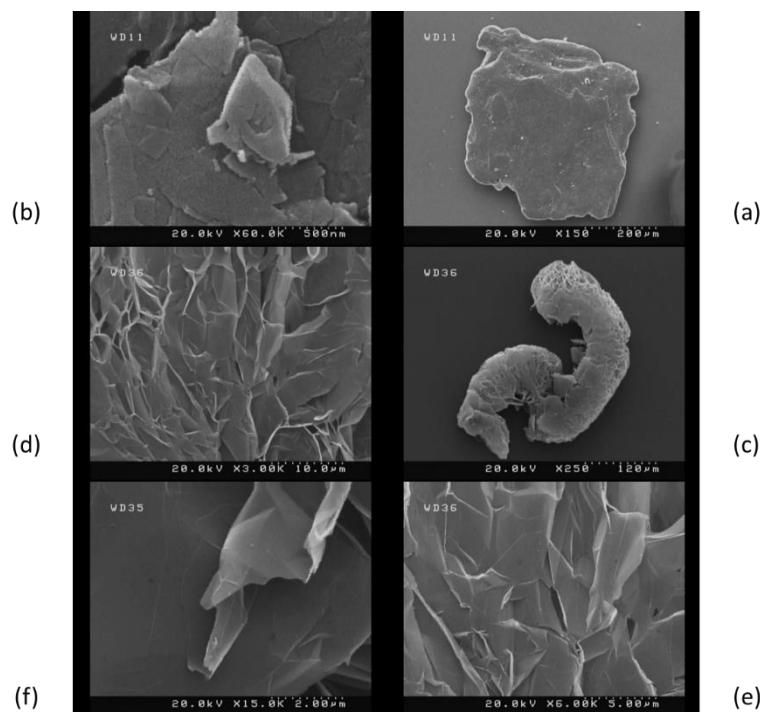
شکل ۷: نمودارهای DTG اکسید گرافن حاوی: (a) سه برابر وزنی اکسیدکننده، (b) چهار برابر وزنی اکسیدکننده و (c) شش برابر وزنی اکسیدکننده.

Figure 7: DTG graphs of different graphene oxide nanosheets synthesized with a) three, b) four and c) six equivalent weight oxidizing agent.



شکل ۸: الگوهای XRD مربوط به گرافیت میان‌لایه‌ای اولیه (GIC) و گرافیت منبسط‌شده (EG).

Figure 8: XRD patterns of intercalated graphite (GIC) and expanded graphite (EG).



شکل ۹: تصاویر میکروسکوپ SEM مربوط به گرافیت میان‌لایه‌ای اولیه (a و b) و گرافیت منبسط‌شده (c, d, e, f).

Figure 9: SEM images of intercalated graphite (a and b) and expanded graphite (c, d, e, f).

ارتعاشات مربوط به گروه هیدروکسیلی (OH) در ( $3421 \text{ cm}^{-1}$ ) و پیک‌های اپوکسی و C-O در محدوده ( $1300-1000 \text{ cm}^{-1}$ ) قرار دارند. وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نظیر گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل و غیره در واقع تأییدی بر اکسید شدن گرافیت و تبدیل آن به اکسید گرافن هستند [۱۹، ۲۰]. حضور گروه‌های C=C نشان‌دهنده این امر می‌باشد که حتی با وجود اکسید شدن گرافیت، هنوز ساختار اصلی لایه‌های گرافیتی حفظ شده است. بنابراین می‌توان انتظار داشت که تا حدودی هدایت الکتریکی بر روی صفحات

اکسید گرافن‌های سنتز شده تحت آزمون FTIR به منظور بررسی ساختار و گروه‌های عاملی ایجاد شده بر روی صفحات قرار گرفتند. طیف‌های FTIR مربوط به یکی از نمونه‌های GO وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی صفحات اکسید گرافن را نشان می‌دهد و همان‌گونه که از نتایج می‌توان فهمید روند اکسید شدن با این روش موفقیت‌آمیز بوده است. همان‌گونه که در شکل ۱۰ دیده می‌شود پیک‌های کربوکسیل در عدد موجی ( $1733 \text{ cm}^{-1}$ )، گروه (C=C) کششی در ( $1624 \text{ cm}^{-1}$ ) مربوط به گروه‌های آروماتیکی،

آستانه فراگیری کاهش خواهد یافت.

$$\phi_p = \frac{27\pi t}{4D + 2(Dt_i + D\lambda)} \quad (2)$$

علاوه بر این، با بهبود پراکنش تعداد تماس سطحی با بستر (رابطه ۳) و همچنین تعداد تماس‌های سطحی بین نانوصفحات اکسید گرافنی افزایش خواهد یافت که در این حالت به دلیل کاهش مقاومت و فاصله بین صفحات رسانا می‌توان در آستانه‌های فراگیری پایین‌تر به رسانایی مطلوب دست پیدا کرد.

$$X = \frac{X}{0.59 + 0.15m} \quad (3)$$

در این رابطه  $m$  تعداد تماس‌های سطحی و  $X$  تابعی از تعداد تماس‌های سطحی می‌باشد. با تکیه بر رابطه Weber & Kamal (رابطه ۴) می‌توان به تأثیر تعداد تماس‌های سطحی بر روی رسانایی نهایی نانوکامپوزیت پی برد.

$$\sigma = \frac{\frac{\phi_{eff}^{1/3} - \phi_p^{1/3}}{1 - \phi_p^{1/3}} \phi_{eff} d_c \sigma_f \cos^2 \theta}{tX \left(\frac{\lambda}{t}\right)^3} \quad (4)$$

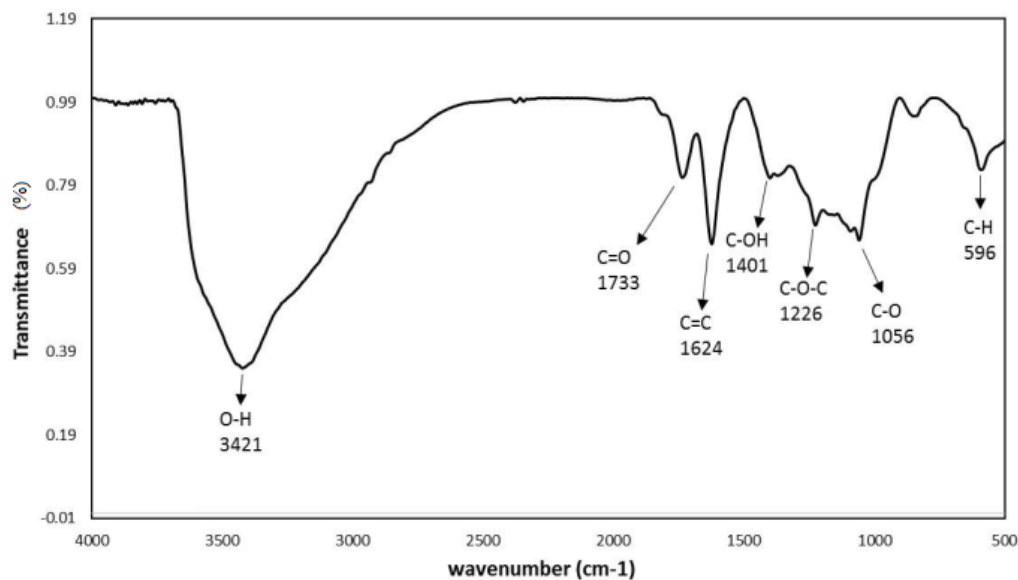
این رابطه‌ها به خوبی این امر را نشان می‌دهند که ضخامت ناحیه میان‌فازی مستقیماً آستانه فراگیری و نهایتاً رسانایی الکتریکی پوشش را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

گرافیتی وجود داشته باشد که با فرآیند احیای گرمایی درون بستر پلیمر بعد از پخت نانوکامپوزیت و جایگیری نانوپرکننده در بستر پلیمر و برگرداندن ساختار  $sp^2$  نانوصفحات گرافنی هدایت الکتریکی افزایش خواهد یافت.

وجود گروه‌های عاملی در سطح اکسید گرافن از چند جهت حائز اهمیت می‌باشد. اولاً وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار باعث افزایش پراکندگی و ایجاد پراکنش یکنواخت درون بستر پلیمر می‌شود که به نوبه خود منجر به ایجاد ناحیه میان‌فازی (یکی از عوامل مهم و تأثیرگذار در تشکیل شبکه رسانا) در اطراف نانوصفحات اکسید گرافن خواهد شد که با افزایش یا کاهش میزان اکسید شدن سطحی اکسید گرافن می‌توان ضخامت ناحیه میان‌فازی در نانوکامپوزیت را کنترل کرد. به طوری که با افزایش میزان اکسید شدن سطحی اکسید گرافن، ضخامت ناحیه میان‌فازی افزایش خواهد یافت. ناحیه میان‌فازی ضخیم در اطراف نانوصفحه باعث رشد شبکه رسانا و افزایش رسانایی و کاهش آستانه فراگیری خواهد شد. برای مثال همان‌طور که از رابطه ۱ قابل استنباط می‌باشد درصد حجمی پرکننده مؤثر با افزایش ضخامت ناحیه میان‌فازی افزایش می‌یابد [۲۱].

$$\phi_{eff} = \phi_f \left(1 + \frac{2t_i}{t}\right) \quad (1)$$

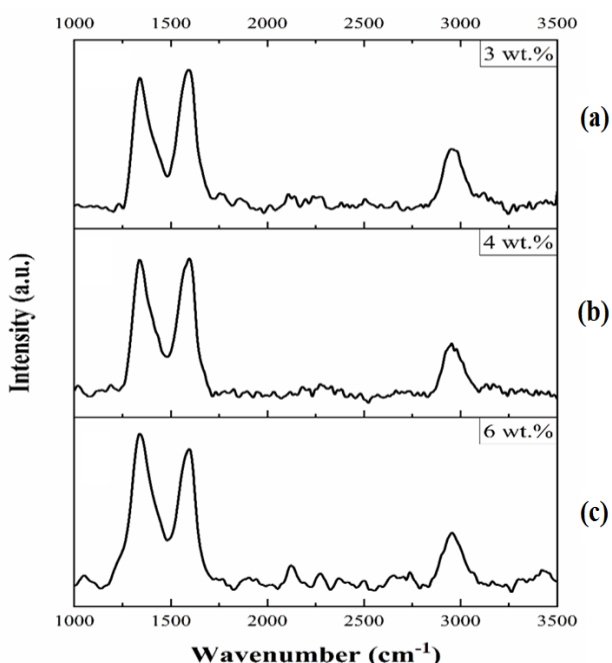
همچنین با توجه به رابطه ۲ با افزایش ضخامت ناحیه میان‌فازی ( $t_i$ ).



شکل ۱۰: طیف FTIR اکسید گرافن سنتز شده.

Figure 10: FTIR spectrum of synthesized graphene oxide nanosheets.

گروه‌های عاملی، سازگاری بین نانوپرکننده و بستر پلیمری افزایش خواهد یافت که این امر به نوبه خود می‌تواند با تقویت ناحیه میان‌فازی بین نانوپرکننده و بستر پلیمر منجر به پراکنش بهتر نانوصفحات، افزایش رسانایی و کاهش آستانه فراگیری نانوکامپوزیت نهایی شود.



شکل ۱۱: طیف رامان مربوط به نمونه‌های اکسید گرافن حاوی: (a) ۳ درصد وزنی اکسیدکننده، (b) ۴ درصد وزنی اکسیدکننده و (c) ۶ درصد وزنی اکسیدکننده.

**Figure 11:** Raman spectrum of different graphene oxide nanosheets synthesized with three (a), four (b) and six (c) equivalent weight oxidizing agent.

به منظور به دست آوردن اطلاعاتی در مورد نقص ساختاری نانوصفحات اکسید گرافنی، طیف‌سنجی رامان بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد عامل‌دار کردن کووالانسی با تغییر هیبریداسیون اتم‌های کربنی از  $sp^2$  به  $sp^3$  در شبکه کربنی و متعاقباً کاهش در تعداد پیوندهای مزدوج اتفاق می‌افتد [۲۲] (تخریب  $\pi$  الکترون گرافن)؛ بنابراین، این روش عیوب بسیاری بر روی سطح پرکننده ایجاد خواهد کرد که باعث افت خواص الکتریکی پرکننده خواهد شد. همچنان که در طیف مربوط به اکسیدهای گرافن در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، دو پیک قوی مربوط به باندهای D (نشان‌دهنده نقص ساختاری ناشی از اکسید شدن و هیبریدهای  $sp^3$  کربن در لایه گرافن) در محدوده  $1350\text{ cm}^{-1}$  و G (نشان‌دهنده  $sp^2$  کربن در لایه‌های نظم و عدم نقص ساختاری و هیبریدهای  $sp^2$  کربن در لایه‌های گرافنی) در محدوده  $1580\text{ cm}^{-1}$  وجود دارند [۲۳]. همان‌گونه که در جدول ۴ مشاهده می‌شود تخریب نانوصفحات اکسید گرافنی و ایجاد نقص ساختاری با افزایش میزان اکسیدکننده افزایش یافته است که به نوبه خود می‌تواند تأییدی بر صحت درجه و روند اکسید شدن نانوصفحات گرافنی باشد.

به‌علاوه، پیش‌بینی می‌شود که به واسطه فرآیند احیای گرمایی نیز نقص در نانوصفحات اکسید گرافنی احیا شده افزایش یافته و به دنبال آن اثرات منفی بر روی خواص الکتریکی به دلیل افزایش نقص ساختاری ایجاد شود. بنابراین با تکیه بر نتایج تئوری و عملی انتظار می‌رود که رسانایی الکتریکی با افزایش درجه اکسید شدن کاهش یابد. به طور خلاصه، پیش‌بینی هدایت الکتریکی با تکیه بر نتایج رامان و میزان تخریب به وجود آمده بر روی نانوصفحات اکسید گرافن احیا شده به صورت مقابل خواهد بود:  $GO\ 3\ wt.\% > GO\ 4\ wt.\% > GO\ 6\ wt.\%$  از طرف دیگر با افزایش میزان اکسید شدن و

#### 1- Defect

جدول ۴: پیک‌های مشخصه طیف رامان نمونه‌های اکسید گرافن سنتز شده.

**Table 4:** Characteristic peaks of the Raman spectrum of the synthesized graphene oxide nanosheets.

Sample	Peak	Peak Location	Peak Intensity	Ratio $I_D/I_G$
3 wt. %	D Band	1341	2661	0.94
	G Band	1594	2828	
	2D Band	2953	1202	
4 wt. %	D Band	1338	3095	0.99
	G Band	1594	3119	
	2D Band	2953	1200	
6 wt. %	D Band	1338	3469	1.11
	G Band	1594	3112	
	2D Band	2955	1162	

سطح (عمود بر جهت جریان) ( $\theta=90^\circ$ ) رسانایی به شدت تضعیف خواهد شد.

رابطه مستقیم کسر حجمی پرکننده ( $\phi_{eff}$ ) با رسانایی ( $\sigma$ ) را می‌توان به تشکیل شبکه بزرگ‌تر و به هم پیوسته‌تر ارتباط داد که در نهایت منجر به رسانایی بیشتر خواهد شد. نکته حائز اهمیت‌تری که می‌تواند تأثیر به‌سزایی در رسانایی نهایی داشته باشد این است که برهم‌کنش‌های بین‌سطحی ضعیف بین پرکننده و پلیمر و همچنین تجمع و انباشتگی نانوذرات در طی فرآیند تهیه نانوکامپوزیت می‌تواند منجر به ضخیم‌شدن (انباشتگی) نانوصفحات و نازک‌شدن ناحیه میان‌فازی گردد که به نوبه خود اثر غلظت پرکننده مؤثر را شدیداً کاهش خواهد داد.

با این حال، نسبت ابعادی ( $L/D$ ) بالای نانوصفحات و ناحیه میان‌فازی ضخیم تأثیر چشمگیرتری روی خواص رسانایی و آستانه فراگیری نانوکامپوزیت خواهند گذاشت. بنابراین در پژوهش حاضر اکسید گرافن با نسبت ابعادی تقریباً بالا سنتز شده و به عنوان پرکننده رسانا در بستر اپوکسی پایه آب استفاده شده است. همچنین، به منظور بهبود خواص رسانایی از طریق تقویت ناحیه میان‌فازی، اکسید گرافن سنتز شده با پراکنش یکنواخت در داخل بستر اپوکسی پایه آب قرار گرفت. در این حالت، اولاً به علت شباهت بالای نانوصفحات اکسید گرافن با بستر اپوکسی پایه آب قبل از اتصال سرب‌سر نانوصفحات ناحیه میان‌فازی بین نانو صفحه و اپوکسی پایه آب ایجاد شده و منجر به حصول رسانایی در آستانه‌های فراگیری پایین خواهد شد. به علاوه، انرژی سطحی بالا و برهم‌کنش‌های قوی بین نانوصفحات اکسید گرافن، پراکنش یکنواخت آن را در بستر پلیمر محدود می‌کند که این مشکل با استفاده از اکسید گرافن تا حد بالایی بهبود می‌یابد [۲۶، ۲۷].

با در نظر گرفتن یکسان‌بودن عوامل تأثیرگذار دیگر در رسانایی الکتریکی، تمرکز بر روی بررسی اثر ناحیه میان‌فازی با تغییر میزان اکسید شدن سطحی گرافن خواهد بود. در همین راستا نتایج مربوط به رسانایی الکتریکی پوشش‌های نانوکامپوزیتی حاوی نانو صفحات اکسید گرافن احیا شده (ERGO3 و ERGO4 و ERGO6) در شکل ۱۲ نشان داده شده‌اند. در تمامی نمونه‌ها با افزایش مقدار نانوصفحات اکسید گرافن احیا شده، رسانایی الکتریکی نانوکامپوزیت نیز افزایش می‌یابد. همچنین، با توجه به نمودارهای رسانایی در ErGO4 یک افزایش ناگهانی نسبت به ErGO3 مشاهده می‌شود که با تکیه بر مطالعات پیشین می‌تواند مربوط به افزایش ضخامت ناحیه میان‌فازی در نتیجه افزایش اکسید شدن سطحی گرافن باشد. این امر می‌تواند تاییدی بر تأثیر ناحیه میان‌فازی بر خواص رسانایی نانوکامپوزیت باشد چرا که با افزایش میزان اکسید شدن نسبت به ErGO3 با وجود افزایش تخریب

با توجه به این اصل پیش‌بینی می‌شود هدایت الکتریکی پوشش‌های نانوکامپوزیتی با تکیه بر میزان اکسید شدن سطحی گرافن از روند مقابل تبعیت نماید:  $GO 3 \text{ wt. \%} < GO 4 \text{ wt. \%} < GO 6 \text{ wt. \%}$ . به دلیل روند کاملاً معکوس این دو نظریه و تئوری، نمی‌توان بر اساس میزان اکسید شدن نانوپرکننده در مورد رسانایی نانوکامپوزیت‌های نهایی به شکل تئوری اظهار نظر کرد. بنابراین در ادامه با استفاده از دستگاه پروب چهار نقطه‌ای رسانایی الکتریکی تمامی نمونه‌های تهیه شده اندازه‌گیری و گزارش شد.

برای مواد رسانا تغییرات شدت جریان بر حسب ولتاژ به صورت خطی است و برای اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی یک ماده رسانا، شیب نمودار I-V به عنوان  $I/R$  (میزان رسانایی الکتریکی) گزارش می‌شود. اما در نیمه‌رساناهایی مثل نانوکامپوزیت‌ها این رفتار به صورت خطی نمی‌باشد؛ بنابراین، نمی‌توان یک خط از تغییرات I بر حسب V عبور داد و به عنوان  $I/R$  گزارش کرد. اما برای مقایسه مقاومت و رسانایی الکتریکی نمونه‌ها می‌توان در ولتاژ خاصی R و رسانایی را محاسبه و مقایسه کرد. به هنگام گزارش حتماً باید ولتاژ نیز گزارش گردد زیرا در نیمه‌رساناها، مقاومت و رسانایی الکتریکی وابسته به ولتاژ اعمال شده است. بنابراین نمونه‌ها در ولتاژ ۳۰V مقایسه شده‌اند که می‌تواند ولتاژ کاربری این نمونه‌ها باشد. عوامل مختلفی نظیر نسبت ابعادی گرافن، کسر حجمی گرافن در شبکه رسانا، قطر تماس، تعداد تماس بین نانوصفحات، زاویه جهت‌گیری نانوپرکننده، ضخامت ناحیه میان‌فازی و ضخامت نواحی تونلی بر روی رسانایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری تأثیرگذار هستند. به طوری که نانوصفحات بزرگ با ضخامت کم، مسافت‌های تونلی کوتاه، نواحی میان‌فازی ضخیم، قطر تماس بالا، زاویه جهت‌گیری نزدیک به صفر نسبت به بستر پلیمر و کسر حجمی بالای نانوصفحات فراگیر شده همگی در بهبود رسانایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری نقش دارند. در ادامه به بررسی دلایل عوامل مؤثر در رسانایی پرداخته می‌شود:

واضح است که در نانوصفحات بزرگ‌تر فاصله بین نانوصفحات کاهش یافته (با افزایش قطر نانوصفحات هم پوشانی نانوصفحات افزایش و به دنبال آن سطح تماس افزایش و رسانایی افزایش پیدا می‌کند) و توانایی برقراری شبکه افزایش خواهد یافت. همچنین، با کاهش ضخامت نانوصفحات، سطح ویژه نانوذرات و تعداد تماس‌های سطحی افزایش خواهد یافت که منجر به افزایش ضخامت ناحیه میان‌فازی و کاهش آستانه فراگیری و در نهایت منجر به افزایش رسانایی خواهد شد. در یکی از پژوهش‌های انجام‌شده رابطه معکوس بین نسبت ابعادی ( $L/D$ ) و آستانه فراگیری ثابت شده است [۲۴، ۲۵]. بدیهی هست که اگر جریان در جهت نانوصفحات باشد ( $\theta=90^\circ$ ) الکترون‌ها به راحتی منتقل خواهند شد بنابراین با کاهش زاویه گرایش نانوپرکننده‌ها نسبت به بستر پلیمری رسانایی افزایش خواهد یافت در حالی که با جایگیری نانوصفحات به صورت عمود بر

ضخامت ناحیه میان‌فازی، لایه پلیمر نارسا مقاومت تونل را کنترل می‌کند و منجر به رسانایی ضعیف می‌شود [۲۸، ۲۹]. بنابراین رسانایی خوب در مسافت‌های تونلی پایین‌تر حاصل می‌شود.

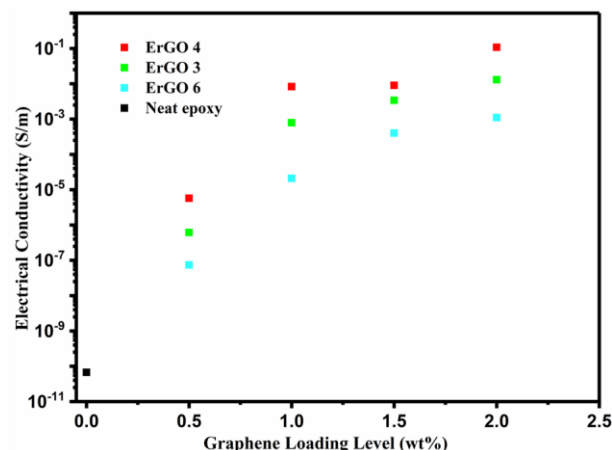
#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش از گرافیت میان لایه ای شده جهت سنتز سه نمونه اکسید گرافن با میزان اکسید کننده‌های مختلف استفاده شد. در ابتدا آزمون TGA برای نمونه‌های گرافیت میان‌لایه‌ای اولیه و گرافیت منبسط‌شده به وسیله شوک حرارتی نشان داد که گروه‌های میان‌لایه‌ای گرافیت اولیه طی فرآیند شوک حرارتی به صورت گاز آزاد شده‌اند که این امر می‌تواند منجر به ایجاد فاصله بین صفحات اکسید گرافن شود. نتایج آزمون رامان برای اکسید گرافن‌های سنتز شده با مقادیر مختلف اکسیدکننده حاکی از آن بود که با افزایش میزان اکسیدکننده اکسید شدن سطحی بر روی نانوصفحات گرافنی افزایش یافته بود. با تکیه بر نتایج آزمون رسانایی برای نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده با انواع اکسید گرافن‌های سنتز شده (GO 4 wt. %, GO 6 wt. %, GO 3 wt. %) مشاهده شد که با افزایش میزان اکسید شدن تا حدی، رسانایی الکتریکی پوشش‌ها به دلیل افزایش شباهت بین پرکننده رسانا و بستر پلیمر نارسا و متعاقباً افزایش ضخامت ناحیه میان‌فازی، بهبود یافت اما از یک حدی به بعد به دلیل افزایش نقص ساختاری نانوصفحات گرافنی و همچنین کنترل مقاومت ناحیه فازی و ناحیه تونلی از طریق لایه پلیمر نارسا، رسانایی به میزان چشم‌گیری کاهش یافت.

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

#### تشکر و قدردانی

بدینوسیله از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند تحت قرارداد داخلی شماره ۲۰۱۸۱ جهت انجام بخشی از این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را داریم.



شکل ۱۲: رسانایی نمونه‌های حاوی رزین اپوکسی خالص و اکسید گرافن احیا شده با درصد‌های مختلف

Figure 12: Electrical conductivity of samples containing epoxy resin and reduced graphene oxides with different loading levels.

ساختار  $sp^2$  شبکه گرافنی، آستانه فراگیری به میزان جزئی کاهش و رسانایی افزایش یافته است. همچنین، با ادامه افزایش اکسید شدن سطحی (ErGO6) مشاهده می‌شود که رسانایی الکتریکی به شدت کاهش یافته و مقدار آستانه فراگیری افزایش یافته است. این امر نیز می‌تواند مربوط به افزایش تخریب  $\pi$  الکترون گرافن در نتیجه افزایش میزان اکسید شدن باشد، که این مسئله نیز با آزمون رامان مربوط به اکسیدهای گرافن سنتز شده اثبات شد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش میزان اکسید شدن، تاحدی رسانایی الکتریکی پوشش‌ها به دلیل افزایش شباهت بین پرکننده رسانا و بستر پلیمر نارسا و متعاقباً افزایش ضخامت ناحیه میان‌فازی، بهبود می‌یابد اما از یک حدی به بعد به دلیل افزایش نقص ساختاری نانوصفحات گرافنی، رسانایی به میزان چشم‌گیری کاهش پیدا می‌کند. همچنین، افزایش ضخامت ناحیه میان‌فازی از یک حدی به بعد موجب کاهش رسانایی این ناحیه خواهد شد، چرا که از یک میزان به بعد با افزایش ضخامت ناحیه میان‌فازی، مسافت تونلی افزایش یافته و حرکت الکترون‌ها (پرش‌زنی الکترونی) بین نانوصفحات دشوارتر می‌شود. به عبارت دیگر، با افزایش مسافت تونلی در نتیجه افزایش

#### ۵- مراجع

1. C. W. Lou, C. L. Huang, Y. J. Pan, Z. I. Lin, X. M. Song, J. H. Lin Crystallization, mechanical, and electromagnetic properties of conductive polypropylene/SEBS composites. *J. Polym. Res.* 2016 May 1;23(5):84.
2. J. M. Thomassin, C. Jerome, T. Pardoan, C. Bailly, I. Huynen, C. Detrembleur, Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials. *Mater. Sci. Eng. R: Reports.* 2013 Jul 1;74(7):211-32.
3. S. T. Hsiao, C. C. Ma, H. W. Tien, W. H. Liao, Y. S. Wang, S. M. Li, Y. C. Huang, Using a non-covalent modification to prepare a high electromagnetic interference shielding performance graphene nanosheet/water-borne polyurethane composite. *Carbon.* 60(2013), 57-66.
4. M. Drubetski, A. Siegmann, M. Narkis, Electrical properties of hybrid carbon black/carbon fiber polypropylene composites. *J. Mater. Sci.* 1;42(2007):1-8.
5. M. Raei Nayini, M. Jalili, Z. Ranjbar, Printed electronics, based on carbon nanotubes and graphene nanosheets. *J. Stud. Color World*, 10(2020): 29-42. [In Persian]
6. X. Ouyang, W. Huang, E. Cabrera, J. Castro, L. J. Lee,

- Graphene-graphene oxide-graphene hybrid nanopapers with superior mechanical, gas barrier and electrical properties. *Aip Adv.* 5(2015):017135.
7. A. R. Moghaddam, Z. Ranjbar, Dispersion and dispersion stability of graphene in aqueous media for waterborne coating application, *Handbook of waterborne coatings*, Elsevier, 2020, 103-123
  8. O. Moradi, S. Taghavi, S. Sedaghat, Synthesis and characterization of nanocomposites of biodegradable polymers based on chitin, alginic, Sr, SiO<sub>2</sub> and graphene oxide nanoparticles to remove some colored contaminants, *J. Color Sci. Tech.* 16(2022), 185-195. [In Persian].
  9. R. F. Gibson, A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. *Composite structures.* 2010 Nov 1;92(12):2793-810.
  10. M. Behl, M.Y. Razaq, A. Lendlein, Multifunctional shape-memory polymers. *Advanced materials.* 22(2010):3388-410.
  11. H. Pang, L. Xu, D. X. Yan, Z.M. Li, Conductive polymer composites with segregated structures. *Prog. Polym. Sci.* 39(2014), 1908-33.
  12. M. Rahmat, P. Hubert, Carbon nanotube-polymer interactions in nanocomposites: a review. *Compos. Sci. Tech.* 72(2011), 72-84.
  13. C. K. Chiang, J. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical review letters.* 39(1977), 1098.
  14. A.R. Moghaddam, Z. Ranjbar, U. Sundararaj, A. Jannesari, M. Kamkar, A novel electrically conductive water borne epoxy nanocomposite coating based on graphene: facile method and high efficient graphene dispersion. *Prog. Org. Coat.* 136(2019), 105223.
  15. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature.* 382(1996), 54-6.
  16. Zhang G, Wen M, Wang S, Chen J, Wang J. Insights into thermal reduction of the oxidized graphite from the electro-oxidation processing of nuclear graphite matrix. *RSC advances.* 2018;8(1):567-79.
  17. B. Mazela, A. Batista, W. Grzeszkowiak, Expandable Graphite as a Fire Retardant for Cellulosic Materials-A Review. *Forests.* 11(2020), 755.
  18. O. Jankovský, P. Marvan, M. Nováček, J. Luxa, V. Mazanek, K. Klímová, D. Sedmidubský, Z. Sofer, Synthesis procedure and type of graphite oxide strongly influence resulting graphene properties. *Appl. Mater. Today.* 4(2016), 45-53.
  19. D. H. Yi, H. J. Yoo, J. W. Cho, Mechanical and photothermal shape memory properties of in-situ polymerized hyperbranched polyurethane composites with functionalized graphene. *Fibers Polym.* 16(2015), 1766-1771.
  20. K. Zhou, Y. Zhu, X. Yang, X. Jiang, C. Li, Preparation of graphene-TiO<sub>2</sub> composites with enhanced photocatalytic activity. *New J. Chem.* 35(2011), 353-359.
  21. Y. Zhang, Pan C. TiO<sub>2</sub>/graphene composite from thermal reaction of graphene oxide and its photocatalytic activity in visible light. *J. Mater. Sci.* 2011 Apr 1;46(8):2622-2626.
  22. T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, Chemical functionalization of graphene and its applications. *Prog. Mater. Sci.* 57(2012), 1061-1105.
  23. M. Ganjaee Sari, M. Rostami, S. Khamseh, Poly(amidoamine)-grafted Graphene Oxide/Epoxy Nanocomposite: Thermal/ Mechanical Characteristics and Viscoelastic Properties. *Prog Color, Colorants Coat.* 15(2022); 157-174.
  24. Y. Li, H. Zhang, H. Porwal, Z. Huang, E. Bilotti, T. Peijs, Mechanical, electrical and thermal properties of in-situ exfoliated graphene/epoxy nanocomposites. *Composites Part A.* 95(2017), 229-236.
  25. H. Kim, C. W. Macosko, Morphology and properties of polyester/exfoliated graphite nanocomposites.
  26. X. Sheng, D. Xie, W. Cai, X. Zhang, L. Zhong, H. Zhang, In situ thermal reduction of graphene nanosheets based poly (methyl methacrylate) nanocomposites with effective reinforcements. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54(2015), 649-658.
  27. T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. R. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat. Nanotechnol.* 6(2008), 327-331.
  28. S. Maiti, S. Suin, N. K. Shrivastava, B. B. Khatua, Low percolation threshold in polycarbonate/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites through melt blending with poly (butylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* 130(2013), 543-553.
  29. Y. Zare, K. Y. Rhee, Development of a model for electrical conductivity of polymer/graphene nanocomposites assuming interphase and tunneling regions in conductive networks. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56(2017), 9107-9115.

#### How to cite this article:

A. Namvar Amghani, A. Rezvani Moghaddam, M. Salami-Kalajahi, Z. Ranjbar, Role of Interphase Region on Electrical Conductivity of Epoxy-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites. *J. Color Sci. Tech.* 17, 1(2023), 77-91

**DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.1.6.5**