

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشکده علوم - گروه شیمی

رساله‌ی دکتری شیمی تجزیه

موضوع:

لایه‌نشانی پوشش نانوساختاری کربن گرماکافتی تحت شرایط مختلف فرآیند رسوبدهی شیمیایی در فاز بخار و کاربرد آن به عنوان سطح الکترودی فعال در سنجش الکتروشیمیایی برخی مواد الکتروفعال و نیز در محافظت از خوردگی

استاد راهنما:

دکتر احمد روح الهی

نگارش:

مجتبی هادی بیداخویدی

خرداد 1390



## چکیده

کربن گرماکافتی ساختار آن متشکل از بلورهای گرافیتی یا صفحات گرافنی با ابعاد تنها چند نانومتر است که به صورت یک پوشش با ضخامت معین روی سطح بستر لایه‌نشانی می‌شود. هدف از این پژوهش، بررسی قابلیت این پوشش کربنی به عنوان یک سطح فعال الکترودی برای اندازه‌گیری‌های تجزیه‌ای است. به دلیل ارتباط تنگاتنگ خواص الکتروشیمیایی با ساختار سطح الکترودهای کربنی، در آغاز تلاش شده است که تا حد امکان، ویژگی‌های ساختاری کربن گرماکافتی به‌ویژه ویژگی‌های ساختار سطح با روش‌های میکروسکوپی و اسپکتروسکوپی بررسی شود. سپس رفتار بنیادی الکتروشیمیایی الکترودهای کربن گرماکافتی در یک ارتباط منطقی با ویژگی‌های ساختار سطح این الکترودها، مطالعه شده است. در خاتمه، توانایی و قابلیت این الکترودها برای اندازه‌گیری الکتروشیمی برخی ترکیب‌های مهم الکتروفعال ارزیابی شده است. لازم به گفتن است که هم رفتار بنیادی الکتروشیمیایی الکترودهای کربن گرماکافتی و هم پاسخ تجزیه‌ای این الکترودها، با رفتار برخی الکترودهای متداول کربنی دیگر و نیز نتایج تجزیه‌ای آن‌ها، مقایسه شده است. فعالیت‌های انجام یافته در این پژوهش را می‌توان به ترتیب زیر بیان کرد.

- اجرای لایه‌نشانی پوشش‌های کربن گرماکافتی در شرایط مختلف فرآیند لایه‌نشانی و تعیین شرایط بهینه‌ی اجرای فرایند.

- مطالعه‌ی ساختار توده و ساختار سطح با روش‌های میکروسکوپی از جمله میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ نوری، و میکروسکوپ نوری با نور پلاریزه و روش‌های اسپکتروسکوپی از جمله اسپکتروسکوپی اشعه‌ی ایکس، رامان، و فروسرخ.

- بررسی رفتار بنیادی الکتروشیمیایی این پوشش‌ها و ایجاد یک ارتباط منطقی بین ساختار سطح و ویژگی‌های اساسی الکتروشیمیایی.

- ارزیابی قابلیت پوشش کربن گرماکافتی تهیه شده در شرایط بهینه‌ی فرآیند لایه‌نشانی برای اندازه‌گیری تجزیه‌ای برخی ترکیب‌های الکتروفعال مهم.

-ارزیابی امکان کاربرد این پوشش کربنی برای حفاظت سطوح در برابر خوردگی.  
نتایج این بررسی‌ها پس از ارزیابی یک پیش‌گفتار مختصر در فصل نخست، و تبیین کارهای عملی  
انجام یافته در فصل دوم، در فصل سوم این نوشتار به صورتی فشرده منعکس شده است.

1	فصل یکم: پیش‌گفتار
۲	1-1-1- ساختارهای کربنی
۲	1-1-1-1- ساختارهای کربن گرافیتی
۴	1-1-2- ساختارهای کربن چهاروجهی
۴	2-1-2- نانو ساختارهای کربنی
۴	1-2-1-1- نانوگرافن
۵	1-2-2-1- نانولوله‌ی کربنی
۶	1-2-3- فولرن
۷	1-2-4- نانوبلورهای گرافیتی
۷	3-1-3- ساختار کربن گرماکافتی
۸	1-3-1-1- مقایسه‌ی کربن گرماکافتی با گرافیت معمولی
۸	1-3-2- جایگاه ساختار کربن گرماکافتی در بین نانو ساختارهای کربنی
۹	4-1-4- شکل‌های مواد کربنی
۹	5-1-5- فرآیند تهیه‌ی کربن گرماکافتی
۹	1-5-1-1- فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی در فاز بخار
۱۰	1-5-2- لایه‌نشانی کربن گرماکافتی با روش رسوب‌دهی شیمیایی در فاز بخار
۱۱	1-5-3- واکنش‌های فرآیند لایه‌نشانی کربن گرماکافتی
۱۱	1-5-3-1- واکنش‌های همگن فاز گازی
۱۲	1-5-3-2- واکنش‌های رسوب‌دهی ناهمگن
۱۳	1-5-4- عوامل موثر بر فرآیند لایه‌نشانی کربن گرماکافتی
۱۳	1-5-4-1- نوع و طراحی رآکتور
۱۳	1-5-4-2- عوامل هیدرودینامیکی
۱۴	1-5-4-3- عوامل شیمیایی و جنس بستر
۱۴	6-1-6- ساختارهای کربن گرماکافتی
۱۸	7-1-7- روش‌های بررسی و تعیین ساختار کربن گرماکافتی
۱۸	1-7-1-1- روش‌های میکروسکوپی
۲۱	1-7-2- روش‌های طیف‌سنجی
۲۱	1-7-2-1- طیف‌سنجی اشعه ایکس
۲۲	1-7-2-2- طیف‌سنجی رامان
۲۳	1-7-2-3- طیف‌سنجی فرورسرخ

۲۴	8-1- کاربرد الکترودهای کربنی در الکتروشیمی تجزیه‌ای
۲۵	9-1- عوامل موثر بر پاسخ و فعالیت الکتروشیمیایی الکترودهای کربنی گرافیتی
۲۶	1-9-1- اندازه‌ی زبری سطح الکترودهای کربنی
۲۶	2-9-1- دانسیته‌ی مکان‌های فعال سطحی
۲۸	3-9-1- شیمی سطح الکترودهای کربنی
۳۲	10-1- معرفی برخی الکترودهای کربنی متداول
۳۲	1-10-1- الکترودهای کربن شیشه‌ای
۳۳	2-10-1- الکترودهای خمیر کربنی
۳۴	3-10-1- الکترودهای گرافیت گرماکافتی
۳۸	11-1- کاربرد نانوساختارهای کربنی در الکتروشیمی تجزیه‌ای
۴۱	12-1- کاربرد الکترودهای نانوساختاری کربن گرماکافتی در الکتروشیمی تجزیه‌ای
۴۳	13-1- کاربرد برخی پوشش‌های کربنی در حفاظت از خوردگی
۴۴	1-13-1- عوامل موثر در قابلیت پوشش کربنی در حفاظت از خوردگی
۴۴	1-1-13-1- چسبندگی پوشش به سطح بستر
۴۵	2-1-13-1- میزان زبری پوشش
۴۶	3-1-13-1- یکنواختی پوشش و عدم وجود ترک خوردگی
۴۷	4-1-13-1- وجود خلل و فرج‌ها در ساختار
۴۷	5-1-13-1- شیمی سطح پوشش
۴۸	2-13-1- کاربرد پوشش کربن گرماکافتی در محافظت از خوردگی
49	فصل دوم: کارهای عملی
۵۰	1-1-2- اجرای فرآیند لایه‌نشانی کربن گرماکافتی
۵۰	1-1-2-1- نصب سیستم رسوب‌دهی شیمیایی در فاز بخار در مقیاس آزمایشگاهی
۵۲	2-1-2- شرایط اجرای فرآیند لایه‌نشانی
۵۴	2-2- دستگاه‌ها و روش‌های انجام آزمایش‌ها
۵۴	1-2-2- آزمایش‌های الکتروشیمی
۵۶	2-2-2- طیف‌سنجی فرسوخ
۵۶	3-2-2- طیف‌سنجی رامان
۵۶	4-2-2- طیف‌سنجی اشعه‌ی ایکس
۵۷	5-2-2- میکروسکوپ الکترونی روبشی
۵۷	6-2-2- میکروسکوپ نوری
۵۸	7-2-2- آزمون چسبندگی
۵۸	8-2-2- فعال‌سازی آندی

- ۵۹-2-9-واکنش دهی سطح کربن گرماکافتی با 4,2-دی نیترو فنیل هیدرازین .....
- ۵۹-3-2-مواد شیمیایی و محلول ها .....
- 60- فصل سوم: نتیجه ها و بحث ها .....**
- ۶۱-3-1-برخی نتایج حاصل از اجرای لایه نشانی کربن گرماکافتی در شرایط فرآیندی مختلف .....
- ۶۲-1-1-3-بررسی اثر دبی گازهای فرآیندی و ترکیب آن ها .....
- ۶۵-2-1-3-بررسی اثر دمای فرآیند لایه نشانی .....
- ۶۷-3-1-3-شرایط بهینه‌ی فرآیند لایه نشانی .....
- ۶۸-2-2-3-بررسی میزان نظم و جهت گیری ریزبلورها و اندازه‌ی ریزبلورها ( $L_c$  و  $L_a$ ) .....
- ۶۹-1-2-3-ارزیابی نظم و جهت گیری ریزبلورها .....
- ۶۹-1-1-2-3-بررسی میزان نظم ساختاری با روش میکروسکوپ الکترونی روبشی .....
- ۷۱-2-1-2-3-بررسی میزان نظم ساختاری و درجه‌ی بلورینگی با روش میکروسکوپ نوری با نور پلاریزه .....
- ۷۲-2-2-3-اندازه‌ی ریزبلورهای گرافیتی .....
- ۷۲-1-2-2-3-بررسی ساختار با طیف سنجی اشعه‌ی ایکس و تعیین اندازه‌ی ریزبلورهای گرافیتی ( $L_c$ ) .....
- ۷۳-2-2-3-بررسی ساختار با روش طیف سنجی رامان و تعیین اندازه‌ی ریزبلورهای گرافیتی ( $L_a$ ) .....
- ۷۵-3-3-رفتار و ویژگی‌های الکتروشیمیایی کربن گرماکافتی .....
- ۷۵-1-3-3-پنجره‌ی پتانسیل .....
- ۷۷-2-3-3-پایداری الکتروشیمیایی .....
- ۷۹-3-3-3-جریان زمینه و ظرفیت خازنی (C) .....
- ۷۹-1-3-3-3-جریان زمینه‌ی الکترودهای کربن گرماکافتی .....
- ۸۱-2-3-3-3-مقایسه‌ی ظرفیت خازنی و جریان زمینه با الکترودهای کربنی دیگر .....
- ۸۶-4-3-3-سینتیک مبادله‌ی الکترون .....
- ۸۶-1-4-3-3-سینتیک مبادله‌ی الکترون در سطح کربن گرماکافتی 1100 .....
- ۸۸-2-4-3-3-مقایسه سینتیک مبادله‌ی الکترون الکترودهای کربن گرماکافتی 1100 با 1000 .....
- ۸۸-2-4-3-3-مقایسه‌ی سینتیک مبادله‌ی الکترون الکترودهای کربن گرماکافتی 1100 با الکترودهای کربنی دیگر .....
- ۹۲-5-3-3-بررسی تاثیر اعمال پتانسیل آندی .....
- ۹۴-6-3-3-بررسی رفتار الکتروشیمیایی با روش امپدانس .....
- ۹۷-4-3-3-کاربرد کربن گرماکافتی در الکتروشیمی تجزیه‌ای .....
- ۱۰۱-1-4-3-اندازه‌گیری آسکوربیک اسید .....
- ۱۰۲-1-1-4-3-پاسخ الکترودهای کربن گرماکافتی 1100 نسبت به آسکوربیک اسید .....
- ۱۰۴-2-1-4-3-بررسی اثر سرعت روبش .....
- ۱۰۵-3-1-4-3-اندازه‌گیری آسکوربیک اسید با روش ولتامتری چرخه‌ای .....
- ۱۰۶-4-1-4-3-اندازه‌گیری آسکوربیک اسید با روش آمپرومتری .....
- ۱۰۷-5-1-4-3-اندازه‌گیری در نمونه‌های حقیقی با روش آمپرومتری .....

- ۱۰۹..... 2-4-3-اندازه‌گیری سیستمین
- ۱۱۰..... 3-4-2-1- کاربرد الکتروود کربن گرماکافتی در اندازه‌گیری سیستمین
- ۱۱۳..... 3-4-2-2- بررسی اثر سرعت روبش
- ۱۱۳..... 3-4-2-3- بررسی اثر اسیدیته‌ی محیط (pH)
- ۱۱۵..... 3-4-2-4- اندازه‌گیری سیستمین با روش آمپرومتری
- ۱۱۶..... 3-4-3- اندازه‌گیری هیدرازین
- ۱۱۸..... 3-4-3-1- مقایسه پاسخ الکتروود کربن گرماکافتی با کربن شیشه‌ای نسبت به هیدرازین
- ۱۱۹..... 3-4-3-2- مقایسه پاسخ الکتروود کربن گرماکافتی با گرافیت گرماکافتی با سطح لبه‌ای و پایه‌ای
- ۱۲۳..... 3-4-3-3- بررسی اثر سرعت روبش
- ۱۲۳..... 3-4-3-4- بررسی اثر غلظت
- ۱۲۵..... 3-4-4-4- اندازه‌گیری آسکوربیک اسید، دوپامین، و اوریک اسید در حضور هم
- ۱۲۶..... 3-4-4-1- بررسی تاثیر فعال‌سازی آندی
- ۱۲۹..... 3-4-4-2- بررسی اثر pH
- ۱۳۱..... 3-4-4-3- انتخاب روش ولتامتری پالس تفاضلی
- ۱۳۲..... 3-4-4-4- اندازه‌گیری ترکیب‌های آسکوربیک اسید، دوپامین، و اوریک اسید در حضور هم
- ۱۳۶..... 3-4-5- اندازه‌گیری سرب
- ۱۳۷..... 3-4-5-1- مقایسه‌ی پاسخ کربن گرماکافتی با الکتروودهای کربنی دیگر
- ۱۴۰..... 3-4-5-2- بررسی تاثیر پتانسیل رسوب‌دهی
- ۱۴۱..... 3-4-5-3- بررسی تاثیر مدت زمان رسوب‌دهی فلز سرب
- ۱۴۲..... 3-4-5-4- بررسی اثر غلظت
- ۱۴۴..... 3-5-5- حفاظت از خوردگی تیتانیوم
- ۱۴۴..... 3-5-1- ارزیابی چسبندگی پوشش به سطح تیتانیوم
- ۱۴۵..... 3-5-2- ارزیابی میزان نظم ساختاری
- ۱۴۶..... 3-5-3- انجام آزمایش پلاریزاسیون

## 147..... فصل چهارم: نتیجه‌گیری پایانی

مقالات ارایه شده در سمینارها و مقالات چاپ شده یا در دست تهیه‌ی مستخرج از مقطع

150..... دکتری

152..... مراجع



## فهرست شکل‌ها

- شکل 1-1-1- یک صفحه گرافیتی هگزاگونالی (گرافن).....
- شکل 1-2-1- یک ریزبلور گرافیتی شامل چند صفحه گرافن.....
- شکل 1-3-1- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از گرافیت معمولی.....
- شکل 1-4-1- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح یک پوشش کربن شبه الماس [1].....
- شکل 1-5-1- تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از چند نانوگرافن منفرد [6].....
- شکل 1-6-1- نحوه فرضی شکل گیری فولرن (سمت چپ)، نانولوله کربنی (تصویر میانی)، و نانوبلور گرافیتی (سمت راست) از صفحه های گرافنی.....
- شکل 1-7-1- تصویر فرضی از ساختار فولرن با 60 کربن (سمت چپ) و فولرن پودری شکل (سمت راست).....
- شکل 1-8-1- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از ساختار یک نوع کربن گرماکافتی. برخی نانوبلورهای گرافیتی در تصویر مشخص شده اند [11].....
- شکل 1-9-1- شکل فرضی از یک نوع راکتور رسوب‌دهی شیمیایی در فاز بخار.....
- شکل 1-10-1- تصویر فرضی از واکنش‌های فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی در فاز بخار برای کربن گرماکافتی.  $K_1$  تا  $K_3$  ثابت های سرعت برخی واکنش های فاز همگن، و  $K_4$  تا  $K_6$  ثابت های سرعت برخی واکنش های رسوب دهی را نمایش می دهند [13].....
- شکل 1-11-1- نمایش فرضی از ساختارهای متنوع کربن گرماکافتی (دما-پایین). از سمت راست به چپ به تدریج نظم ساختاری کاهش پیدا میکند [21].....
- شکل 1-12-1- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری از ساختارهای کربن گرماکافتی از نمای جانبی، همگی این ساختارها در شرایط یکسانی از فرآیند لایه نشانی تهیه شده اند و تنها تفاوت در زمان ماند گازهای فرآیندی بوده است. زمان های ماند در گوشه بالای سمت راست هر تصویر آورده شده است [22].....
- شکل 1-13-1- نتایج بررسی تاثیر عامل دمای فرآیند بر ساختار کربن گرماکافتی. شرایط فرآیند لایه نشانی برای نمونه ها یکسان اختیار شده و تنها عامل دما متفاوت بوده است [18].....
- شکل 1-14-1- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح بستر سرامیکی قبل از پوشش دهی با کربن گرماکافتی (سمت چپ) و پس از پوشش دهی (سمت راست) [23].....
- شکل 1-15-1- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمای جانبی و مقطع شکست چند ساختار کربن گرماکافتی که در شرایط متفاوتی از فرآیند لایه نشانی شده اند. تصویر الف ساختار ایزوتروپیک، تصویر د یک ساختار با درجه نظم بالا (آنیزوتروپیک)، و تصویرهای ب و ج حالت های میانی را نمایش می دهند [24].....
- شکل 1-16-1- تصویر های میکروسکوپ نوری با نور پلاریزه از نمای جانبی و مقطع صیقل خورده یک نوع کربن گرماکافتی با ساختار ایزوتروپیک (الف) و کربن گرماکافتی با ساختار آنیزوتروپیک (ب).....
- شکل 1-17-1- تصویر فرضی از یک ریزبلور گرافیتی از نمای جانبی.  $L_A$  (متوسط اندازه صفحه های گرافنی) و  $L_C$  (متوسط اندازه ارتفاع صفحه های گرافنی در ریزبلورهای گرافیتی) در شکل مشخص شده اند.....
- شکل 1-18-1- ارتباط خطی معکوس  $L_A$  با نسبت شدت پیک  $1360 \text{ CM}^{-1}$  به  $1582 \text{ CM}^{-1}$  در طیف رامان که برای تعدادی از ساختارهای کربنی گرافیتی با اندازه  $L_A$  متفاوت بدست آمده است [33].....
- شکل 1-19-1- تصویر فرضی یک ریزبلور گرافیتی. مکان های پایه ای، پلهای، و لبه ای در شکل مشخص است [43].....
- شکل 1-20-1- تصویر فرضی از انواع گروه های عاملی اکسیژن دار که با اتم های کربن در مناطق لبه ای پیوند داده اند [45].....
- شکل 1-21-1- ولتاموگرام های چرخه ای الکتروکود کربن شیشه ای در محلول بافر فسفات قیل (ب) و پس از فعال سازی الکتروکود (ج) برای 1 میلی مولار هیدرازین و الکترولیت حامل به تنهایی (الف). سرعت روبش 25 میلی ولت بر ثانیه و PH محلول 7/5 است [51].....
- شکل 1-22-1- تصویرهای میکروسکوپی نیروی اتمی از سطح پایه ای یک نوع الکتروکود گرافیت گرماکافتی با نظم بسیار بالا قیل (الف) و پس از اعمال 2000 بار چرخه های روبش پتانسیل در محدوده 0/6 تا 0/8 ولت (ب) و 0/8 تا 1/0 ولت (نسبت به الکتروکود استاندارد هیدروژن) با سرعت روبش 10 میلی ولت بر ثانیه و در محلول 0/5 مولار سولفوریک اسید. تصویرهای نیمرخ از سطح از راستایی که در تصاویر اصلی مشخص است برای هر الکتروکود آورده شده است [58].....
- شکل 1-23-1- ساختار فرضی کربن شیشه ای [1].....
- شکل 1-24-1- تصویرهای فرضی از نمای جانبی گرافیت معمولی (تصویر راست) و گرافیت گرماکافتی (تصویر چپ) که نظم و جهت گیری ریزبلورها را در هر ساختار نمایش می دهد.....
- شکل 1-25-1- نمایش نحوه تهیه الکترودهای گرافیت گرماکافتی از یک قطعه گرافیت گرماکافتی.....
- شکل 1-26-1- ولتاموگرام های چرخه ای الکترودهای گرافیت گرماکافتی با سطح پایه ای و لبه ای برای محلول 1 میلی مولار  $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$  با سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه [44].....
- شکل 1-27-1- تصویر فرضی از نمای سطح گرافیت گرماکافتی با سطح پایه ای [43].....
- شکل 1-28-1- ولتاموگرام چرخه ای الکترودهای گرافیت گرماکافتی با سطح لبه ای و کربن شیشه‌ای برای محلول 1 میلی مولار آسکوربیک اسید در بافر فسفات با PH در حدود 7 و سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه [61].....
- شکل 1-29-1- ولتاموگرام های چرخه ای الکترودهای گرافیت پیرولیتیکی قیل (الف) و پس از نشاندن پوشش نازک از فولرن (ب) و نانولوله کربنی (ج) و الکتروکود گرافیت گرماکافتی با سطح لبه ای (د) برای 1 میلی مولار  $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$  و سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه [65].....

- شکل 1-30-ولتاموگرام های چرخه ای برای الکترودهای کربن شیشه ای پس از نشانیدن پوشش نانوگرافن (الف) و الکترودهای کربن شیشه ای بدون پوشش (ب) برای آسکوربیک اسید (AA) 1 میلی مولار، دوپامین (DA) 0/1 میلی مولار، و اوریک اسید (UA) 0/1 میلی مولار به تنهایی و محلول مشتمل بر هر سه این مواد در بافر فسفات با PH برابر 7 [68].
- شکل 1-31-منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای آلیاژ نیکل در محلول هانک قبل (الف) و پس از پوشش دهی آلیاژ با فیلم کربنی (ب) [72].
- شکل 1-32-تصویرهای مقایسه ای برای تعیین میزان چسبندگی پوشش به سطح بستر [74].
- شکل 1-33-منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای استیل قبل (الف) و پس از لایه نشانی با پوشش کربنی در محلول 3/5% سدیم کلراید (ب) [77].
- شکل 1-34-تصویرهای میکروسکوپ نوری از سطح استیل قبل (الف و ب) و پس از پوشش دهی با پوشش کربن (ج و د) و قبل (الف و ج) و پس از انجام آزمایش خوردگی (ج و د) در شکل 33-1 [77].
- شکل 2-1-تصویر فرضی از نحوه ی ارتباط بخش های مختلف سیستم لایه نشانی پوشش کربن گرماکافتی در مقیاس آزمایشگاهی.
- شکل 2-2-تصویر فرضی از رآکتور کوارتز و اجزای مختلف آن که در کوره ی لوله ای قرار گرفته است.
- شکل 2-3-(شکل بالا) تصویری از کوره لوله ای مورد استفاده برای لایه نشانی پوشش کربن گرماکافتی در این پژوهش. (شکل پایین) تصویری از کوره همراه با رآکتور کوارتز واقع در مرکز آن و تله آب در خروجی.
- شکل 2-4-نمایش فرضی مراحل مختلف آماده سازی و آب بندی الکترودهای پوشش کربن گرماکافتی.
- شکل 2-5-نحوه آماده سازی نمونه برای تهیه تصویرهای از نمای جانبی و از مقطع شکست پوشش کربن گرماکافتی. در شکل جهت مشاهده نمونه زیر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص شده است.
- شکل 2-6-نمایش آماده سازی نمونه برای تهیه تصویرهای میکروسکوپ نوری با نور پلاریزه از نمای جانبی و از مقطع صیقل خورده.
- شکل 3-1-تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح کربن گرماکافتی تهیه شده در دمای 1100 و نسبت گاز متان به گاز آرگون 30 به 70 درصد برای مدت زمان 3 ساعت و دبی گازهای فرایندی به ترتیب از تصویر نخست تا تصویر چهارم 15، 75، 100، 150 و 50 سانتی متر مکعب بر دقیقه. تصویر پایینی نمای از جانب را برای تصویر چهارم نمایش میدهد.
- شکل 3-2-تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح الکترودهای کربن گرماکافتی تهیه شده در دبی گازهای فرایندی 100 سانتیمتر مکعب بر دقیقه و نسبت گاز متان به گاز آرگون 30 به 70 درصد و دمای به ترتیب از تصویر نخست تا تصویر آخر 950، 1000، 1050، 1100، و 1150 درجه سلسیوس.
- شکل 3-3-تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح گرافیت بستر قبل از لایه نشانی (تصویر چپ)، پس از لایه نشانی در دمای 1100 (تصویر میانی)، و لایه نشانی در دمای 1000 درجه سلسیوس (تصویر راست). شرایط فرآیند مشابه با شکل قبلی است.
- شکل 3-4-تصویرهای از نمای جانبی و از مقطع شکست پوششهای کربن گرماکافتی. شرایط فرآیند لایه نشانی مطابق با شکل قبلی است. تصویرها مربوط است به لایه نشانی در دمای 1000 (تصویر بالایی)، 1050 (تصویر میانی)، و 1100 (تصویر پایینی) درجه سلسیوس.
- شکل 3-5-تصویرهای میکروسکوپ نوری با نور پلاریزه از نمای جانبی و صیقل خورده پوشش های کربن گرماکافتی لایه نشانی شده در دمای 1000 (تصویر بالا سمت چپ)، 1050 (تصویر بالا سمت راست)، و 1100 (تصویر پایینی). سایر شرایط فرآیند مشابه با شکل 2-3 است.
- شکل 3-6-طیف اشعه ایکس از کربن گرماکافتی 1100. منحنی تیره رنگ طیف اصلی و منحنی کم رنگ تر، طیف را پس از برازش منحنی نشان میدهد.
- شکل 3-7-طیف های رامان از سطح کربن گرماکافتی تهیه شده در دمای 1100 (الف)، 1050 (ب)، و 1000 (ج) درجه سلسیوس. سایر شرایط فرآیند مطابق با شکل 2-3 است.
- شکل 3-8-ولتاموگرامهای چرخه ای در محلول 0/1 مولار KCL پس از حذف اکسیژن محلول با عبور 300 ثانیه گاز نیتروژن برای گرافیت معمولی، الکترودهای کربن گرماکافتی 1000 (الف)، 1050 (ب)، 1100 (ج)، و 1150 (د). سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه است. به منظور مقایسه پنجره های پتانسیل، ولتاموگرامها با فواصل اختیاری روی هم نمایش داده شده اند.
- شکل 3-9-ولتاموگرام های چرخه ای در محلول 0/1 مولار بافر فسفات با PH 7 برای الکترودهای کربن گرماکافتی 1150 (الف)، 1100 (ب)، 1050 (ج)، و 1000 (د) با سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه قبل (منحنیهای خط تیره) و پس از (منحنیهای خط چین) اعمال 100 چرخه پتانسیل بین پتانسیل 0/2- و 0/9 ولت با همان سرعت روبش.
- شکل 3-10-ولتاموگرامهای چرخه ای برای گرافیت بستر قبل از لایه نشانی و پس از لایه نشانی (کربن گرماکافتی 1100) با سرعت روبش 50 میلی ولت بر ثانیه در محلول 0/1 مولار KCL. (ولتاموگرام ها مربوط به چرخه سوم است).
- شکل 3-11-ولتاموگرامهای چرخه ای در محلول 0/1 مولار KCL با سرعت روبش 50 میلی ولت بر ثانیه برای الکترودهای کربن گرماکافتی 1000 (الف) و 1100 (ب). (ولتاموگرام ها مربوط به چرخه سوم است).
- شکل 3-12-ولتاموگرام چرخه ای برای الکترودهای کربن گرماکافتی 1000 (الف) و 1100 (ب) با سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه در محلول 0/1 مولار KCL.
- شکل 3-13-ولتاموگرامهای چرخه ای برای الکترودهای کربن شیشه ای (الف)، گرافیت گرماکافتی با سطح لبه ای (ب)، و کربن گرماکافتی 1100 (ج) در محلول 0/1 مولار بافر فسفات با PH برابر با 7 و سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه [70].
- شکل 3-14-ولتاموگرامهای چرخه ای برای کربن گرماکافتی 1100 (الف) و گرافیت گرماکافتی با سطح پایه ای (ب) در سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه در محلول 0/1 مولار بافر فسفات با PH 7.
- شکل 3-15-ولتاموگرامهای چرخه ای برای الکترودهای کربن گرماکافتی در محلول 1 میلی مولار  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-/4-}$  در 0/1 مولار KCL با سرعتهای روبش 200، 400، 700، 1000، 1500، و 2000 میلی ولت بر ثانیه.

- شکل 3-16- جریانهای آندی و کاتدی ولتاموگرامهای چرخه ای نسبت به جذر سرعت روبش برای الکتروکربن گرماکافتی 1100 در یک محلول 1 میلی مولار  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  در 0/1 KCL مولار. 87
- شکل 3-17- ولتاموگرامهای چرخه ای برای الکتروکربن گرماکافتی 1100 (خط تیره) و 1000 (نقطه چین) با سرعت روبش 200 میلی ولت بر ثانیه در محلول 1 میلی مولار  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  در 0/1 مولار KCL. 88
- شکل 3-18- نمودار تغییرات  $\Delta E_p$  نسبت به سرعت روبش برای الکتروکربن گرماکافتی 1100 (خط تیره) و 1000 (خط چین) در محلول 1 میلی مولار  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  در 0/1 مولار KCL (هر مقدار مربوط به میانگین اندازه گیری با 4 الکتروکربن). 89
- شکل 3-19- تصویرهای فرضی از نمای از جانبی کربن گرماکافتی با نظم بالا (سمت راست) و نظم پایین (سمت چپ). در این تصویرها مکانهای فعال لبه ای روی سطح با علامت پیکان برای هر ساختار به طور فرضی مشخص شده است. 89
- شکل 3-20- ولتاموگرامهای چرخه ای برای الکتروکربن گرماکافتی با سطح لبه ای (الف)، کربن گرماکافتی 1100 (ب)، و الکتروکربن گرماکافتی با سطح پایه ای (ج) در محلول 1 میلی مولار  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  در 0/1 مولار KCL با سرعت روبش 200 میلی ولت بر ثانیه. 93
- شکل 3-21- ولتاموگرام های چرخه ای برای الکتروکربن گرماکافتی 1100 (الف) و 1000 (ب) قبل و پس از اعمال پتانسیل های آندی 1/3، 1/5، 1/7، 1/9، و 1/2 ولت (نسبت به الکتروکربن AG/AGCL) در محلول 0/1 مولار KCL با سرعت روبش 200 میلی ولت بر ثانیه. برای الکتروکربن 1000، با افزایش پتانسیل آندی به تدریج جریان زمینه افزایش یافته است. 96
- شکل 3-22- نمودار اندازه جریان زمینه در پتانسیل دلخواه 0/5 ولت مربوط به ولتاموگرام های شکل قبلی برای الکتروکربن گرماکافتی 1100 (الف) و 1000 (ب) نسبت به پتانسیل فعال سازی آندی. برای مشاهده بهتر تغییرات کوچک برای منحنی الف، این منحنی در شکل الحاقی نمایش داده شده است. 97
- شکل 3-23- نمودارهای امیدانس برای کربن گرماکافتی 1100 که برای تعداد 5 الکتروکربن تکرار شده است (نمودارهای با نقاط توخالی) و کربن گرماکافتی 1000 که برای تعداد 5 الکتروکربن تکرار شده است (نمودارهای با نقاط توپر). 98
- شکل 3-24- نمودار مقاومت انتقال بار (محور عمودی سمت چپ) و ظرفیت خازنی (محور عمودی سمت راست) برای الکتروکربن گرماکافتی 1100 (منحنی خط تیره) و کربن گرماکافتی 1000 (منحنی خط چین) نسبت به پتانسیلهای فعال سازی آندی. 100
- شکل 3-25- ولتاموگرامهای چرخه ای آسکوربیک اسید 1 میلی مولار در 0/1 مولار بافر فسفات PH برابر با 7 و با سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه بر سطح الکتروکربن گرماکافتی 1100، کربن شیشه ای (شکل الحاقی الف)، و گرافیت گرماکافتی (شکل الحاقی ب) با سطح پایه ای (خط چین) و لبه ای (خط تیره). 103
- شکل 3-26- ولتاموگرامهای چرخه ای کربن گرماکافتی 1100 برای غلظتهای مختلف آسکوربیک اسید 0، 0/01، 0/03، 0/05، 0/07، 0/1، و برای شکل الحاقی الف، 0/1، 0/19، 0/38، 0/66، 0/93، و برای شکل الحاقی ب، 1/85، 3/68، 5/47، 7/25، 8/99، 11/57، 14/91، 18/97، 23/65 میلی مولار. 105
- شکل 3-27- (بالایی) امپروگرامها پس از افزودن متوالی 100 میکرولیتر از 0/25، 2/5 (شکل الحاقی سمت چپ)، و 25 (شکل الحاقی سمت راست) میلی مولار آسکوربیک اسید به 25 میلی لیتر محلول الکتروکربن (بافر فسفات 0/1 مولار PH برابر با 7). (پایینی) منحنی جریان نسبت به غلظت برای کل محدوده غلظتی و برای محدوده غلظتی کوچکتر (شکل الحاقی). 107
- شکل 3-28- امپروگرامها پس از افزودن 5 میلی لیتر آب پرتقال به 20 میلی لیتر محلول الکتروکربن و سپس 5 مرحله افزایش استاندارد 100 میکرولیتری از آسکوربیک اسید 25 میلی مولار (منحنی الف)، منحنی ب تکرار اندازه گیری را برای نمونه آب پرتقال که به آن مقدار مشخصی آسکوربیک اسید افزوده شده نشان میدهد. منحنی ج امپروگرام را پس از افزودن متوالی 100 میکرولیتر از آسکوربیک اسید 25 میلی مولار به محلول الکتروکربن (مشابه با شکل قبلی) نشان میدهد. نمودارهای جریان نسبت به غلظت آسکوربیک اسید برای هر یک از امپروگرامها در شکل الحاقی آورده شده است. 109
- شکل 3-29- منحنیهای ولتامتری چرخه ای برای الکتروکربن گرماکافتی 950 (الف)، 1000 (ب)، 1050 (ج)، 1100 (د)، 1150 (ه)، و الکتروکربن کربن شیشه ای (و)، گرافیت پیرولیتیکی با سطح لبه ای (ز) و پایه ای (ح) در محلول 120 میکرومولار سیستین در 0/1 مولار بافر فسفات PH برابر با 7 و با سرعت روبش 50 میلی ولت بر ثانیه به همراه ولتاموگرامهای جریان زمینه. 111
- شکل 3-30- نمودار پتانسیل در نصف ارتفاع قله اکسایش سیستین نسبت به PH برای منحنیهای ولتاموگرام چرخه ای در سطح الکتروکربن گرماکافتی 1100، برای سیستین 1 میلی مولار در 0/1 مولار بافر فسفات. شکل الحاقی نمودار جریان قله اکسایش را نسبت به PH نشان میدهد. 114
- شکل 3-31- امپروگرام های الکتروکربن گرماکافتی 1100 در محلول الکتروکربن 0/1 مولار بافر فسفات PH برابر با 7، پس از 10 افزایش استاندارد متوالی 1 میکرومولار سیستین (همینطور شکل الحاقی الف) و 9 افزایش استاندارد متوالی 10 میکرومولار سیستین. منحنی جریان نسبت به غلظت در شکل الحاقی ب آورده شده است. 116
- شکل 3-32- ولتاموگرام های چرخه ای در محلول 1 میلی مولار هیدرازین در 0/1 مولار بافر فسفات PH برابر با 7 و با سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه برای الکتروکربن گرماکافتی 1100 (منحنی خط تیره) و الکتروکربن شیشه ای (منحنی خط چین). به منظور مقایسه محور عمودی، دانسیته جریان را نشان میدهد. 118
- شکل 3-33- ولتاموگرامهای چرخه ای برای الکتروکربن گرماکافتی 1100 (منحنی خط تیره)، الکتروکربن گرماکافتی با سطح لبه ای (منحنی نقطه چین)، و گرافیت پیرولیتیکی با سطح پایه ای (منحنی خط چین). سایر شرایط مشابه با شکل قبل است. 119
- شکل 3-34- ولتاموگرام های چرخه ای برای الکتروکربن گرماکافتی (منحنیهای خط تیره) 1100 قبل (الف) و پس (ب) از فعالسازی آندی و الکتروکربن گرافیت پیرولیتیکی (منحنیهای خط چین) با سطح لبه ای قبل (الف) و پس (ب) از فعالسازی آندی و کربن گرماکافتی 1100 پس از واکنش دهی با ۲.۴-دی نیتروفنیل هیدرازین (منحنی خط نقطه). سایر شرایط مشابه با شکل 3-32. 120
- شکل 3-35- نمایش فرضی واکنش ۲.۴-دی نیتروفنیل هیدرازین با گروه کربونیل. 121
- شکل 3-36- طیف فروسرخ از کربن گرماکافتی 1100. 122

شکل 3-37- ولتاموگرامهای چرخه ای الکتروکربن گرماکافتی 1100 برای غلظتهای مختلف هیدرازین در محلول الکترولیت 0/1 مولار بافر فسفات PH برابر با 7 با سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه برای غلظتهای 0.5، 10، 30، 70، 100، 280، 470، 650، 930. و برای شکل الحاقی (الف) 1670، 2490، 3310، 4120، 4930، 6540، 7330، و 8120 میکرو مولار هیدرازین. شکل الحاقی (ب) منحنی جریان را نسبت به غلظت نشان میدهد. ....124

شکل 3-38- ولتاموگرامهای روبش خطی کربن گرماکافتی 1100 در 0/1 مولار بافر فسفات PH برابر با 7 و سرعت روبش 50 میلی ولت بر ثانیه به ترتیب از پایین به بالا مربوط به قبل و پس از فعالسازی آندی در پتانسیل های 1/3، 1/5، 1/7، 1/9 ولت (نسبت به الکتروکد AG/AGCL). شکل الحاقی اختلاف پتانسیل قله اکسایش آسکوربیک اسید (AA) با دوپامین (DA) (منحنی خط تیره) و دوپامین با اوریک اسید (UA) (منحنی خط چین) را نسبت به پتانسیل فعالسازی آندی نمایش میدهد. ....128

شکل 3-39- (شکل الف) ولتاموگرامهای روبش خطی در محلولهای 0/1 مولار بافر فسفات با PHهای مختلف (از 2 تا 10) و با سرعت روبش 50 میلی ولت بر ثانیه برای الکتروکربن گرماکافتی پس از فعالسازی آندی در 1/7 ولت. (شکل ب) نمودار جریان قله اکسایش نسبت به PH برای آسکوربیک اسید (AA) (منحنی خط چین)، دوپامین (DA) (منحنی نقطه چین)، و اوریک اسید (UA) (منحنی خط تیره). (شکل ج) نمودار اختلاف پتانسیل قله اکسایش بین آسکوربیک اسید با دوپامین (AA-DA) (منحنی خط چین) و دوپامین با اوریک اسید (DA-UA) (منحنی خط تیره) نسبت به PH. 130

شکل 3-40- ولتاموگرامهای روبش خطی (خط چین) با سرعت روبش 50 میلی ولت بر ثانیه و ولتاموگرام پالس تفاضلی (خط تیره) (با پارامترهای بهینه مورد اشاره در متن) برای الکتروکربن گرماکافتی پس از فعالسازی آندی (در شرایط بهینه) در محلول 0/1 مولار بافر فسفات PH برابر با 4. ....131

شکل 3-41- ولتاموگرامهای پالس تفاضلی (با پارامترهای بهینه مورد اشاره در متن) الکتروکربن گرماکافتی 1100 پس از فعالسازی آندی (در شرایط بهینه) (الف) در حضور غلظتهای ثابت دوپامین و اوریک اسید و غلظتهای مختلف آسکوربیک اسید از 10 تا 570 میکرومولار (ب) غلظتهای ثابت آسکوربیک اسید و اوریک اسید و غلظتهای مختلف دوپامین از 0/1 تا 9/8 میکرومولار (ج) غلظتهای ثابت آسکوربیک اسید و دوپامین و غلظتهای مختلف اوریک اسید از 0/1 تا 9/8 میکرومولار در محلول الکترولیت 0/1 مولار بافر فسفات PH برابر با 4. منحنیهای جریان بر حسب غلظت در شکلهای الحاقی آورده شده است. ....133

شکل 3-42- منحنیهای برهنه سازی آندی ولتامتری پالس تفاضلی در محلول 1 میکرومولار سرب در 0/1 مولار KCL (PH برابر با 1) برای الکتروکربن شیشه ای (الف)، گرافیت پیرولیتیکی با سطح لبه ای (ب)، کربن گرماکافتی 1100 (ج)، و گرافیت پیرولیتیکی با سطح پایه ای (د). پتانسیل رسوب دهی الکتروشیمیایی 1/3- ولت و زمان رسوب دهی 180 ثانیه. محلول با عبور گاز نیتروژن اکسیژن زدایی شده است. ....138

شکل 3-43- ولتاموگرام های برهنه سازی آندی پالس تفاضلی در محلول 0/5 میکرومولار سرب در 0/1 مولار KCL (PH برابر با 1) برای الکتروکربن گرماکافتی 1100 با پتانسیلهای رسوب دهی الکتروشیمیایی 0/9- (الف)، 1/0- (ب)، 1/1- (ج)، 1/2- (د)، 1/3- (ه)، 1/4- (و)، و 1/5- (ز) و زمان رسوب دهی 180 ثانیه. شکل الحاقی (الف) نمودار جریان نسبت به پتانسیل رسوب دهی را نمایش میدهد. شکل الحاقی (ب) منحنی ولتاموگرام چرخه ای در محلول الکترولیت با سرعت روبش 50 میلی ولت بر ثانیه در محدوده کاتدی را نمایش میدهد. ....140

شکل 3-44- منحنیهای برهنه سازی آندی پالس تفاضلی در محلول 0/5 میکرومولار سرب در 0/1 مولار KCL (PH برابر با 1) برای زمانهای مختلف رسوب دهی الکتروشیمیایی از 30 تا 300 ثانیه و پتانسیل رسوب دهی 1/3- ولت. شکل الحاقی نمودار جریان را بر حسب زمان رسوب دهی نمایش میدهد. محلول با عبور گاز نیتروژن اکسیژن زدایی شده است. ....141

شکل 3-45- منحنیهای ولتاموگرام برهنه سازی آندی پالس تفاضلی در محلول با غلظتهای مختلف سرب از 0/03 تا 0/8 میکرومولار در 0/1 مولار KCL (PH برابر با 1) پتانسیل رسوب دهی الکتروشیمیایی 1/3- ولت و زمان رسوب دهی 180 ثانیه برای الکتروکربن گرماکافتی 1100. شکل الحاقی منحنی جریان بر حسب غلظت را نمایش میدهد. ....142

شکل 3-46- تصویر میکروسکوپ نوری از منطقه دندانده گذاری شده پوشش کربن گرماکافتی روی بستر تیتانیوم. ....144

شکل 3-47- منحنی پلاریزاسیون برای تیتانیوم قبل (الف) و پس از پوشش دهی با کربن گرماکافتی در محلول 98/0% سدیم کلراید پس از اکسیژن زدایی با عبور گاز نیتروژن. سرعت روبش 20 میلی ولت بر دقیقه. ....146

## فهرست جدول‌ها

- جدول 3-1-مقایسه ظرفیت خازنی الکتروود کربن گرماکافتی با مقدار گزارش شده از برخی الکتروودهای کربنی دیگر در منابع مختلف. .... 83
- جدول 3-2-برخی داده‌های مربوط به ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود کربن گرماکافتی 1100 در محلول 1 میلی مولار  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  در 0/1 مولار KCL با سرعتهای روبش مختلف. .... 92
- جدول 3-3-برخی داده‌های مربوط به ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود کربن گرماکافتی 1000 در محلول 1 میلی مولار  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  در 0/1 مولار KCL با سرعتهای روبش مختلف. .... 92
- جدول 3-4-پتانسیل قله اکسایش آسکوربیک اسید در سطح الکتروودهای کربنی مختلف. .... 104
- جدول 3-5-برخی پارامترهای ولتاموگرامهای چرخه‌ای آسکوربیک اسید برای الکتروودهای کربنی مختلف با سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه. .... 104
- جدول 3-6-برخی پارامترهای ولتاموگرامهای چرخه‌ای اکسایش سیستین برای الکتروودهای کربنی مختلف. با سرعت روبش 50 میلی ولت بر ثانیه. .... 112
- جدول 3-7-مقایسه برخی پارامترهای تجزیه‌ای اندازه‌گیری سیستین با روش آمپرومتری با الکتروود کربن گرماکافتی 1100 و الکتروودهای دیگر. .... 117
- جدول 3-8-مقایسه برخی پارامترهای تجزیه‌ای اندازه‌گیری هیدرازین با روش ولتامتری چرخه‌ای با الکتروود کربن گرماکافتی 1100 و الکتروودهای دیگر. .... 125
- جدول 3-9-مقایسه برخی پارامترهای تجزیه‌ای اندازه‌گیری همزمان آسکوربیک اسید، دوپامین، و اوریک اسید با روش ولتامتری پالس تفاضلی بر سطح الکتروود کربن گرماکافتی 1100 و الکتروودهای دیگر. .... 134
- جدول 3-10-مقایسه جدایی پتانسیل قله اکسایش آسکوربیک اسید با دوپامین و دوپامین با اوریک اسید با روش ولتامتری پالس تفاضلی در سطح الکتروود کربن گرماکافتی 1100 و الکتروودهای دیگر. .... 135
- جدول 3-11-برخی پارامترهای مربوط به ولتاموگرامهای برهنه‌سازی آندی پالس تفاضلی برای الکتروودهای کربنی مختلف. .... 138
- جدول 3-12-مقایسه برخی پارامترهای تجزیه‌ای اندازه‌گیری سرب با روش ولتامتری برهنه‌سازی آندی با الکتروود کربن گرماکافتی و الکتروودهای دیگر. .... 143

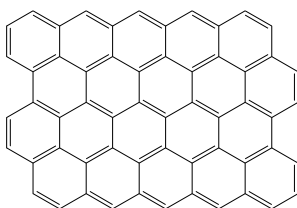
## فصل یکم: پیش‌گفتار

## 1-1-1- ساختارهای کربنی

کربن عنصری است که توانایی برقراری پیوند با اتم‌های هم‌نوع را به شکلی تکراری داراست. این ویژگی سبب شکل‌گیری طیف گسترده‌ای از ساختارهای کربنی شده است. شاید بتوان ساختارهای کربنی را با توجه به هیبریداسیون اتم‌های کربن تشکیل دهنده‌ی آن‌ها به دو دسته کلی ساختارهای متشکل از کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  و ساختارهای متشکل از کربن با هیبریداسیون  $sp^3$  تقسیم کرد [1].

### 1-1-1-1- ساختارهای کربن گرافیتی

در ساختارهای کربن گرافیتی یا کربن  $sp^2$ ، کوچکترین واحد ساختاری یا به عبارت بهتر مولکول‌های تشکیل دهنده‌ی این ساختارها، صفحات گرافیتی هگزاگونالی<sup>1</sup> هستند [1]. شکل 1-1 یک صفحه‌ی گرافیتی هگزاگونالی را نمایش می‌دهد که در واقع یک هیدروکربن آروماتیکی چند حلقه‌ای<sup>2</sup> متشکل از اتم‌های کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  است. این صفحات گرافیتی، گرافن<sup>3</sup> نیز نامیده می‌شوند [2].



شکل 1-1-1- یک صفحه گرافیتی هگزاگونالی (گرافن).

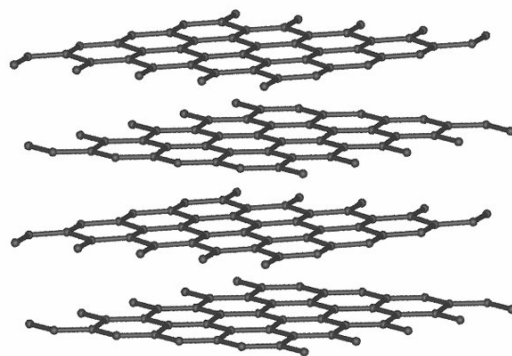
اگر تعدادی صفحات گرافنی با نیروهای جاذبه از نوع واندروالس و به موازات روی هم قرار گیرند یک ریزبلور گرافیتی<sup>4</sup> شکل می‌گیرد. شکل 1-2 چگونگی شکل‌گیری یک ریزبلور گرافیتی را از چند صفحه‌ی گرافنی نمایش می‌دهد.

<sup>1</sup> hexagonal graphitic layers

<sup>2</sup> polycyclic aromatic hydrocarbon

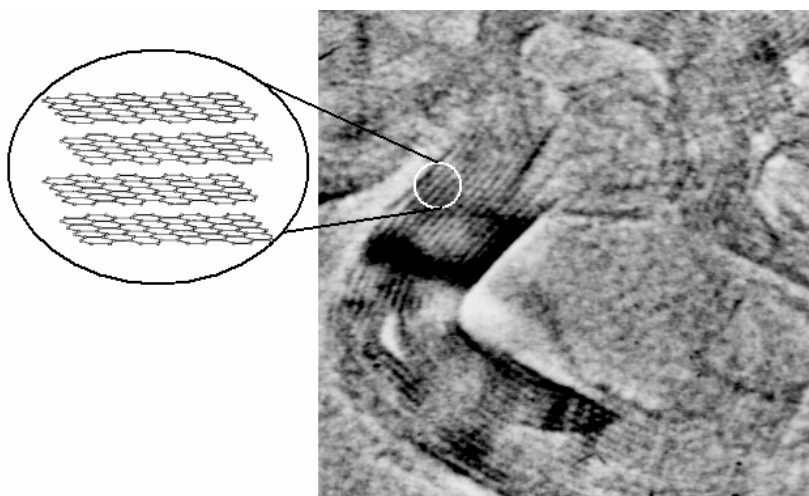
<sup>3</sup> graphene

<sup>4</sup> graphitic microcrystalline



شکل 1-2- یک ریزبلور گرافیتی شامل چند صفحه گرافن.

لازم به گفتن است که ساختارهای کربن گرافیتی از توده شدن تعداد بیشماری از این ریزبلورها شکل می‌گیرند [1]. به عنوان مثال، شکل 1-3 تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>5</sup> از ساختار یک نوع گرافیت معمولی را نمایش می‌دهد. همان‌طور که از تصویر مشخص است ساختار گرافیت معمولی شامل توده‌ی تعداد بیشماری ریزبلورهای گرافیتی است. صفحات گرافیتی هگزاگونالی در این تصویر به صورت خطوط یا تیغه‌هایی تاریک دیده می‌شود که به موازات روی هم قرار گرفته ریزبلورهای گرافیتی را شکل داده‌اند.



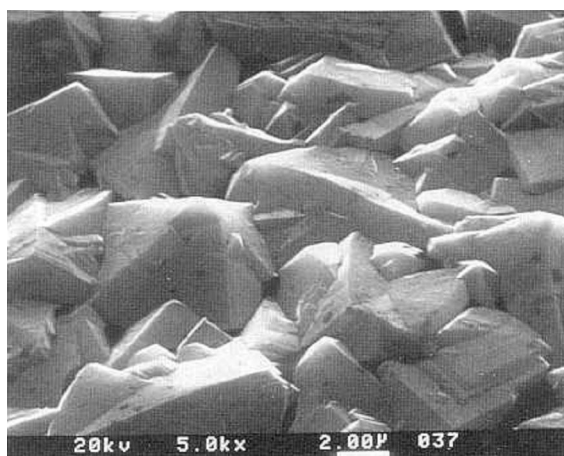
شکل 1-3- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از گرافیت معمولی.

<sup>5</sup> transmission electron microscope



## 2-1-1- ساختارهای کربن چهاروجهی

الماس مثالی آشنا از ساختار کربن چهاروجهی یا کربن با هیبریداسیون  $sp^3$  است. لایه نازک-های کربنی شبه الماس<sup>6</sup> شامل توده‌ی تعداد بیشماری ریزبلورهای الماس با ابعادی در حدود چند نانومتر تا چند میکرومتر نیز در دسته‌ی ساختارهای کربن  $sp^3$  جای دارند. شکل 1-4 تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>7</sup> از سطح یک لایه نازک شبه الماس را نمایش می‌دهد. توده‌ی ریزبلورهای الماس با ابعادی در حدود چند میکرومتر در تصویر به روشنی مشخص است [1].



شکل 1-4- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح یک پوشش کربن شبه الماس [1].

## 2-1-2- نانو ساختارهای کربنی

نانوساختارهای کربنی<sup>8</sup> تنوع وسیعی دارند، اما از ویژگی‌های ساختاری مشترکی برخوردارند. در ادامه به برخی انواع معروف و ویژگی‌های ساختاری مشترک در آن‌ها اشاره می‌شود.

### 1-2-1- نانوگرافن

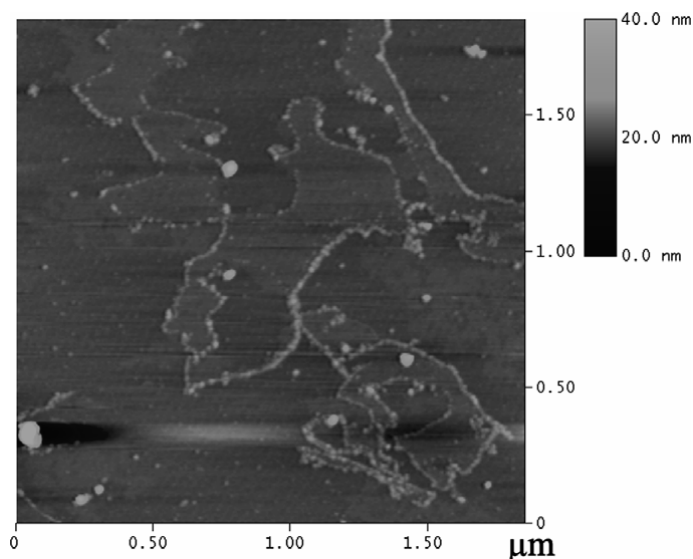
گرافن می‌تواند ابعادی به کوچکی چند نانومتر داشته باشد [2]. به تازگی، برخی روش‌ها برای تهیه‌ی نانوگرافن معرفی شده است که می‌توان با بازدهی مناسبی صفحات گرافنی را از منابع کربنی

<sup>6</sup> diamond-like carbon films

<sup>7</sup> scanning electron microscopy

<sup>8</sup> carbon nanostructures

مختلف تهیه کرد [۳،۴]. با کاربرد این روش‌ها امکان تهیه‌ی نانوصفحات گرافن به صورت منفرد وجود خواهد داشت اگرچه اغلب، صفحات گرافنی منفرد تمایل دارند با جاذبه‌ی واندروالسی در کنار هم به موازات قرار گرفته و ساختارهای دو لایه‌ای یا چند لایه‌ای را ایجاد نمایند [5]. شکل 1-5 تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>9</sup> از چند صفحه‌ی گرافنی منفرد را نشان می‌دهد [6].



شکل 1-5-تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از چند نانوغرافن منفرد [6].

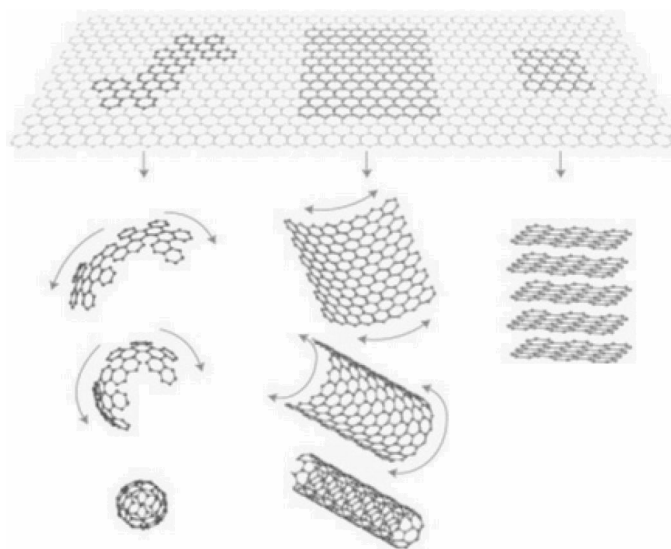
### 1-2-2-2-1- نانولوله‌ی کربنی

همان‌طور که از شکل 1-6 مشخص است، یک نانولوله‌ی کربنی<sup>10</sup> را می‌توان به صورت یک صفحه‌ی نانوغرافن که لبه‌های آن به هم متصل شده‌اند تصور کرد. در عمل می‌توان نانولوله‌های کربنی را با روش‌های مختلفی تهیه کرد [7]. معرفی روش‌های تهیه‌ی نانولوله‌های کربنی قدیمی‌تر از ابداع روش‌های تهیه‌ی نانوغرافن‌های تک لایه است [2]. به طور معکوس، یکی از روش‌های تهیه‌ی نانوغرافن ایجاد شکاف در راستای طول یک نانولوله‌ی کربنی است که با روش‌های اکسایش شیمیایی [8] و یا اکسایش با پلاسما<sup>11</sup> [9] انجام می‌شود.

<sup>9</sup> atomic force microscopy

<sup>10</sup> carbon nanotube

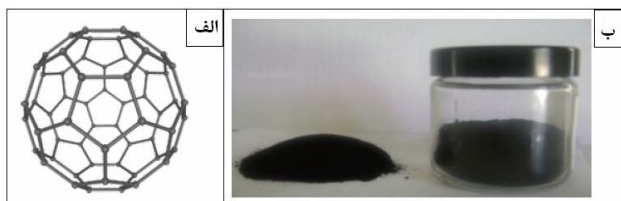
<sup>11</sup> plasma etching



شکل 1-6- نحوه فرضی شکل گیری فولرن (سمت چپ)، نانولوله کربنی (تصویر میانی)، و نانوبلور گرافیتی (سمت راست) از صفحه‌های گرافنی.

### 1-2-3- فولرن

فولرن<sup>12</sup> ساختار کربنی در ابعاد نانو به صورت توپی شکل یا کروی است و باکی‌بال<sup>13</sup> هم نامیده می‌شود [۱۰،۷]. این ساختار کربنی دارای تعداد معینی اتم‌های کربن است و در آن حلقه‌های پنتاگونالی به صورتی متقارن مشاهده می‌شود. شکل 1-7 قسمت الف ساختار فولرن با 60 اتم کربن و 12 حلقه‌ی پنتاگونالی را نمایش می‌دهد. فولرن با 60 اتم کربن و ساختاری کروی دارای ابعادی در حدود تنها چند نانومتر است و در دسته‌ی نانوساختارهای کربنی جای می‌گیرد [۱۰،۷]. فولرن را نیز می‌توان به صورت یک صفحه‌ی گرافنی ویژه با 60 کربن که به صورت کروی شکل جمع می‌شود تصور نمود (شکل 1-6).



شکل 1-7- تصویر فرضی از ساختار فولرن با 60 کربن (سمت چپ) و فولرن پودری شکل (سمت راست).

<sup>12</sup> fullerene  
<sup>13</sup> buckyball

### 1-2-4- نانوبلورهای گرافیتی

یک نانوبلور گرافیتی<sup>14</sup> را می‌توان به صورت تعداد معدودی صفحات گرافنی که در نتیجه‌ی نیروهای واندروالس به موزات روی هم قرار گرفته‌اند تصور نمود [2]. شکل 1-6 نانساختارهای کربنی مورد اشاره از جمله نانولوله‌ی کربنی، فولرن، نانوگرافن، و نانوبلور گرافیتی را در ارتباط ساختاری با یکدیگر به صورتی فرضی نمایش می‌دهد. شاید بتوان گفت که در همگی این نانساختارهای گرافیتی، صفحات گرافنی به صورت یک نقطه‌ی مشترک یا یک ویژگی اساسی ساختاری ظاهر می‌شوند [۱،۲،۷]. به این ترتیب جای شگفتی ندارد که امروزه علاوه بر ساختارهای مذکور، نانساختارهای گرافیتی بسیار متنوعی شناخته و با روش‌های مختلفی تهیه شده‌اند. اما با وجود تنوع بالا در همگی این ساختارها وجود این ویژگی مشترک قابل مشاهده است.

### 1-3- ساختار کربن گرماکافتی

کربن گرماکافتی<sup>15</sup> به دلیل هیبریداسیون  $sp^2$  بیش از 95 درصد اتم‌های کربن تشکیل دهنده-ی ساختار آن، در دسته‌ی ساختارهای کربنی گرافیتی جای دارد [10]. ساختار کربن گرماکافتی متشکل از تعداد بیشماری ریزبلورهای گرافیتی با ابعاد در حدود چند نانومتر است [11]. شکل 1-8 یک تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از ساختار توده‌ای یک نوع کربن گرماکافتی را نمایش می‌دهد. در این شکل یکی از نانوبلورهای گرافیتی به طور تقریبی با علامت مستطیل مشخص شده است. همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود ریزبلورهای گرافیتی از قرارگیری موازی تعداد معدودی صفحات گرافنی حاصل می‌شوند که همانند آنچه که در تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از گرافیت معمولی ملاحظه شد (شکل 1-3)، این صفحات به صورت تیغه‌ها یا خطوطی تاریک در تصویر مشاهده می‌شوند. هم‌چنین، همان‌طور که از تصویر مشخص است (شکل 1-8)، ساختار کربن گرماکافتی از توده شدن تعداد بیشماری از این ریزبلورهای گرافیتی شکل گرفته است.

<sup>14</sup> graphitic nanocrystalline

<sup>15</sup> pyrolytic carbon