



## کنترل ترابرد یونی در الیاف اکسید گرافنی با استفاده از اندازه صفحات

حمیدرضا قنبری، علی اسفندیار و مهرا ن خانصنمی

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

پست الکترونیکی: Esfandiar@physics.sharif.edu

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۰۳/۱۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۰۸/۱۷)

### چکیده

در این پژوهش الیاف اکسید گرافن به عنوان یک غشای جدید با قابلیت گزینش پذیری انتخابی یونی معرفی می‌شوند. فیبرهای اکسید گرافن مانند دیگر غشاهای ماکروساختار همواره با حفره‌ها و نواقصی همراه هستند که برای حل این نقطه ضعف، ترکیبی ۵۰ درصدی از تعلیق اکسید گرافن از صفحات کوچک با میانگین ابعادی نیم میکرومتر مربع و صفحات بزرگ با ناحیه‌ای به بزرگی بیش از ۱۰ میکرومتر مربع مورد استفاده قرار گرفت. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی و همچنین مقدار جریان یونی عبوری، نشان داد که استفاده از صفحات کوچک به عنوان پرکننده فضاهای خالی موجب افزایش پکیدگی فیبر اکسید گرافن و همچنین کاهش حفره‌ها و نواقص آن می‌شود. در ادامه مشخص شد که جریان یونی از درون الیاف ساخته شده از ترکیب صفحات بزرگ و کوچک اکسید گرافن با نسبت بیشتری کنترل می‌شود که برتری نسبت به الیاف ساخته شده از صفحات بزرگ برای گزینش پذیری یونی است. در نهایت مقیاس پذیری الیاف اکسید گرافن مورد ارزیابی قرار گرفت که مشخص شد با افزایش تعداد و طول فیبرهای کم نقص، جریان یونی به صورت خطی افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: فیبر اکسید گرافن، اندازه صفحات، جداسازی یونی، کانال‌های یونی

### ۱. مقدمه

جداسازی یونی / مولکولی دارند [۴-۶] و یا کامپوزیت‌هایی از ترکیب پلیمر و اکسید گرافن که برای ذخیره انرژی استفاده می‌شوند [۷] نام برد. غشاهای اکسید گرافن یا به طور کلی غشاهای بر پایه مواد دو بعدی لایه‌ای توانایی گزینش پذیری انتخابی یون‌ها/مولکول‌های متفاوت را دارند. چنین گزینش پذیری بر پایه دو ساز و کار اصلی کنترل فاصله بین صفحات نانوکنال‌ها و همچنین کنترل چگالی بار بر روی دیواره کانال‌ها است. تاکنون تلاش‌هایی نیز در این زمینه

کشف گرافن و اکسید گرافن باعث علاقمندی بسیار زیاد محققان به نانومواد کربنی شد و به دلیل خواص فوق‌العاده این مواد دو بعدی کاربردهای بسیار زیادی در زمینه‌های مختلف از جمله ذخیره انرژی، تصفیه آب‌ها، نانو الکترونیک، حسگرها و کاتالیست‌ها پیدا کرد [۱-۳]. از ماکروساختارهای بر پایه گرافن و اکسید گرافن می‌توان به غشاهای اکسید گرافن که با روش فیلتراسیون خلأ ساخته می‌شوند و کاربردهایی در تصفیه آب و

افزایش دهد. همچنین، در ادامه، اثر افزایش تعداد الیاف اکسید گرافن به منظور مطالعه افزایش تعداد نانوکانال‌ها (مقیاس پذیری) مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از فیبرهای کم نقص همان طور که انتظار می‌رود، افزایش تعداد فیبرها منجر به افزایش خطی رسانش یونی از درون آنها می‌شود و همچنین افزایش طول فیبر کاهش رسانش یونی به شکل خطی را در پی دارد.

## ۲. جزئیات تجربی

در این گزارش از روش‌های پودرهای گرافیتی طبیعی (قطر ذرات ۳۲۵ میکرومتر، سیگما آلدریچ) استفاده کردیم. به طور کلی، یک گرم گرافیت و ۲۰۰ میلی لیتر اسید سولفوریک مخلوط شده و در یک فلاسک درون حمام آب یخ به وسیله مگنت هم زده می‌شوند. سپس ۵ گرم  $KMnO_4$  اضافه کرده و به مدت ۲۴ ساعت هم زده می‌شود که بعد از این مدت رنگ آن به رنگ سبز تیره تبدیل می‌شود. سپس ۲۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه و همچنین بعد از ۳۰ دقیقه ۵۰ میلی لیتر  $H_2O_2$  خیلی آهسته در مخلوط ریخته شده و متوجه تغییر رنگ کلونیدی به قهوه‌ای روشن می‌شویم. با هم زدن به مدت ۳۰ دقیقه دیگر، ذرات اکسید گرافن ته‌نشین می‌شوند و پس از آن با مخلوط آب و اسید هیدروکلوریک به نسبت ۱:۹ شسته و سانتریفیوژ می‌شوند. این روند آنقدر ادامه می‌یابد تا pH محلول کلونیدی در حدود ۴ و ۵ شود. در نهایت، محلول کلونیدی اکسید گرافن به مدت ۵ دقیقه با استفاده از حمام فراصوت به منظور ورقه ورقه کردن صفحات بزرگ اکسید گرافن در آب دیونیزه، قرار می‌گیرند [۱۲]. بافت‌های بلور مایع صفحات اکسید گرافن بزرگ (LGGO) و ترکیب صفحات اکسید گرافن کوچک-بزرگ (SMGO-LGGO) با استفاده از Zeiss Axio Scope در حالت میکروسکوپ نوری قطبی مشخص شد. تعلیق در داخل شیشه‌های مسطح و لوله‌ای شکل محصور شده‌اند. در شیشه مسطح با ارتفاع ۱ میلی متر، صفحات اکسید گرافن ترجیح می‌دهند موازی با بستر باشند. در شیشه لوله‌ای شکل با قطر داخلی ۱ میلی متر، هم جهت صفحات

صورت گرفته است که با استفاده از کاتیون‌ها [۸] و نانولوله‌های کربنی [۹] باعث کنترل ابعاد نانوکانال‌ها و همچنین با استفاده از تغییرات pH الکترولیت باعث کنترل چگالی بار الکتریکی جداره‌ها و برهمکنش‌های آنها با یون‌ها شده‌اند [۱۰]. غشاهای اکسید گرافن هر چند گزینه‌های بسیار مطلوبی برای جداسازی یونی هستند اما همچنین شامل نواقص بسیاری هستند که جزئی جداناپذیر از ماکروساختارهاست [۱۱]. برای حذف چنین نواقصی مطالعات گسترده‌ای صورت گرفته است که نتایج تا حدودی قابل قبولی به دست آورده‌اند [۱۲]. در این پژوهش، الیاف اکسید گرافن که از روش ریسندگی مرطوب به دست می‌آیند به عنوان غشاهای جدید که حاوی مجموعه‌ای از نانوکانال‌هایی با ابعاد آنگستروم هستند را معرفی می‌کنیم. فیبرهای اکسید گرافن به صورت تک مرحله‌ای و بسیار ساده ساخته می‌شوند. متأسفانه الیاف ساخته شده از مواد دو بعدی لایه‌ای همواره با نقص‌هایی همراه است که برای ترابرد یونی عیب بزرگی محسوب می‌شود و می‌تواند اندازه‌گیری‌های یونی را به طور کلی بی‌اعتبار سازد. در این مطالعه به وسیله اضافه کردن صفحات کوچک اکسید گرافن (SMGO) به میزان ۵۰ درصد وزنی به تعلیق حاوی صفحات بزرگ (LGGO)، باعث نفوذ صفحات کوچک به درون حفره‌های ایجاد شده ناشی از تا خوردگی صفحات بزرگ شده و بدون بر هم زدن فاز بلور مایع تعلیق، حفره‌های میکرونی درون فیبر را از بین برده و پکیدگی یا فشردگی را افزایش دادیم. با مقایسه ترابرد یونی از درون الیافی که از تعلیق‌های حاوی صفحات بزرگ (LGGO) و بزرگ-کوچک (SMGO-LGGO) ساخته شدند، مشخص شد که رسانش یونی عبوری از درون فیبر (SMGO-LGGO) چندین مرتبه کمتر از دیگری است که خود دلیلی بر پکیدگی بیشتر فیبر به دلیل حضور صفحات کوچک اکسید گرافن است. با کاهش نقص‌ها و تهی جاها در فیبرهای ساخته شده، برای مقادیر اندازه‌گیری شده جریان یونی، تکرارپذیری بیشتر با پایداری بهتری مشاهده شد. استفاده از تعلیق ترکیب صفحات بزرگ و کوچک اکسید گرافن روشی بسیار ساده و کم هزینه است که می‌تواند کارایی الیاف برای کاربردهای گوناگون را

نکته حائز اهمیت این است که برای ساخت فیبر اکسید گرافن می‌بایست همانگونه که اشاره شد، تعلیق اکسید گرافن در فاز نماتیک باشد. الیاف اکسید گرافن برای اولین بار در سال ۲۰۱۱ با روش ریسندهی مرطوب به دست آمد [۱۴ و ۱۵]. که مانند هر ماکروساختار دیگری که از روی هم انباشته شدن مواد دو بعدی با روش‌های متنوع ساخته می‌شود با نقص و حفره‌های ناسازگار همراه است. برای رفع این مشکل بدون آن که ویژگی بلور مایع (فاز نماتیک) تعلیق از بین برود، از ترکیب ۵۰ درصد وزنی تعلیق‌های اکسید گرافن شامل صفحات بزرگ با متوسط قطر ۶ میکرومتر (شکل ۱. الف) و کوچک با متوسط قطر ۶۰۰ نانومتر (شکل ۱. ت) با غلظت بالای ۸ میلی گرم بر میلی لیتر استفاده شد. فاز نماتیک تعلیق اکسید گرافن به وسیله آزمایش میکروسکوپ نوری قطبشی POM در هر دو مورد صفحات بزرگ-کوچک (LGGO-SMGO) و صفحات بزرگ (LGGO) تایید شد که همخوانی با نتایج مطالعات انتشار یافته دارد [۱۴]. (شکل ۱). صفحات کوچک اکسید گرافن استفاده شده به درون حفره‌ها و فضاهای خالی ایجاد شده، که نتیجه تا خوردگی صفحات بزرگ به دلیل تنش وارد شده هستند، می‌روند و این حفره‌های میکرومتری را با جهت گیری در راستای فیبر پر می‌کنند. در این پژوهش با استفاده از یک پمپ سرنگی و نرخ تزریق ۱۰ میلی‌لیتر بر ساعت، سوپانسیون اکسید گرافن را توسط یک سر سوزنی با قطر ۵۰۰ میکرومتر به داخل حمام انعقاد (۵ درصد وزنی کلسیم کلراید) تزریق کرده که با تشکیل پیوند میان گروه‌های اپوکسی و کربوکسیل موجود روی لبه‌های صفحات با کاتیون‌های دوظرفیتی کلسیم از هر طرف، صفحات اکسید گرافن به هم متصل شده و در نهایت فیبر اکسید گرافن در حالت ژله ای تشکیل می‌شود. در هنگام تزریق، صفحات به دلیل نیروی تنشی اعمال شده از طرف دیواره سوزن و پمپ در راستای خروجی هم جهت می‌شوند و با پیوند یون‌های کلسیم به یکدیگر باعث می‌شوند تا از وارد شدن مقدار بیش از حد مولکول‌های آب بین صفحات و در نتیجه جدا شدن صفحات اکسید گرافن از یکدیگر جلوگیری شود. به عبارتی یون‌های دوظرفیتی کلسیم مانند یک نگهدارنده میکرونی بین

اکسید گرافن در امتداد جهت محوری لوله اتفاق می‌افتد. الیاف اکسید گرافن توسط یک پراش سنج پرتو ایکس (XPert MPD) با استفاده از یک منبع تابش Co-alpha ( $\lambda = 1/179$ ) آزمایش شد.

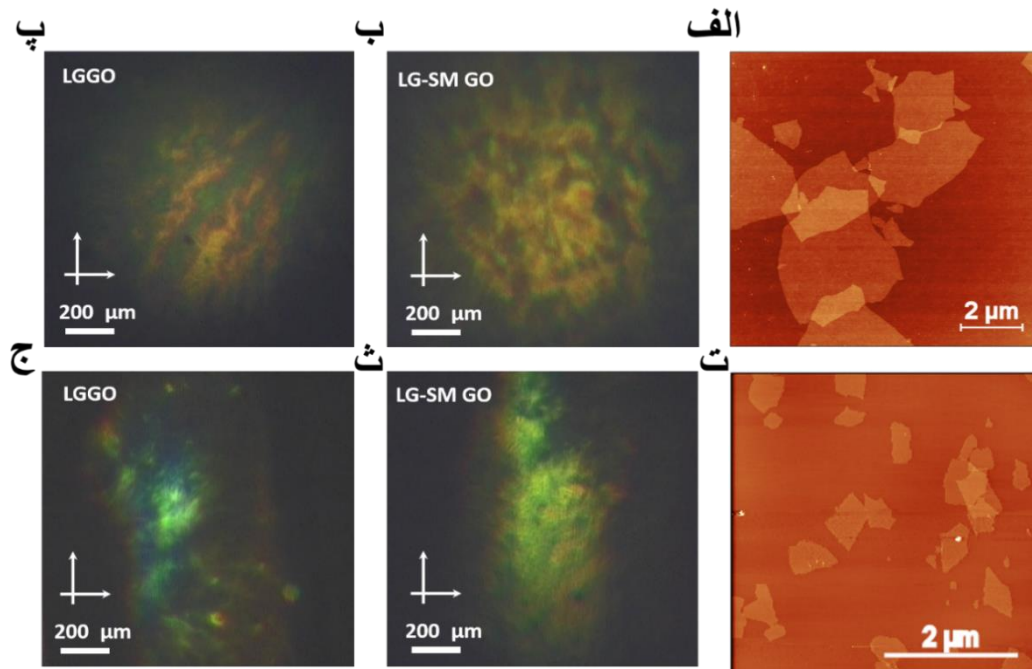
### ۳. نتایج و بحث

#### ۱.۳. تعلیق اکسید گرافن و فیبر اکسید گرافن

تعلیق اکسید گرافن ساخته شده به روش شیمیایی که شامل مجموعه‌ای از صفحات اکسید گرافن معلق است بسته به غلظت اکسید گرافن و نسبت ظاهری صفحات (نسبت قطر به ضخامت صفحات) تعیین کننده تشکیل یا عدم تشکیل بلور مایع است. در غلظت بسیار پایین، صفحات اکسید گرافن به صورت تصادفی در محلول کلئیدی قرار می‌گیرند که فاز همسانگرد (ایزوتروپیک) به خود می‌گیرد و خاصیت بلور مایع ندارد. با افزایش غلظت، نظم در چیدمان صفحات اکسید گرافن شروع می‌شود و خاصیت بلور مایع (فاز نماتیک) در محلول کلئیدی مشاهده می‌شود. به طور خلاصه می‌توان گفت که تعلیق اکسید گرافن می‌تواند دو فاز متفاوت نماتیک و ایزوتروپیک داشته باشد. در فاز نماتیک که با افزایش غلظت و بزرگی صفحات به دست می‌آید، تعلیق اکسید گرافن خاصیت بلور مایع پیدا می‌کند که ویژگی اصلی برای ساخت ساختارهایی سه بعدی در ابعاد بزرگ و صنعتی است. نسبت حجمی ( $\phi$ ) برای انتقال فاز از همسانگرد به نماتیک به صورت تئوری بر اساس رابطه (۱)، که به عنوان مدلی برای فازهای بلور مایع شامل صفحات باردار تعریف شده است، قابل محاسبه است [۱۳].

$$\phi = \frac{\rho}{1} \sqrt{\frac{L}{D}} \frac{1 + \sigma^2}{1 + \rho \sigma^2} \rho D^3, \quad (1)$$

در اینجا، چگالی تعداد بدون بعد ( $\rho D^3$ ) به صورت تجربی مقادیر ۲/۷ و ۴/۳ برای انتقال غلظت همسانگرد و نماتیک به دست آمده است. D اندازه عرضی و L ضخامت صفحات اکسید گرافن است.  $\sigma$  بس پاشیدگی است و مقدار ۲/۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب دارد [۱۳].



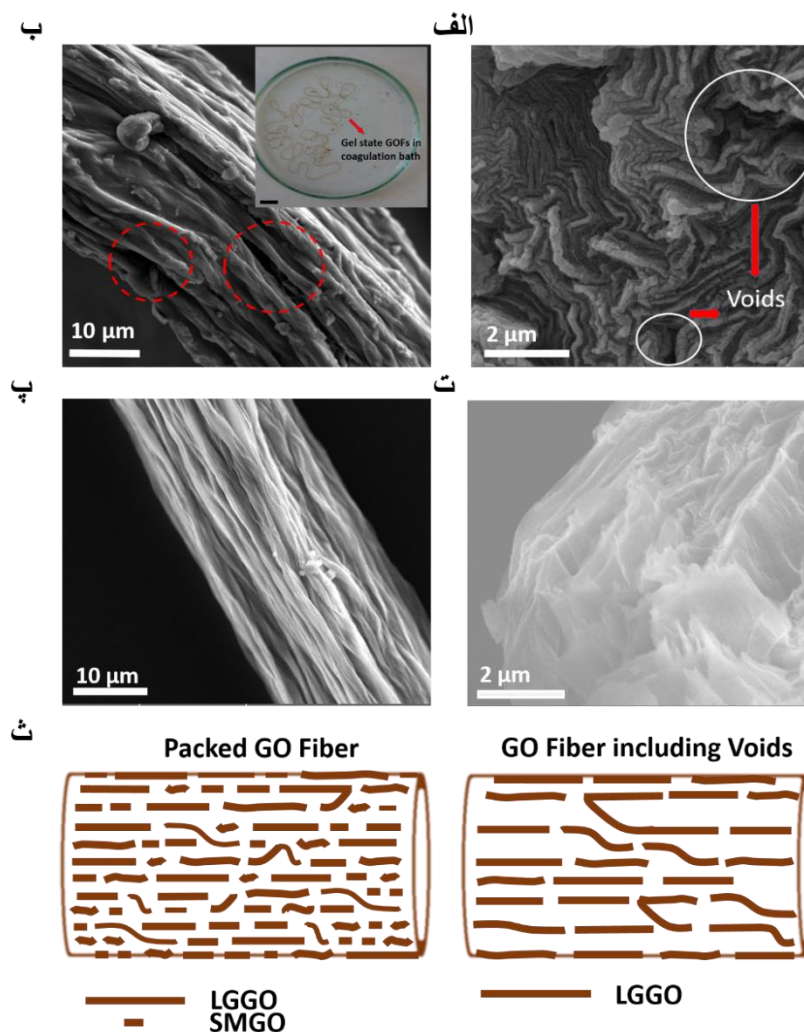
شکل ۱. (الف) تصویر AFM از صفحات بزرگ اکسید گرافن (LGGO)، (ب) تصویر POM از ترکیب ۵۰٪ تعلیق اکسید گرافن، (پ) تعلیق اکسید گرافن شامل ۱۰۰٪ صفحات بزرگ درون شیشه مسطح، (ت) تصویر AFM از صفحات کوچک اکسید گرافن (SMGO)، (ث) تصویر POM از ترکیب ۵۰٪ تعلیق اکسید گرافن و (ج) تعلیق اکسید گرافن شامل ۱۰۰٪ صفحات بزرگ درون شیشه لوله‌ای.

بزرگ، نانوکمانال‌های دو بعدی منظم و هم‌جهت را نشان می‌دهد که در راستای فیبر از روی هم انباشته شدن صفحات اکسید گرافن ساخته می‌شوند. الیاف به دست آمده به طور میانگین دارای قطر متوسط ۴۰ میکرومتر هستند و از انعطاف‌پذیری بسیار بالایی برخوردارند.

### ۲.۳. کنترل جریان یونی

تصاویر SEM در شکل ۲ از سطوح مقطع الیاف به خوبی حفره‌های میکرونی در فیبرهای ساخته شده از صفحات بزرگ را نشان می‌دهد. اما در این پژوهش آزمایش دیگری به منظور تأیید اثر صفحات کوچک در کاهش حفره‌های میکرومتری انجام شد. در این قسمت، هر دو نوع فیبر (LGGO) و (LGGO-SMGO) را مورد آزمایش ترابرد یونی قرار دادیم (شکل ۳). در مطالعه ترابرد یونی از درون الیاف اکسید گرافن به طول ۱ میلی‌متر از الکترولیت KCl با غلظت ۱۰۰ mM استفاده

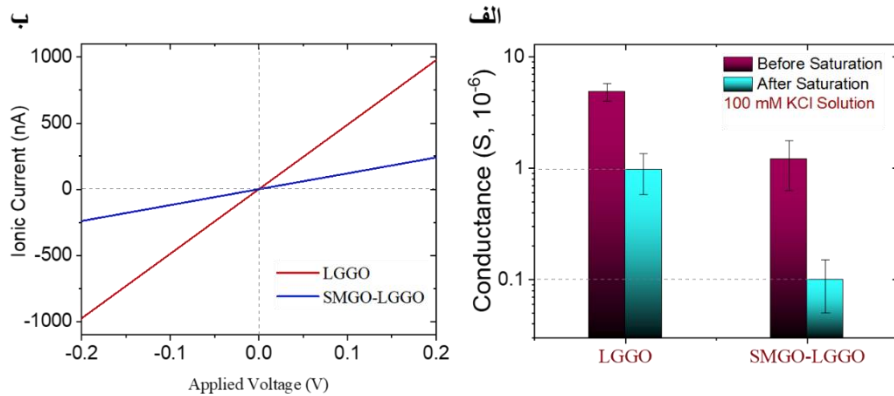
صفحات عمل می‌کند [۱۲ و ۱۳]. پس از شستشو و خشک شدن در دمای اتاق به مدت یک ساعت، فیبر اکسید گرافن به دست می‌آید. الیاف اکسید گرافن که تنها از صفحات بزرگ (LGGO) ساخته شده است شامل حفره‌ها و نقایص میکرومتری است که برای جداسازی یونی / مولکولی کارایی غشا را به طور کامل از بین می‌برد (شکل ۲. الف و ب). شکل کوچک داخل شکل ۲. ب، حالت ژله‌ای الیاف قبل از خشک شدن را در حمام انعقاد نشان می‌دهد. با مقایسه سطح بیرونی و مقطع الیافی که با استفاده از صفحات بزرگ و کوچک رسیده شده‌اند، می‌توان به این نتیجه رسید که الیافی که از ترکیب ۵۰ درصد وزنی صفحات بزرگ و کوچک (LGGO-SMGO) ساخته شده‌اند، ساختاری پکیده تر و یکنواخت دارد و نقصی در آن کم است اما در فیبرهای متشکل از صفحات بزرگ (LGGO)، صفحات تاخوردگی و چین‌خوردگی‌های بسیاری دارند که این پدیده منجر به حفره‌های بزرگ در ابعاد میکرومتر می‌شوند. تصاویر SEM از سطوح مقطع الیاف تشکیل شده از صفحات کوچک-



شکل ۲. (الف) تصویر فیبر ژله‌ای درون حمام انعقاد، نوار مقیاس: ۱ سانتی‌متر، (ب) تصویر SEM از سطح مقطع فیبر LGGO، (پ) تصویر SEM از سطح جانبی فیبر LGGO و (ت) طرحواره قرارگیری صفحات اکسید گرافن درون فیبرهای LGGO و LGGO-SMGO.

نانوکانال‌ها و از طریق سطوح مقطع فیبر صورت پذیرد و از روی جداره‌ها جریانی نداشته باشیم. همانگونه که از نتایج مشخص است، رسانش یونی اولیه از درون الیاف LGGO حدود ۵ برابر رسانش یونی اولیه از درون الیاف بکر LGGO-SMGO است. این بدین معنی است که به دلیل وجود فضاهای خالی در ابعاد میکرومتر ناشی از تاخوردگی صفحات بزرگ، یون‌ها به راحتی درون آن فضاها نفوذ کرده و از درون کانال‌ها عبور می‌کنند و باعث افزایش جریان یونی می‌شوند. بعد از زمانی که یون‌ها به درون نانوکانال‌ها نفوذ کرده و با گروه‌های عاملی صفحات پیوند برقرار می‌کنند، جریان یونی به

شد و برای اندازه‌گیری جریان یونی در پنجره ولتاژ اعمالی ( $\pm 200$  mV) از الکترودهای Ag/AgCl استفاده کردیم. در ابتدا برای جلوگیری از تورم یا انبساط بیش از حد فیبر به دلیل نفوذ مولکول‌های آب در میان آنها زمانی که در معرض محلول‌های کلرایدی قرار می‌گیرند، اطراف فیبر مورد مطالعه به وسیله چسب اپوکسی پوشانده شد و تنها سطوح مقطع آن را در معرض محلول یونی قرار گرفت. چسب اپوکسی علاوه بر این که از انبساط شعاعی فیبر، که به دلیل تجمع مولکول‌های آب در بین نانوکانال‌های گرافنی درون الیاف است، جلوگیری می‌کند، همچنین تعیین می‌کند که حرکت یون‌ها تنها از درون



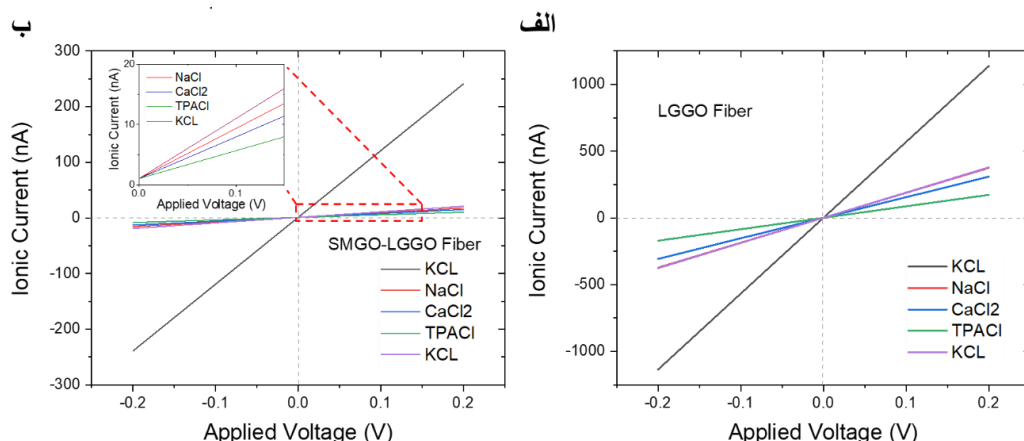
شکل ۳. (الف) نمودار رسانش یونی هر دو فیبر LGGO و SMGO-LGGO قبل از اشباع و پس از اشباع و (ب) جریان یونی عبوری از فیبرهای LGGO و SMGO-LGGO در پنجره ولتاژ اعمالی  $\pm 200$  mV قبل از اشباع را نشان می‌دهد.

است [۸]. با وجود چنین پیوندهایی، فاصله بین نانوکanalها متناسب با اندازه کاتیون تنظیم می‌شود در نتیجه از عبور کاتیون‌هایی با ابعاد بزرگ‌تر از اندازه نانوکanalها تا حدود بسیار زیادی جلوگیری می‌شود. به این ترتیب می‌توان متناسب با اندازه کاتیون‌های آبیوشانی شده، فاصله بین صفحات (نانوکanalها) را کنترل کرد. طبق آزمایش‌های انجام شده در مطالعات پیشین، تحلیل پراش پرتو ایکس از دو غشای اولیه بدون یون نفوذی و اشباع شده به وسیله کاتیون‌های پتاسیم (پس از ترابرد یونی به وسیله الکترولیت KCl)، جابه‌جایی به اندازه ۱ آنگستروم به دلیل تنظیم نانوکanalها به واسطه کاتیون‌های پتاسیم نشان داده شد [۱۶]. این مسئله به خوبی نمایانگر آن است که الیاف اکسید گرافن بر خلاف بسیاری از غشاهای پلیمری، سرامیکی و نانولوله‌های کربنی که اندازه تخلخل ثابتی دارند به راحتی قابلیت تنظیم فاصله نانوکanalها را ایجاد می‌کند.

این ویژگی برای کاربردهای گوناگونی نظیر تصفیه آب، باتری‌ها و ابر خازن‌ها اهمیت بسیار ویژه‌ای دارد. در این پژوهش، تفاوت رفتار دو نوع فیبر ساخته شده از صفحات با اندازه‌های متفاوت مورد بررسی قرار می‌گیرد. به دلیل وجود لبه‌ها و تعداد صفحات اکسید گرافن بیشتر و متعاقباً وجود گروه‌های عاملی بیشتر درون الیاف اکسید گرافن SMGO-LGGO، پیوند کاتیون‌ها با گروه‌های عاملی بیشتر بوده و بهتر فاصله بین

دلیل محدود شدن فواصل بین صفحه‌ای کاهش می‌یابد [۸] و [۱۶]. علی‌رغم این کاهش یونی برای هر دو نوع فیبر، اختلاف نهایی در رسانش یونی دو فیبر LGGO-SMGO و LGGO با قطر یکسان به حدود  $10^2$  مرتبه می‌رسد (شکل ۳. الف). به دلیل پکیجی بیشتر فیبر LGGO-SMGO و نبود حفره‌های بزرگ و همچنین اثر کاتیون‌ها در تنظیم فاصله صفحات، کنترل رسانش یونی عبوری از درون نانو کانال‌ها بیش از پیش تسهیل می‌شود. این میزان کاهش رسانش یونی از درون الیاف که آنسامبلی از نانوکanalهای دو بعدی است، نشان می‌دهد که می‌توان با به‌کارگیری صفحاتی کوچک دو بعدی از اکسید گرافن، ابعاد نانوکanalها را کنترل کرد. این کاهش از حذف نقص‌ها و همبستگی بیشتر صفحات ناشی می‌شود که موجب کنترل دقیق‌تر جریان یونی و حتی خواص مکانیکی فیبرهای گرافنی با کاربردهای وسیع در زمینه ذخیره‌سازی انرژی و دیالیز یونی می‌شود.

الیاف اکسید گرافن نیز مانند دیگر غشاهای ساخته شده از مواد دو بعدی، لایه‌ای با قابلیت تنظیم صفحات بینشان به وسیله کاتیون‌های مختلف با اندازه‌های آبیوشانی متفاوت دارند. در هنگام ترابرد یون‌ها از درون نانوکanalها، کاتیون‌ها به وسیله قسمت آبیوشانشان در بین صفحات (درون نانوکanal) با پیوند با گروه‌های عاملی در آنجا می‌مانند که پایداری این پیوندها تقریباً  $30^\circ$  برابر پایداری پیوند میان مولکول‌های آب با یکدیگر

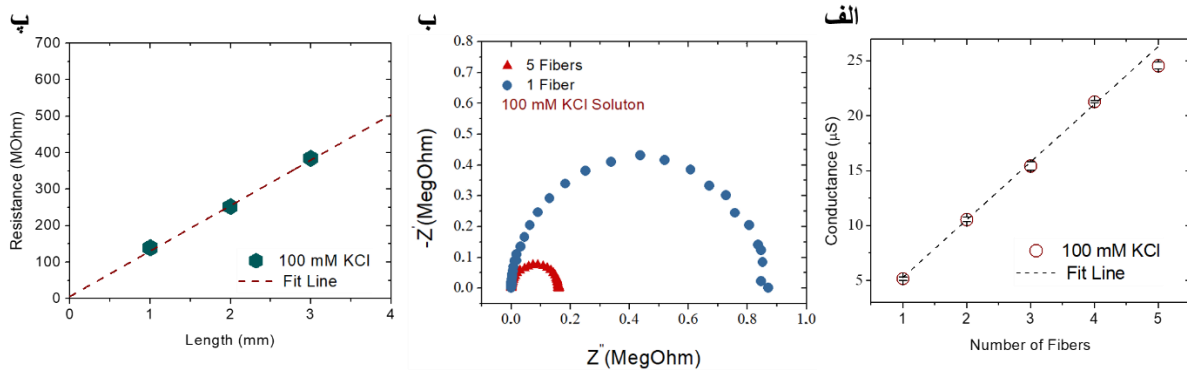


شکل ۴. نمودار جریان یونی برای یون‌های مختلف از فیبر LGGO (الف) و فیبر SMGO-LGGO اشباع شده با کاتیون های  $K^+$

### ۳.۳. اثر طول و تعداد فیبر بر رسانش یونی

یکی از قابلیت‌های جالب فیبرها، امکان ترکیب چند فیبر و به دست آوردن فیبری بزرگ‌تر با خواص فیزیکی و شیمیایی چند برابر تک فیبر است. از آنجا که فیبر تشکیل شده از SMGO-LGGO جریان یونی پایدار و قابل کنترلی نتیجه می‌دهد، در ادامه اثر افزایش تعداد فیبرها و مقیاس‌پذیری را مورد مطالعه قرار می‌دهیم. برای بررسی مقیاس‌پذیری (مطالعه اثر تعداد بیشتر و طول بزرگ‌تر) الیاف در شکل ۵ مشاهده می‌شود. تعداد فیبرها به منظور افزایش تعداد نانوکanalها افزایش داده شد و در هر مرحله یک فیبر (با طول برابر یک میلی‌متر) به آزمایش اضافه شد. نتایج نشان می‌دهد که رسانش یونی عبوری از درون نانوکanalها به طور متوسط و به شکل خطی افزایش می‌یابد (شکل ۵). همچنین، تحلیل امپدانس الکتروشیمیایی برای یک فیبر و پنج فیبر مورد بررسی قرار گرفت. مقاومت به دست آمده برای تک فیبر (۸۴۰ کیلو اهم) به طور تقریبی ۵ برای مقاومت مجموع ۵ فیبر (۱۷۰ کیلو اهم) مشاهده شد. این داده‌های به دست آمده نیز نشان می‌دهند که با افزایش تعداد فیبرها، جریان یونی و رسانش یونی به طور خطی افزایش می‌یابد که با مطالعات گذشته همخوانی کامل دارد [۱۷]. شکل ۵، پ نیز نشان می‌دهد که با افزایش طول فیبر از ۱ میلی‌متر به ۳ میلی‌متر، مقاومت به طور خطی افزایش می‌یابد و

صفحات را تنظیم می‌کنند. در اینجا، یک فیبر اکسید گرافن LGGO و SMGO-LGGO با محلول ۱۰۰ میلی‌مولار KCl مورد آزمایش ترابرد یونی قرار داده شد و پس از حدود ۱ ساعت تحت اختلاف پتانسیل ۲۰۰ میلی‌ولت، جریان یونی به حالت اشباع کاهش یافت. در این مرحله، پس از آن که کاتیون‌های  $K^+$  به درون نانوکanalها رفته و فاصله بین صفحات تنظیم شد، محلول‌های کلرایدی شامل کاتیون‌هایی با قطرهای آپوشانی بزرگ‌تر درون منبع تغذیه یونی (Feed) و منبع نفوذ (Permeate) مورد استفاده قرار گرفت و اندازه‌گیری‌های جریان یونی برای چنین الکترولیت‌هایی ثبت شد (شکل ۴). همان‌طور که مشاهده می‌شود در فیبر LGGO به دلیل وجود خلل و فرج بیشتر، کنترل چندانی روی جریان یونی وجود ندارد. در مقابل در مورد فیبر SMGO-LGGO رسانش یونی برای کاتیون‌های بزرگ‌تر از پتاسیم همانند  $Na^+$ ،  $Ca^{2+}$ ،  $TPA^+$  به شدت کاهش یافته و برای مدت زمان طولانی تقریباً ثابت باقی ماند (شکل داخلی ۴). این امر به وضوح نشان می‌دهد که پکیدگی بهتر و کمتر بودن فضاهای خالی در فیبرهای حاوی صفحات کوچک، باعث می‌شود که نانوکanalها پس از آن که فاصله‌شان توسط یون‌های پتاسیم تنظیم شده است، کاتیون‌های با قطر آپوشانی بزرگ‌تر و برابر را طرد خواهد کرد و به آنها اجازه عبور نمی‌دهد که کاملاً با نتایج مطالعات قبلی بر روی غشاهایی با ساختار متفاوت مطابقت دارد [۸].



شکل ۵. (الف) نمودار رسانش یونی بر حسب تعداد فیبر اکسید گرافن، (ب) نمودار تکنیک EIS برای یک فیبر و ۵ فیبر اکسید گرافن و (پ) نمودار مقاومت یونی بر حسب طول فیبر اکسید گرافن.

دقیق است. در این پژوهش نشان داده شد که ترکیب تعلیق اکسید گرافن حاوی ۵۰ درصد وزنی صفحات کوچک و ۵۰ درصد وزنی صفحات بزرگ می‌تواند به شکل مؤثری فشردگی بهتر و نقص‌های ساختاری کمتری به وجود آورد. فیبرهای ساخته شده از تعلیق SMGO-LGGO به مراتب پکیده‌تر و حاوی حفره‌های کمتری نسبت به فیبر LGGO نشان داد. میزان رسانش یونی عبوری از درون فیبرها نیز این مسأله را روشن ساخت که صفحات کوچک اکسید گرافن حفره‌ها را پر کرده و مجموعه‌ای از نانوکانال‌های هم‌جهت و پکیده را ایجاد کرده است. این راهکار امکان کنترل مؤثر اندازه و یکنواختی کانال‌های گرافنی را نشان می‌دهد. همچنین نشان داده شد که فیبرهای SMGO-LGGO که ساختاری منسجم‌تر دارند و به هنگام اشباع به وسیله کاتیون‌ها جریان یونی کمتری از خود عبور می‌دهند و به راحتی می‌توانند با استفاده از کاتیون‌های متفاوت اندازه فاصله بین صفحات را تنظیم کنند. همچنین نشان داده شد که الیاف اکسید گرافن قابلیت ساخته شدن در مقیاس‌های بزرگ با تعداد بالا و در طول‌های زیاد را دارد که این معیار مهمی برای کاربردهای صنعتی است.

جریان یونی عبوری از مرتبه  $1/L$  با افزایش طول فیبر کاهش می‌یابد. مقاومت یونی متناسب با طول افزایش یافته و قانون  $R=\rho l/A$  مشابه رساناهای الکتریکی برای الیاف را تأیید می‌کند [۱۷]. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که یکنواختی در طول و مقطع فیبرهای ساخته از ترکیب صفحات کوچک و بزرگ وجود دارد. همچنین تکرارپذیری پدیده کنترل جریان یونی در الیاف متفاوت ثابت می‌شود. بنابراین الیاف اکسید گرافن بر پایه صفحات SMGO-LGGO را می‌توان به عنوان غشایی یک بعدی مقیاس‌پذیر که توانایی بالایی در کنترل جریان یونی طولی در راستای محور فیبر دارد، معرفی کرد.

#### ۴. نتیجه‌گیری

خاصیت بلور مایع تعلیق اکسید گرافن به ما این امکان را می‌دهد تا بتوانیم غشاهای نوبنی به شکل الیاف با هم‌جهت کردن صفحات اکسید گرافن در کنار یکدیگر بسازیم. هر چند این غشا مانند دیگر غشاها همواره با نواقصی همچون حفره‌ها به دلیل تا خوردن صفحات بزرگ همراه است، اما می‌توان از صفحات کوچک اکسید گرافن بدون حذف فاز نماتیک تعلیق به عنوان پرکننده حفره‌ها استفاده کرد که روشی بسیار ساده و

#### مراجع

- G Kravets, F Guinea, *Nat. Mater.* **16**, 12 (2017) 1198.
- B Mi, *Science* **343**, 6172 (2014) 740.
- H Li, Z Song, X Zhang, Y Huang, S Li, Y Mao, M Yu, *Science* **342**, 6154 (2013) 95.
- Q Yang, Y Su, C Chi, C T Cherian, K Huang, and V



11. A Akbari, P Sheath, S T Martin, D B Shinde, M Shaibani, P C Banerjee, and M Majumder, *Nat. Commun.* **7** (2016) 10891.
12. T Huang, B Zheng, L Kou, Ka Gopalsamy, Z Xu, C Gao, and Z Wei, *RSC Adv.*, **3** (2013) 23957.
13. R Jalili, S H Aboutalebi, D Esrafilzadeh, R L Shepherd, J Chen, S Aminorroaya-Yamini, and G G Wallace, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 43 (2013) 5345.
14. Z Xu and C Gao, *ACS Nano* **5**, 4 (2011) 2908.
15. R Jalili, S H Aboutalebi, D Esrafilzadeh, K Konstantinov, J M Razal, S E Moulton, and G G Wallace, *Materials Horizons* **1**, 1 (2014) 87.
16. H Ghanbari, A Esfandiar, *Carbon* **165** (2020) 267.
17. H Park, K H Lee, Y B Kim, S B Ambade, S H Noh, W Eom, J Y Hwang, W J Lee, J Huang, and T H Han, *Science advances* **4** (2018) 11.
4. P Sun, F Zheng, M Zhu, K Wang, M Zhong, and D Wu, H Zhu, *Sci. Rep.* **4** (2014) 5528.
5. R K Joshi, P Carbone, F C Wang, V G Kravets, Y Su, I V Grigorieva, H A Wu, A K Geim, and R R Nair, *Science* **343**, 6172 (2014) 752.
6. J Abraham, K S Vasu, C D Williams, K Gopinadhan, Y Su, C T Cherian, and P Carbone, *Nat. Nanotechnol.* **12**, 6 (2017) 546.
7. Q Zhang, Y Li, Y Feng, and W Feng, *Electrochimica Acta* **90** (2013) 95.
8. L Chen, et al., *Nature* **550**, 7676 (2017) 380.
9. H Huang, Z Song, N Wei, L Shi, Y Mao, Y Ying, and X Peng, *Nat. Commun.* **4** (2013) 2979.
10. S Hong, C Constans, M V Surmani Martins, Y C Seow, J A Guevara Carri\_o, and S Garaj, *Nano Lett.* **17**, 2 (2017) 728.