

آبکاری یک مرحله‌ای پوشش نانو کامپوزیت زیست‌سازگار کیتوسان-گرافن بر فولاد زنگ‌نزن

حسین حسن‌نژاد* و اشکان نوری

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۰۶/۰۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۰۸/۲۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۹/۰۵

چکیده

در این تحقیق تشکیل پوشش زیست‌سازگار کیتوسان-گرافن به روش آبکاری یک مرحله‌ای بر فولاد زنگ‌نزن با استفاده از نمودارهای ولتاژ و چرخه‌ای در محلول حاوی اکسید گرافن و کیتوسان مورد مطالعه قرار گرفت. در این فرآیند گرافن از احیای اکسید گرافن بطور همزمان با کیتوسان از محلول پوشش‌دهی روی فولاد زنگ‌نزن رسوب پیدا کرد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، عبوری (TEM) و طیف‌سنجی رامان برای بررسی پوشش تشکیل شده مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج نشان داد که پوشش نانو کامپوزیتی کیتوسان-گرافن به روش آبکاری یک مرحله از محلول حاوی کیتوسان و اکسید گرافن روی فولاد زنگ‌نزن رسوب داده شد. همچنین در طیف‌سنجی رامان دو پیک در مقادیر 1290 cm^{-1} و 1580 cm^{-1} مشاهده شد که تاییدکننده حضور نانوذرات بصورت گرافن می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت، کیتوسان، گرافن، زیست‌سازگار.

۱- مقدمه

قابلیت کاربرد زیادی دارد و از خواص قابل توجهی نظیر هدایت حرارتی بالا، خواص مکانیکی فوق‌العاده و خواص انتقال الکترونیکی عالی برخوردار است. چنین خواص ذاتی گرافن توجه زیادی را برای عملکرد ممکن آن در هزاران محصول به خود جلب کرده است که شامل نسل‌های آینده وسایل نظامی رادیو فرکانسی و سرعت بالا، نانو کامپوزیت‌های تقویت شده هادی حرارتی و الکتریکی، فیلم‌های فوق نازک کربنی، نمایشگرهای نشر میدانی، مدارهای الکترونیکی، حسگرهای و الکترودهای شفاف و

گرافن تک لایه، ورقه‌ای دو بعدی با ضخامت یک اتم از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی می‌باشد که اتم‌ها با هیبرید sp^2 به هم متصل شده‌اند. صفحات گرافن با کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل شده و در یک صفحه ایده‌آل آن، هر اتم کربن با ۳ اتم دیگر کربن پیوند داده است. این سه پیوند در یک صفحه قرار داشته و زوایای بین آنها 120° است. گرافن به عنوان نازک‌ترین ماده در دنیا

* عهده‌دار مکاتبات: حسین حسن‌نژاد

نشانی: اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۸۶-۳۲۶۲۵۲۲۴-۰۸۶، دورنگار: ۰۸۶-۳۲۶۲۵۰۰۱، پست الکترونیکی: h-hasannejad@araku.ac.ir

در سال‌های اخیر برای بهبود ویژگی‌های سیستم پلیمری علاوه بر مخلوط نمودن پلیمرهای مختلف با یکدیگر به منظور دستیابی به خواص بهتر، روش دیگری نیز مورد توجه قرار گرفته است و آن افزودن گرافن و گرافن اکساید و تشکیل نانو کامپوزیت‌های پلیمری است. به این ترتیب که با افزودن مقادیر اندکی از این مواد به ماتریس پلیمری و دستیابی به پخش مناسب، بهبود قابل توجهی در خواص نانو کامپوزیت حاصله ایجاد می‌گردد [۱۵-۱۳].

یانگ و همکارانش [۱۷-۱۶] در تحقیقات خود به بررسی تشکیل پوشش زیست‌سازگار کیتوسان-اکسید گرافن به عنوان سنسورهای گلوکز و آنزیم بر کرین شیشه‌ای پرداختند و نشان دادند که افزودن گرافن به پوشش کیتوسان سبب بهبود خواص مکانیکی و سنسوری آن می‌گردد. اولین تحقیقات صورت گرفته برای هم‌رسوبی همزمان گرافن و فلزات توسط لی و همکارانش انجام گرفت. در این تحقیق با توجه به امکان احیا الکتروشیمی یون‌های فلزات و اکسید گرافن، پوشش نانو کامپوزیت فلز-گرافن به روش آبکاری مستقیم تشکیل شد و در ادامه خواص کاتالیزوری آنها را مورد بررسی قرار گرفت [۱۸، ۱۹]. کانگ و همکارانش نیز در تحقیقی دیگر به بررسی تشکیل کامپوزیت نیکل-گرافن به روش الکتروشیمیایی از محلول حاوی یون‌های نیکل و اکسید گرافن پرداختند و نشان دادند که حضور اکسید گرافن احیا شده در پوشش منجر به افزایش خواص مکانیکی، بهبود ساختار و افزایش خواص خوردگی نیکل می‌گردد [۲۰]. با توجه به امکان احیا اکسید گرافن به روش الکتروشیمیایی و همچنین امکان رسوب الکتروشیمیایی کیتوسان، در این مقاله به بررسی تشکیل پوشش نانو کامپوزیت زیست‌سازگار کیتوسان-گرافن به روشی نوین بر فولاد زنگ‌نزن پرداخته شد. در این تحقیق، پوشش زیست‌سازگار نانو کامپوزیت کیتوسان-گرافن به روش آبکاری یک مرحله‌ای از محلول حاوی کیتوسان و نانوذرات اکسید گرافن بر فولاد زنگ‌نزن تشکیل شد.

انعطاف پذیر برای دیالیز، حسگرهای زیستی و گاز، باتری و سلول‌های خورشیدی می‌شود. امروزه روش‌های بسیار متنوعی برای ساخت گرافن بکار برده می‌شود که از متداول‌ترین آنها می‌توان به روش‌های پوسته پوسته کردن میکرومکانیکی، روش رشد هم‌بافته، رسوب بخار شیمیایی (CVD) و روش‌های شیمیایی را نام برد. اخیراً تولید گرافن از طریق احیا اکسید گرافن به روش الکتروشیمی گسترش فراوانی پیدا کرده است. این روش به سبب سادگی، سرعت بالا و دوستاند محیط زیست بودن آن بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. معمولاً روش احیا گرافن به روش الکتروشیمیایی شامل دو مرحله ساخت اکسید گرافن و در ادامه احیا الکتروشیمی می‌باشد [۵-۱].

کیتوسان یکی از مهمترین پلی ساکاریدهایی می‌باشد که به سبب خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر بفرد مانند، بیوسازگار، خاصیت آنتی باکتریال، تجزیه پذیری و خواص عالی تشکیل فیلم که باعث شده مورد توجه محققین و صنایع مختلف باشد. کیتوسان بصورت موفقیت آمیزی در بسیاری از صنایع مانند بیوتکنولوژیکی، داروسازی، بسته‌بندی مواد، عملیات تصفیه پسماند، لوازم آرایش، علم تغذیه، آزاد کردن عامل‌های فعال بصورت کنترل شده و همچنین پوشش‌های تابعی انتخاب کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد. در سال‌های اخیر بیشتر محققین پیشنهاد استفاده از کیتوسان و محصولات آنها بعنوان پوشش‌های زیست‌سازگار را بیان کرده‌اند که می‌توان از آنها بعنوان پوشش‌های زیست‌سازگار و مقاوم به خوردگی برای کاربردهای پزشکی استفاده کرد [۱۲-۶]. با وجود خواص بسیار عالی کیتوسان یکی از محدودیت‌های کیتوسان خواص مکانیکی نه چندان مطلوب آن برای کاربردهای پزشکی است زیرا هر زیست ماده‌ای که به‌طور کلینیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد باید دارای خواص عالی در حجم و سطح باشد. به همین دلیل هر دو خواص مکانیکی و زیست‌سازگاری مواد باید بهبود داده شوند.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن مورد استفاده در این تحقیق.

عنصر آلیاژی	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
درصد عناصر	۰/۰۲۸	۰/۳۳	۰/۶۴	۰/۰۳۵	۰/۰۳	۱۷/۲۴	۲/۰۲	۱۰/۰۸

زنگ‌نزن از سیستم ۳ الکترودی استفاده شد که شامل الکترودهای کار، کمکی و مرجع می‌باشد. الکترودی فولاد زنگ‌نزن بعنوان الکترودی کار، الکترودی کالومل به عنوان الکترودی مرجع و توری پلاتین بعنوان الکترودی کمکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. سطحی که در معرض الکترولیت قرار می‌گیرد، سطحی به شکل دایره و به مساحت $۰/۷۸۵ \text{ cm}^2$ می‌باشد که با استفاده از نوار عایق الکتریکی (PVC) محدود می‌گردد. برای تشکیل پوشش کیتوسان-گرافن به روش یک مرحله‌ای از روش آبکاری استفاده شد که اختلاف پتانسیل ۱ ولت بین فولاد زنگ‌نزن و توری پلاتین برقرار شد. همچنین زمان مناسب پوشش‌دهی در این تحقیق ۲۰ دقیقه می‌باشد.

۲-۳- بررسی میکروساختار و موفولوژی

برای بررسی میکروساختار پوشش‌های نانو کامپوزیت کیتوسان-گرافن از میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری TEM (JEOL JEM 200CX) و میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips FESEM (Hitachi S-4160 Microscope)، استفاده شد. همچنین برای مطالعه فازهای موجود در پوشش‌های کیتوسان-گرافن از آنالیز رامان استفاده شد. اندازه‌گیری‌های رامان با استفاده از سیستم میکروکاووش LabRamJobin-Yvon مجهز شده با میکروسکوپ هم‌کانونی و شناساگر CCD انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی از پودر نانواکسید گرافن استفاده شده در این تحقیق نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌گردد صفحات اکسید گرافن ضخامتی در حد نانومتر دارند. برای بررسی رفتار احیا و تشکیل رسوب اکسید گرافن از منحنی‌های ولتامتری

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- تهیه محلول پوشش‌دهی و آماده‌سازی نمونه

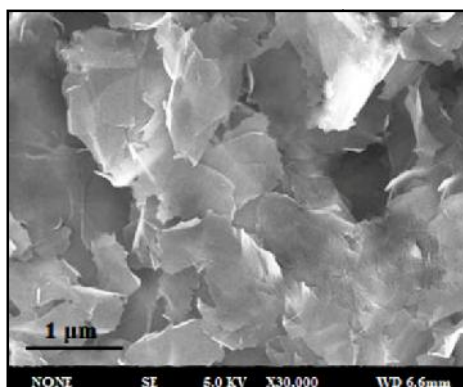
محلول پایه مورد استفاده برای تشکیل پوشش‌های نانو کامپوزیتی کیتوسان-گرافن از انحلال ۰/۵ درصد وزنی کیتوسان در محلول آب دیونیزه حاوی ۱ درصد حجمی اسید استیک بدست می‌آید. برای انحلال کامل کیتوسان در محلول و بدست آوردن محلول شفاف، محلول مورد نظر برای مدت زمان ۲۴ توسط مگنت همزده می‌شود. در ادامه ۵ گرم بر لیتر نانوپودر اکسید گرافن به محلول افزوده می‌شود (تمامی نمک‌ها از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شدند). pH محلول با استفاده از محلول بافر در محدوده ۵/۲ نگه داشته می‌شود. در این آزمایش از نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ آورده شده است، استفاده می‌شود.

برای آماده‌سازی نمونه‌ها برای انجام فرآیند پوشش‌دهی در ابتدا فرآیند سنباده زنی، پولیش و در ادامه چربی‌گیری نمونه‌ها با استون برای مدت زمان ۵ دقیقه صورت می‌گیرد. سپس نمونه‌ها تحت شستشو با آب دیونیزه برای مدت زمان ۵ دقیقه قرار می‌گیرند. در ادامه برای آماده‌سازی نمونه‌ها، شستشو با محلول اسیدی به مدت زمان ۱ دقیقه انجام می‌گیرد. در نهایت شستشوی نهایی نمونه‌ها برای خنثی‌سازی آن با آب دیونیزه شده به مدت زمان ۵ دقیقه انجام می‌گیرد.

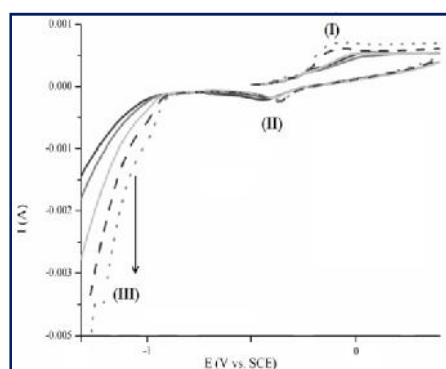
۲-۲- بررسی تشکیل پوشش نانوکامپوزیتی

کیتوسان-گرافن

برای بررسی مکانیزم احیا اکسید گرافن به روش آبکاری از روش ولتامتری چرخه‌ای، استفاده شد. برای بررسی مکانیزم احیای اکسید گرافن و تشکیل پوشش گرافن روی فولاد



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر اکسید گرافن.



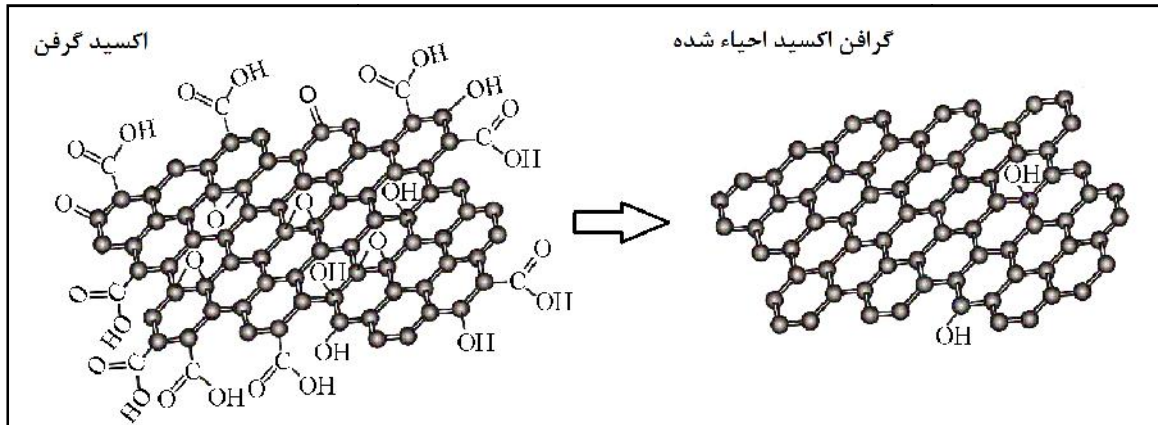
شکل ۲: منحنی ولتامتری چرخه‌ای احیا و اکسید گرافن روی الکترود فولاد زنگ‌نزن در محلول حاوی اکسید گرافن برای بررسی رسوب گرافن بر زیرلایه فولاد زنگ‌نزن.

مرحله‌ای در پتانسیل (-۱) ولت در زمان ۲۰ دقیقه نشان داده شده است که نشان دهنده حضور گرافن در بستر کیتوسان می‌باشد. برای بررسی بیشتر از پوشش بدست آمده از طیفسنجی رامان استفاده شد. طیفسنجی رامان از پوشش کیتوسان-اکسید گرافن در شکل ۵ نشان داده شده است. از نمودار رامان دو پیک در مقادیر 1290 cm^{-1} و 1580 cm^{-1} مشاهده می‌گردد. نوار ارتعاشی مشاهده شده در ناحیه 1290 cm^{-1} (D-band)، مربوط به اتم‌های کربن sp^3 می‌باشد که متعلق به اتم‌های کربنی است که گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی آنها قرار دارد. همچنین نوار ارتعاشی مشاهده شده در ناحیه 1580 cm^{-1} (G-band) مربوط به اتم‌های sp^2 می‌باشد که متعلق به اتم‌های کربن دست نخورده در شبکه گرافیتی باقیمانده می‌باشد [۱۸-۲۰].

استفاده شد. بدین منظور ابتدا ۵ گرم بر لیتر پودر اکسید گرافن در محلول آبی افزوده شد سپس pH محلول به مقدار ۵/۲ با استفاده از محلول بافر تنظیم شد. منحنی ولتامتری چرخه‌ای برای احیا اکسید گرافن در شکل ۲ آورده شده است. در منحنی ولتامتری یک پیک در جهت جریان آنودی و دو پیک در جهت جریان کاتدی مشاهده می‌گردد. پیک‌های مشاهده در جهت آنودی و کاتدی (II, I) در محدوده ۰ تا $(-0/5)$ ولت مربوط به اکسید و احیا بعضی از گروه‌های اکسیژن‌دار روی اکسید گرافن می‌باشد و پیک کاتدی دوم (III) در محدوده (-1) ولت مشاهده می‌شود که از $(-0/75)$ ولت تغییر شیب آن شروع می‌گردد و با افزایش تعداد سیکل‌ها میزان جریان مربوطه به این پیک (III) افزایش پیدا می‌کند. افزایش این جریان مربوط به رسوب گرافن هادی بر فولاد زنگ‌نزن می‌باشد [۱۸،۱۹].

پیک‌های آنودی و کاتدی (II, I) مشاهده شده مربوط به اکسایش و احیا گروه‌های حاوی اکسیژن می‌باشند که بر صفحات گرافن می‌باشد که بسیار پایدار و برگشت‌پذیر بوده مانند بعضی از گروه‌های هیدروکسیل فنولیک که با روش ولتامتری چرخه‌ای نمی‌توان بصورت کامل احیا کرد و پیک III مربوط به احیا الکتروشیمیایی و غیر برگشت‌پذیر عامل‌های اکسیژن‌دار مانند کربوسیلی (COOH) و هیدروکسیلی (O-H) روی اکسید گرافن می‌باشد. شماتیک فرآیند احیا اکسید گرافن در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌گردد که با احیا الکتروشیمیایی اکسید گرافن، عامل‌های اکسیژن‌دار موجود روی آن احیا شده و حذف می‌گردد. بعضی از عامل‌ها هم همان گونه که قبلاً اشاره شد بسیار پایدار بوده و بلافاصله بعد از احیا امکان دوباره اکسید شدن آنها وجود دارد [۱۸،۱۹].

با توجه به این نتایج پتانسیل (-۱) ولت برای هم‌رسوبی هم‌زمان یا یک مرحله‌ای کیتوسان-گرافن انتخاب شد. در شکل ۴ تصویر TEM از پوشش نانوکامپوزیت کیتوسان-اکسید گرافن بدست آمده از طریق آبکاری یک



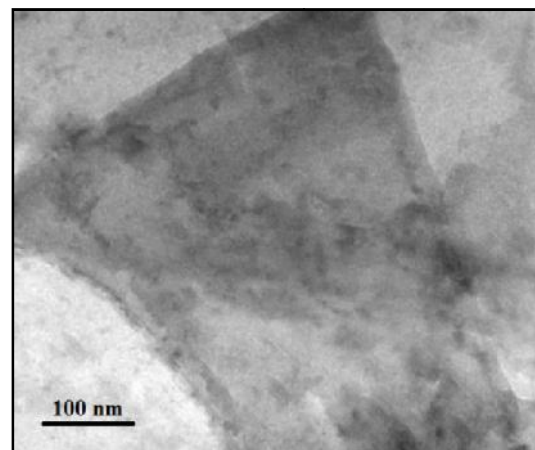
شکل ۳: شماتیک فرایند احیا اکسید گرافن به روش الکتروشیمیایی.

۴- نتیجه‌گیری

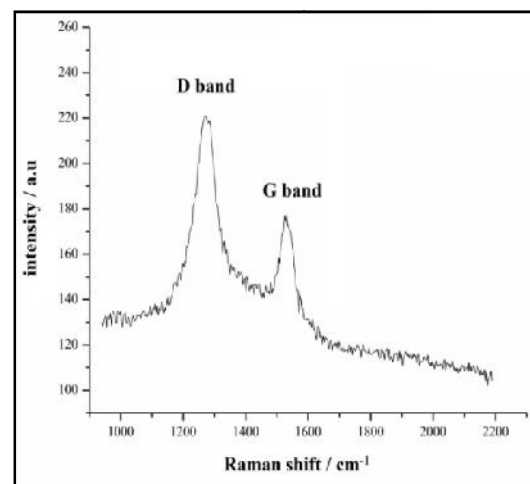
با توجه به نتایج ولتامتری چرخه‌ای احیا و رسوب گرافن روی فولاد زنگ‌نزن از محلول حاوی نانوذرات اکسید گرافن در پتانسیل (-۱) ولت اتفاق می‌افتد. پوشش نانوکامپوزیتی کیتوسان-گرافن به روش آبکاری یک مرحله از محلول حاوی کیتوسان و اکسید گرافن در پتانسیل (-۱) ولت و pH ۵/۲ در دمای محیط روی فولاد زنگ‌نزن رسوب داده شد. تصویر TEM حضور نانوذرات گرافن را در بستر کیتوسان نشان داد. همچنین در طیف‌سنجی رامان دو پیک در مقادیر 1290 cm^{-1} و 1580 cm^{-1} مشاهده شد که تایید کننده حضور نانوذرات بصورت گرافن می‌باشد.

مراجع

- [1] F. Wang, Y. Wu, K. Lu, L. Gao, B. Ye, *Electrochimica Acta*, **141**, 2014, 82.
- [2] P.M. Lee, Z. Chen, L. Li, E. Li, *Electrochimica Acta*, **174**, 2015, 207.
- [3] X. Du, Z. Zhang, Z. Miao, M. Ma, Y. Zhang, C. Zhang, W. Wang, B. Han, Q. Chen, *Talanta*, **144**, 2015, 823.
- [4] M. Jin, N. Jiao, C.X. Zhang, H.P. Xiao, K.W. Zhang, L.Z. Sun, *Physical B*, **477**, 2015, 70.
- [5] M. Nia, W.P. Meng, F. Lorestani, M.R. Mahmoudian, Y. Alias, *Sensors and Actuators B*, **209**, 2015, 100.
- [6] A. Gandini, M.N. Belgacem, "Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources", *Green Chemistry*, Amsterdam, First Edition, 2008.
- [7] A. Gandini, *Green Chemistry*, **13**, 2011, 1061.
- [8] J. Synowiecki, N.A. Al-Khateeb, *Food Science*, **43**, 2003, 145.
- [9] M. Rhazi, J. Desbrieres, A. Tolaimate, A. Alagui, P. Vottero, *Polymer International*, **49**, 2000, 337.
- [10] M. Rinaudo, *Prog. Polymer Science*, **31**, 2006, 603.



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از پوشش کامپوزیت کیتوسان-اکسید گرافن تشکیل شده بر فولاد زنگ‌نزن پس از ۲۰ دقیقه در پتانسیل (-۱) ولت.



شکل ۵: آنالیز طیف‌سنجی رامان از پوشش نانوکامپوزیت کیتوسان-گرافن لایه‌نشانی شده بر فولاد زنگ‌نزن پس از ۲۰ دقیقه رسوب در پتانسیل (-۱) ولت.

- [17] S. Yang, S. Luo, C. Liu, W. Wei, *Colloids and Surfaces B: Bio interfaces*, **96**, 2012, 75.
- [18] C. Liu, K. Wang, S. Luo, Y. Tang, L. Chen, *Small*, **7**, 2011, 1203.
- [19] L. Chen, Y. Tang, K. Wang, C. Liu, S. Luo, *Electrochemistry Communications*, **13**, 2011, 133.
- [20] D. Kuang, L. Liu, W. Hu, Y. Wu, *Applied Surface Science*, **273**, 2013, 484.
- [11] M. Kumar, *Reactive and Functional Polymer*, **46**, 2000, 1.
- [12] E. Khor, L.Y. Lim, *Biomaterials*, **24**, 2003, 2339.
- [13] A.K. Geim, K. Novoselov, *Nature materials*, **6**, 2007, 183.
- [14] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko, *Macromolecules*, **43**, 2010, 6515.
- [15] S. Iijima, *Nature*, **354**, 1991, 56.
- [16] S. Yang, Z. Lu, S. Luo, C. Liu, Y. Tang, *Microchimica Acta*, **604**, 2012, 911.