

تاثیر اندازه ذرات گرافیت در ساخت اکسیدگرافن (GO) به روش هومر و بررسی خواص و ویژگی‌های آن

هاشمی راد، حمیده^۱؛ عربی، هادی^۲؛ سکران، عامر^۱

^۱آزمایشگاه انرژی‌های تجدیدپذیر، مغناطیس و نانوتکنولوژی - گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

^۲هسته پژوهشی ذخیره سازی هیدروژن و باتری یون-لیتیوم، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

اخیراً اکسیدگرافن به دلیل داشتن خواص شیمیایی، الکتریکی، مکانیکی و اپتیکی منحصر به فرد، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. یکی از تنگناهای بسیار مهم تکنولوژی، تولید انبوه اکسیدگرافن است. تهیه این ماده به روش‌های مختلفی انجام شده است که یکی از شاخص‌ترین روش‌ها، روش هومر می‌باشد. براساس این روش، اکسیدگرافن با دو نوع گرافیت به اندازه‌های 325 و 500 mesh تهیه شد. به منظور مشخصه‌یابی ساختاری از آنالیزهای XRD و SEM و برای شناسایی نوع پیوندهای موجود در ساختار و طیف جذبی نمونه‌های بدست آمده به ترتیب از طیف سنجی FT-IR و طیف سنجی UV-Vis استفاده شد. نتایج بدست آمده از XRD نشان می‌دهد که روش هومر، برای نمونه تهیه شده با استفاده از گرافیت با ذرات بزرگ‌تر کارایی مطلوب خود را از دست می‌دهد و نیاز به اصلاحات دارد.

The effect of graphite particles size on graphene oxide (GO) produced by Hummer's method and Investigation of its physical properties

Hashemirad, Hamideh¹; Arabi, Hadi^{1,2}; Sakran, Amer Abdulabbas¹

¹Renewable Energies, Magnetism and Nanotechnology Laboratory, Department of Physics, faculty of science, Ferdowsi University of Mashhad

²Research Center for Hydrogen Storage and Lithium-Ion Batteries, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad

Abstract

Recently, due to the chemical, electrical, optical and mechanical properties of graphene oxide, it has become the subject of interesting and attracting many researchers. One of the most important bottlenecks in technology is mass production of graphene oxide. Graphene oxide was synthesized by different methods; one of the best methods was the Hummer's method. According to this method, Graphene oxide was prepared using two types of graphite with mesh sizes of 325 and 500 mesh. In order to characterize the structure of XRD and SEM analyzes, we used UV-Vis spectroscopy to determine the type of bonds in the structure and absorption spectra of the samples. The results obtained from the XRD show that the Hummer's method, for samples with larger particles has not an effective favorable results and therefore should be modified

PACS No.81

صفحه گرافن ایده‌آل، فقط از اتم‌های کربن با پیوندهای σ تشکیل شده است؛ اما وجود گروه‌های عاملی نظم پیوندهای قوی σ را به هم می‌زند که باعث تغییراتی در ساختار سطح و خواص الکترونی گرافن می‌شود. اکسیدگرافن به سبب رابطه نزدیکی که با گرافن دارد و نیز مزیتی‌های از جمله مقرون به صرفه بودن و

مقدمه

اکسیدگرافن دارای ساختار دو بعدی از اتم‌های کربن است، که روی سطح آن گروه‌های عاملی قرار گرفته است. این گروه‌های عاملی در حین فرآیند ساخت به این صفحات اضافه می‌شوند. یک

ابتدا ۱ g نیترات سدیم را به ۲ g پودر گرافیت اضافه نموده و مخلوط را توسط همزن مغناطیسی هم زده و در دمای صفر درجه نگه می‌داریم. سپس ۵۰ cc اسیدسولفوریک را بسیار آرام به مواد داخل بشر اضافه نموده و بعد از آن مقدار ۷/۳ g پتاسیم پرمنگنات را به تدریج به مدت ۴ ساعت به محلول اضافه نمودیم. پس از اتمام این مرحله، رنگ محلول سبز لجنی می‌باشد. سپس دما را توسط حمام آب تا ۳۵ درجه سانتیگراد بالا برده و مقدار ۱۴۵ cc آب یون زدایی شده را به آرامی به محلول اضافه نمودیم. در مرحله بعد دما محلول را در مدت سه ساعت به صورت پله‌ای به دمای ۷۰ درجه می‌رسانیم. در نهایت، ۷cc آب اکسیژنه را به محلول اضافه نمودیم. که رنگ ماده به رنگ زرد خردلی تبدیل می‌شود که این نشان دهنده‌ی اکسیداسیون کامل گرافیت می‌باشد. محصول نهایی را سه بار با هیدروکلریک اسید ۳٪ (۴۰°C، ۱۵۰cc) و با آب یون زدایی شده، شستشو داده و در نهایت در آون تحت دمای ۵۰°C به مدت ۴۸ ساعت قرار دادیم.

نتایج و بحث

ویژگی‌های اکسیدگرافن سنتز شده به روش هومر و توسط پراش سنج اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی تبدیل فوریه - مادون قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد.

به منظور بررسی ساختاری و تعیین ناخالصی و فازهای ناخواسته ورقه‌های اکسیدگرافن از دستگاه پراش پرتو ایکس در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه دامغان (D8-Advance-Bruker) استفاده شد. الگوهای پراش پرتو ایکس اکسیدگرافن تهیه شده در شکل ۱ که مربوط به نمونه A و B می‌باشد؛ نمایش داده شده است. با توجه به شکل A-۱، قله‌ای بلند در $2\theta = 11^\circ$ مشاهده می‌شود، که مشخصه اصلی ساختار اکسیدگرافن است. حضور قله‌ای کوچک در 26° نشان دهنده وجود گرافیت هست. در این حالت درجه اکسیداسیون پایین است و تقریباً کمتر از ۵۰٪. از گرافیت اکسید نشده است. با توجه به شکل B-۱، قله‌ای بسیار بلند و تیزتر در $2\theta = 12^\circ$ مشاهده می‌شود که نمایانگر احیا شدن اکسیدگرافن می‌باشد. مطابق با این الگوی پراش XRD، اکسیداسیون گرافن تقریباً به طور کامل اتفاق افتاده و قله‌های کوتاه

توانایی بالا در تولید انبوه، انتخاب و مورد مطالعه قرار گرفته است [۱].

روش‌های ساخت به شدت بر روی خواص الکتروشیمیایی اثر می‌گذارند [۲]. روش هومر یک روش شیمیایی است که توسط اکسیداسیون گرافیت و در حضور اسیدهای قوی انجام می‌شود. گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در بین صفحه‌های گرافن، نیروی واندروالس را مختل نموده که این امر برای ورقه‌ای شدن اکسیدگرافن، امری ضروری است [۱]. از لحاظ شیمیایی، اکسیدگرافن به اکسید گرافیت شباهت دارد اما از لحاظ ساختاری بسیار متفاوت هست. اکسیدگرافن بالاترین فرم اکسایش یافته گرافیت است. اکسایش گرافیت با کمک اکسیدکننده‌های قوی از جمله پتاسیم پرمنگنات و پتاسیم کلرات صورت می‌گیرد [۳]. اکسیدگرافن دارای گروه‌های اپوکسی و گروه‌های هیدروکسیل در صفحه و گروه‌های کربونیل و کربوکسیل در لبه‌ها می‌باشد [۲]. این گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار باعث می‌شوند که خاصیت آب دوستی اکسیدگرافن افزایش یافته و مولکول‌های آب بتوانند به راحتی در بین لایه‌ها قرار بگیرند [۴].

خواص الکتریکی، مکانیکی و الکتروشیمیایی به شدت تحت تأثیر این گروه‌های عاملی هستند. که باعث نقص ساختار در اکسیدگرافن و نیز از دست دادن هدایت الکتریکی آن می‌شود که سبب محدود شدن کاربرد این ماده در مواد و دستگاه‌های الکتریکی می‌گردد [۵]. در این کار پژوهشی، دونمونه گرافیت با اندازه ذرات مختلف به روش هومر سنتز شدند.

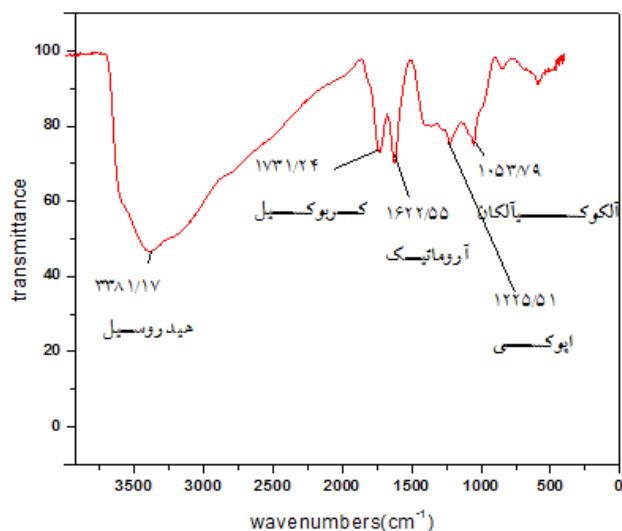
بخش تجربی

ساخت اکسیدگرافن در آزمایشگاه انرژی‌های تجدیدپذیر، نانوتکنولوژی و مغناطیس دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد به انجام رسیده است.

دو نمونه گرافیت فلیک با اندازه ذرات ۳۲۵ mesh و ۵۰۰ از شرکت Alfa Aesar خریداری شد. گرافیت با اندازه ذرات mesh ۳۲۵، نمونه A و با اندازه ذرات mesh ۵۰۰ نمونه B نام گذاری شدند.

برای ساخت اکسیدگرافن به صورت زیر عمل نموده‌ایم:

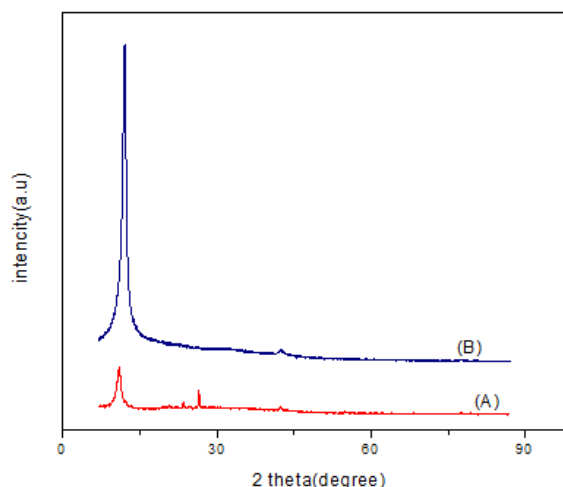
مورفولوژی و ساختار اکسیدگرافن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (مدل LEO 1450 VP) در آزمایشگاه دانشگاه فردوسی مشهد تعیین گردید. شکل ۳ شامل تصاویر SEM اکسیدگرافن نمونه B با بزرگنمایی‌های متفاوت می‌باشد. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، ورقه‌های اکسیدگرافن بخاطر حضور مولکول‌های اکسیژن در بین ورقه‌های گرافیت در حین سنتز و اکسایش نمونه، به صورت ورقه‌های نامنظم روی یکدیگر قرار گرفته‌اند. در طی فرآیند اکسایش، فضای بین لایه‌های گرافیت که از طریق پیوند π به یکدیگر متصل‌اند، به خاطر اضافه شدن گروه‌های عاملی همانند هیدروکسیل، کربوکسیل و اپوکسی افزایش می‌یابد [۶،۷]. در نتیجه پیوند میان این لایه‌ها با انرژی بسیار کمی می‌تواند شکسته شود و ورقه‌های اکسیدگرافن پس از کاهش، به صورت ورقه‌های چین خورده به نظر می‌رسند. علت اصلی چین و چروک روی ورقه‌های اکسیدگرافن، پیوندهای هیدروژنی است که به طور غیریکنواخت روی سطح آنها توزیع شده‌اند و باعث تشکیل گروه‌های عاملی روی سطح اکسیدگرافن می‌شوند [۸].



شکل ۲: طیف سنجی FT-IR اکسیدگرافن

خواص جذب نوری اکسیدگرافن توسط دستگاه طیف سنجی اشعه ماورای بنفش-مرئی (مدل photonix Ar 2015) در مرکز

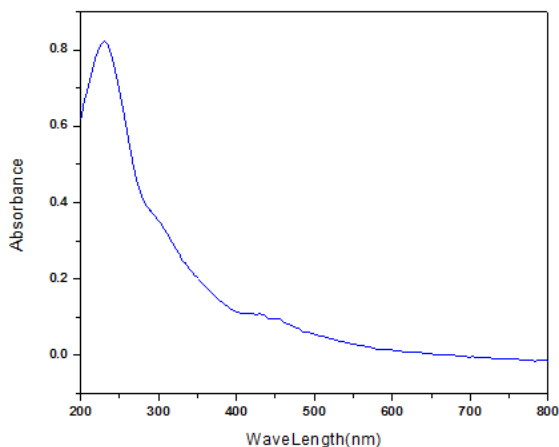
که مربوط به گرافیت می‌باشد حذف شده است. همچنین فاصله بین ورقه‌ها از ۰/۳۴ نانومتر به ۰/۷ نانومتر افزایش یافته است. الگوی پراش XRD دو نمونه نشان می‌دهد که روش هومر برای نمونه A به دلیل بزرگ‌تر بودن اندازه ذرات مناسب نمی‌باشد لذا این روش برای ذرات بزرگ‌تر نیاز به اصلاحات دارد. در نمونه B به علت کوچک‌تر بودن اندازه ذرات گرافیت، نسبت سطح به حجم در این حالت افزایش یافته که مستقیماً بر روی اکسایش گرافیت اثر می‌گذارد.



شکل ۱: طرح پراش پرتو X نمونه A و B

در ادامه این پژوهش، خواص و ویژگی‌های اکسیدگرافن نمونه B به دلیل اینکه کامل اکسید شده است مورد بررسی قرار گرفته است. برای بررسی انواع گروه‌های عاملی تشکیل شده روی ورقه‌های اکسیدگرافن سنتز شده از دستگاه طیف سنجی FT-IR موجود در آزمایشگاه شیمی فیزیک دانشکده علوم دانشگاه فردوسی، در گسترده ۴۰۰-۴۰۰۰ بر سانتی‌متر، استفاده شد. قله‌ی جذب قوی در ۳۳۸۱/۱۴، که مربوط به گروه هیدروکسیل (-OH)، قله جذب گروه کربوکسیل (C=O) در ۱۷۳۱/۲۴ cm^{-1} ، گروه آروماتیک (C=C) در ۱۶۲۲/۵۵ cm^{-1} ، گروه اپوکسی (C-O) در ۱۵۳۷/۹ cm^{-1} و گروه الکوکیآلکان (C-O) در ۱۲۲۵/۵۱ cm^{-1} می‌باشند. شکل ۲ گروه‌های اکسیژن‌دار که گواه اکسایش کامل گرافیت به اکسیدگرافن می‌باشد را نشان می‌دهد.

حضور گروه‌های اکسیژن‌دار از طریق آنالیز FT-IR. گواه موفقیت این روش می‌باشد. به منظور اکسایش کامل برای اندازه ذرات بزرگ‌تر روش هومر باید بهبود یابد. این تحقیق نشان داد که اندازه ذرات گرافیت کوچک‌تر، منجر به اکسیدگرافن خالص‌تر می‌شود.

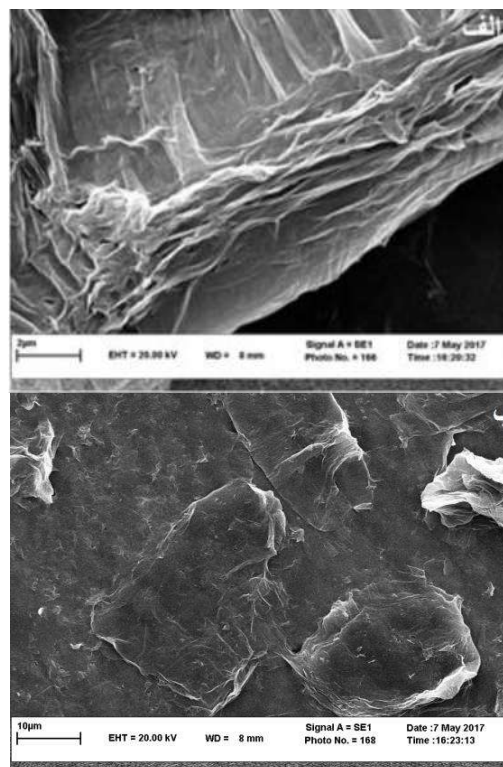


شکل ۴: طیف سنجی UV-Vis اکسیدگرافن

مرجع‌ها

- [۱] B. Alder and T. Wainwright; "Phase transition in elastic disks"; *Physical Review*, 1962. **127**(2): p. 359.
- [۲] P. Dietl; "Numerical Studies Of Electronic Transport Through Graphene Nanoribbons With Disorder"; *Karlsruhe Institute of Technology*, 2009.
- [۳] C.K. Chua , Z. Sofer and M. Pumera; "Graphite oxides: effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition"; *Chemistry–A European Journal*, 2012. **18**(42): p. 13453-13459.
- [۴] A.K. Geim and K.S. Novoselov; "The rise of graphene"; *Nature materials*, 2007. **6**(3): p. 183-191.
- [۵] D. Chen, H. Feng and J. Li; "Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications"; *Chemical reviews*, 2012. **112**(11): p. 6027-6053.
- [۶] X. Tong, et al; "Controllable synthesis of graphene sheets with different numbers of layers and effect of the number of graphene layers on the specific capacity of anode material in lithium-ion batteries"; *Journal of Solid State Chemistry*, 2011. **184**(5): p. 982-989.
- [۷] T. Szabó, O. Berkesi and I. Dékány ; "DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide"; *Carbon*, 2005. **43**(15): p. 3186-3189.
- [۸] X. Su, et al; "A simple method for preparing graphene nano-sheets at low temperature"; *Advanced Powder Technology*, 2013. **24**(1): p. 317-323.
- [۹] K. Hui, et al; "Green synthesis of dimension-controlled silver nanoparticle-graphene oxide with in situ ultrasonication"; *Acta Materialia*, 2014. **64**: p. 326-332.

تحقیق و توسعه مرکز دانشگاه فردوسی مشهد مورد مطالعه قرار گرفت. اکسیدگرافن دارای بیشینه‌ی قله جذب ۲۳۰ نانومتر بوده که به گذار $\pi-\pi^*$ پیوندهای اتمی کربن-کربن نسبت داده می‌شود. همچنین یک قله‌ی شانه‌ای نیز در حدود ۳۰۰ نانومتر وجود دارد که ناشی از گذارهای $\pi-\pi^*$ پیوندهای آروماتیک کربن-اکسیژن است که با کاهش اکسیدگرافن، معمولاً شیفت قرمز برای قله اول و همچنین حذف شانه مشاهده می‌شود [۹]. مطابق شکل ۴ قله‌ی مشخصه اکسیدگرافن و شانه وجود دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود هر چه طول موج افزایش می‌یابد، نمودار جذب سیر نزولی خودش را ادامه می‌دهد. به دلیل جذب پایین نور، اکسیدگرافن کاربردهای اپتیکی فراوانی دارد.



شکل ۳: تصاویر SEM با بزرگنمایی (الف) ۵۰۰۰، (ب) ۲۰۰۰

نتیجه‌گیری

اکسیدگرافن به روش هومر با اندازه ذره کوچک‌تر با موفقیت تهیه شد که الگوی پراش پرتو X، تصاویر SEM، و هم‌چنین