بیست و پنجمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و یازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شیراز،
شیراز، ایران.
۹-۱۱ بهمن ۱۳۹۷

بررسی اپتیکی و ساختاری اکسیدگرافن سنتز شده به دو روش اسنودن مایر و روش اصلاح شده هامرز

کبری زارعی، رسول ملک فر، هاجر قنبری

malekfar@modares.ac.ir

چکیده - استفاده از نانوساختارها در حوزه‌های مختلف از جمله پزشکی، دارو، صنعت و محیط زیست توسعه فراوانی داشته است. در این میان، اکسیدگرافن به عنوان یک ماده دوبعدی به دلیل خصوصیاتی چون سطح ویژه بالا، هزینه پایین، آبدوستی و... کاربردهای زیادی پیدا کرده است. در این پژوهش، سنتز اکسیدگرافن به دو روش اسنودن مایر و روش اصلاح شده هامرز انجام شده و به کمک آنالیزهای طیف‌سنجی FTIR ، UV-vis ، Raman و الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) مشخصه‌یابی شده است. بررسی نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که کیفیت اکسیدگرافن سنتز شده به روش اصلاح شده هامرز بیشتر از روش اسنودن مایر است.

کلید واژه- اکسید گرافن، روش اسنودن مایر، روش اصلاح شده هومرز، نانوساختار

Optical and structural study of synthesized graphene oxide by Snowden Meier and modified Hummers method

Kobra Zarei, Rasoul Malekfar, Hajar Ghanbari

malekfar@modares.ac.ir

Abstract- **The use of nanoparticles in various fields, including medical, medicine, industry and the environment, has been widely developed. Amongly, graphene oxide as a 2D material has been widely used due to the high surface, low production cost, hydrophilicity, and etc. In this research, the synthesis of graphene oxide was carried out using Snowden Meier and modified Hummers method, and the characteristics were performed by FTIR, UV-vis, and Raman spectroscopy and XRD pattern analysis. The results show that the quality of the synthesized graphene oxide by the modified Hummers method is more than the Snowden Meier method.**

[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-08-02]

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

مقدمه

اکسیدگرافن، ماده‌ای دوبعدی به صورت تک‌لایه از گرافن، با ساختار شش‌ضلعی و بلوری است که دارای گروه‌های اکسیژن‌دار مانند هیدروکسل، کربونیل و آلکوکسی می‌باشد. اکسیدگرافن تک‌لایه، واحد ساختمانی اصلی ذرات اکسیدگرافیت است، اینماده با گروههای عاملی حاوی اکسیژن روی صفحه قاعده و در گوشه پیوند کوالانسی برقرار می‌کند. بنابراین، متشکل از مخلوطی از اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp^2 و sp^3 است[۱]. محلول کلوئیدی اکسیدگرافن تک‌لایه می‌تواند در نانوکامپوزیت‌های پلیمری، سلول‌های خورشیدی، ابرخازن و غیره مورد استفاده قرار گیرد. چندین روش برای سنتز اکسیدگرافن وجود دارد که عبارتند از: برودی، اسنودن مایر، هامرز، تور، سان، پنگ و روش چهارمرحله‌ای. در تمام این روش‌ها برای تهیه اکسیدگرافن برخی از محدودیت‌ها وجود دارد. استفاده از نیترات سدیم یا کلرات پتاسیم باعث انفجار و اسید نیتریک باعث نقص در ساختار اکسیدگرافن می‌شود. همچنین تصفیه طولانی و وقت‌گیر، سانتریفیوژ با چرخه‌های شستشوی زیاد و دیگر جنبه‌ها به شدت بر محصول نهایی تاثیر می‌گذارد[۲]. در این پژوهش، اکسیدگرافن با اکسایش گرافیت به صورت شیمیایی با استفاده از دو روش اسنودن مایر و روش اصلاح شده هامرز سنتز شد. آنالیز محصولات سنتزشده توسط آنالیزهای طیف‌سنجی Raman، FTIR، UV-vis و الگوی پراش اشعه ایکس مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد

پودر گرافیت (۴۴μm)، نیترات‌سدیم، پرمنگنات‌پتاسیم، پتاسیم‌کلرید و پتاسیم‌نیترات از شرکت مرک آلمان خریداری شده‌اند. اسیدسولفوریک (۹۷٪-۹۵٪)، اسید-نیترات(۶۵٪)، هیدروکلریک اسید(۱۰٪)،آب‌اکسیژنه(۳۰٪) از شرکت فلوکا تهیه شدند. در این پژوهش از دستگاه Raman spectrometer مدل TAKRAM P50C0R 10 micro، ساخت کشورIran، دستگاه FTIR spectrometer مدل Nexus- 670 ساخت کشور USA، دستگاه UV-vis spectrometer مدل T80+ model spectrometer manufactured by PG Instruments Ltd ساخت کشور England و دستگاه X-Ray Diffraction مدل X' pert ساخت کشور Holland جهت آنالیز فازی و ریزساختاری و مقایسه نتایج استفاده شده است.

روش‌ها

- در روش اسنودن مایر ابتدا به ۱g پودر گرافیت درون یک بشر ۲۰۰cc، ۰/۵g پودر نیترات‌پتاسیم اضافه و ظرف حاوی مواد درون حمام یخ با دمای مناسب قرار داده شد. در مرحله بعد، مقدار ۱۸cc اسیدسولفوریک به همراه ۹cc اسیدنیتریک به محلول اضافه و به مدت ۱۰min با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰rpm مخلوط شدند. پس از آن، مقدار ۱۱g پودر کلریدپتاسیم در مدت ۲h به دیگر مواد اضافه شد. سپس، ماده مورد نظر بصورت ایزوله، بمدت ۵ روز برروی همزن مغناطیسی قرار داده شد. با انجام عمل شستشو به کمک سانتریفیوژ، ذرات باقی‌مانده از محلول جدا شد. پس از آنکه pH محلول به مقدار خنثی رسید، مواد درون آون خلا با دمای ۶۰°C به مدت ۲۴h خشک شدند. مواد خشک شده در نسبت مساوی آب و

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

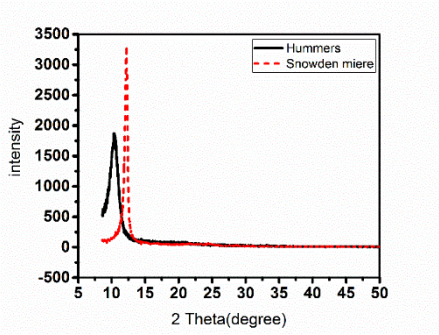
[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-08-02]

اتانول به مدت ۲h بوسیله حمام آلتراسونیک پراکنده شدند و اکسیدگرافن حاصل شد.

- در روش اصلاح شده هامرز، ۲۰cc اسید سولفوریک ٪۹۸ در بشر ۲۰۰cc درون یک حمام یخ قرار داده می‌شود. سپس ۳g پرمنگنات‌پتاسیم به ۰/۵g پودر گرافیت و ۰/۵g نیترات‌سدیم اضافه می‌شود. بشر، از حمام آب و یخ بیرون آورد شده و به مدت ۲h برروی دستگاه همزن قرار گرفت. پس از رسیدن دمای محلول به ۴۵°C، ۱۰۰cc آب دیونیزه به صورت قطره‌چکانی به محلول در حال هم‌زدن اضافه شد. هنگامی که دمای محلول به ۶۵°C رسید، ۵۰cc آب دیونیزه آرام آرام به آن اضافه شد. در مرحله بعد، آب اکسیژنه جهت متوقف کردن واکنش‌های گازی و سپس ۲۰۰cc آب اضافه و درنهایت مخلوط از روی همزن برداشته شد. برای ته نشین شدن مخلوط به ۱۶h زمان احتیاج است تا فاز بالایی جدا و از سیستم خارج شود. ۵۰cc آب دیونیزه به رسوب فوق اضافه و محلول از کاغذ صافی عبور داده شد. رسوب روی کاغذ صافی با هیدرکلریک‌اسید ٪۱۰ شسته و با افزودن ۵۰cc آب دیونیزه به رسوب، عملیات شستشو شروع و تا رسیدن به pH خنثی ادامه یافت. سرانجام، قسمتی ته‌نشین و فاز سبکتر بالایی که زرد پررنگ بود، سوسپانسیون پایدار اکسیدگرافن می باشد.

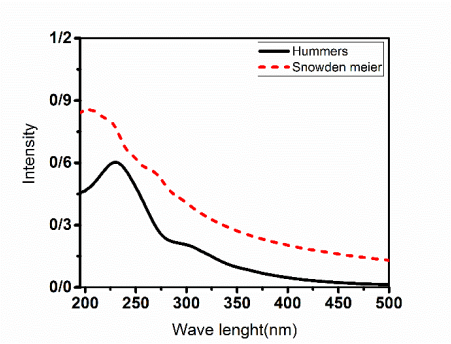
نتایج و بحث

بررسی‌های الگوهای پراش اشعه ایکس نشان داد که این مواد در محدوده زوایای ۱۱ تا ۱۳ درجه دارای قله هستند. این قله‌های XRD ، مربوط به اکسیدگرافن است. مقایسه این الگوها با الگوی گرافیت اولیه گویای اکسیدشدن گرافیت‌ها است. درجه اکسیداسیون در روش هامرز اصلاح‌شده با توجه به بازتر شدن صفحات بالاتر است.



شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس اکسیدگرافن تهیه شده به روش اصلاح شده هامرز و اسنودن مایر

در آنالیز طیف‌سنجی فرابنفش–مرئی مربوط به اکسیدگرافن، بیشینه جذب در اطراف طول موج ۲۳۰nm می‌باشد که به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ پیوند دوگانه کربن – کربن (C=C) وابسته است. قله دوم در حدود طول موج ۳۰۰nm رخ می‌دهد و اغلب به انتقالات الکترونی $n \rightarrow \pi^*$ مرتبط با پیوند گروه‌های کربوکسیلی (C=O) اختصاص دارد[۳]. همانطور که مشاهده می‌شود قله مربوط به انتقال دوگانه در ۲۳۰nm و در روش اسنودن مایر در حدود ۲۰۰nm مشاهده می‌شود. انتقال این قله به مقادیر بالاتر یا پایین‌تر از ۲۳۰nm به معنی عدم تکمیل فرایند اکسیداسیون گرافیت در روش اسنودن مایر است(شکل۲).



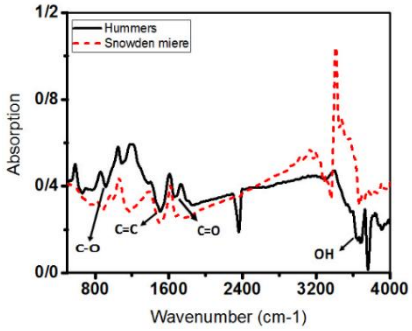
شکل ۲: نتیجه آنالیز طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی اکسیدگرافن تهیه شده به روش اصلاح شده هامرز و اسنودن مایر

نتایج آنالیز طیف‌سنجی FTIR مربوط به اکسیدگرافن، می‌تواند مقدار حضور و نوع گروه‌های عاملی موجود برروی اکسیدگرافن را تعیین کند. با توجه به شکل ۳، در روش اصلاح شده هامرز، شدت و عرض قله پهن مربوط به

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

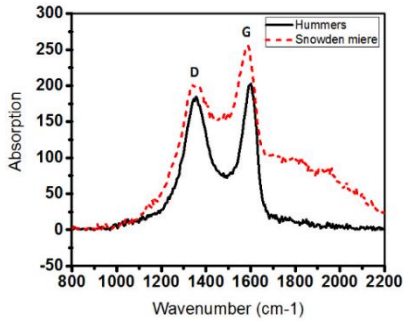
[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-08-02]

پیوندهای هیدروکسیل در cm^{-1}۳۶۰۰ ، کربوکسیل در cm^{-1} ۱۷۰۰ ، $c = c$ در cm^{-1}۱۵۰۰ و اپوکسید در cm^{-1}۱۰۹۰ می‌باشد که با گزارشات مربوط به طیف FTIR اکسیدگرافن در تحقیقات دیگر مطابقت بیشتری دارد[۴].



شکل۳: نتیجه آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز اکسیدگرافن تهیه شده به روش اسنودن مایر و روش هامرز اصلاح شده

در طیف رامان اکسیدگرافن سنتز شده باندهای G و D دیده می‌شود. باند G مربوط به اوربیتال‌های هیبریدی SP^2 و نشان‌دهنده شش ضلعی‌های منظم کربنی در صفحه گرافن می‌باشد که در محدوده cm^{-1}۱۶۰۰ مشاهده می‌شود و باند D مربوط به شکست‌ها و بی‌نظمی‌های محدوده‌های با اوربیتال هیبریدی SP^2 بدلیل اکسایش و البته عیوب ایجاد شده در ساختار صفحات گرافن به خصوص در لبه‌های آنها می‌باشد که در محدوده cm^{-1}۱۳۶۳ مشاهده می‌شود (شکل۴)[۵].



شکل۴: نتیجه آنالیز طیف‌سنجی رامان اکسیدگرافن تهیه شده به روش اسنودن مایر و روش هامرز اصلاح شده

نتیجه‌گیری

در این پژوهش اکسیدگرافن به دو روش اسنودن مایر و روش اصلاح شده هامرز سنتز شد. تاثیر روش فرآوری و مدت زمان واکنش بر کیفیت محصول نهایی، با استفاده از مقایسه نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که اکسیدگرافن سنتزشده به روش اصلاح شده هامرز نسبت به روش اسنودن مایر دارای کیفیت بیشتری از نظر تشکیل گروه-های عاملی است. عدم حضور و یا ضعیف بودن برخی قله‌ها در روش اسنودن مایر نشان‌دهنده آنست که گرافیت اولیه به خوبی اکسید نشده است. همچنین استفاده از دو اکسیدکننده قوی و مدت زمان لایه برداری طولانی در روش اسنودن مایر باعث می‌شود سوسپانسون نهایی دارای ناخالصی باشد که این موضوع در جابه‌جایی صفحات در XRD و جابه‌جایی طول موجی قله جذب در UV-vis دیده و در نتیجه اکسیدگرافن با کیفیت پایینتری تولید می‌شود.

مرجع‌ها

[1] S.P. Daniel R. Dreyer, Christopher W. Bielawski and, R.S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide", Chemical Society Reviews, p 228-240, 2009.

[2] F. Pendolino, N. Armata, "Graphene Oxide in environmental remediation process", Springer briefs in applied sciences and technology, p 7-12,2017

[3] Q. Lai, S. Zhu, X. Luo, M. Zou, S. Huang "Ultraviolet visible spectroscopy of graphene oxides", AIP Adv,2012

[4] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, "Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide", Nat Chem, p 581–587,2010

[5] KN. Kudin, B. Ozbas, HC. Schniepp, "Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets", Nano Lett, p 36–41,2008

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2025-08-02]