

ساخت و مشخصه‌یابی نانوصفحات گرافن و اکسیدگرافن

آشکاران، علی اکبر؛ امینی، میلاد

گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر

چکیده

در این مقاله برای ساخت اکسیدگرافن از پودر گرافیت به عنوان ماده اولیه استفاده شد. برای این منظور طی یک فرآیند با دمای ثابت با افزودن پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$) به محلول اسید سولفوریک (H_2SO_4) غلیظ، پودر گرافیت اولیه به نانوصفحات اکسیدگرافن تبدیل شدند. در ادامه نیز برای تبدیل اکسیدگرافن به گرافن کاهیده که اصطلاحاً به این مرحله، مرحله‌ی احیاء (*reduction*) گفته می‌شود، از هیدرازین بهره گرفتیم. جهت بررسی مشخصه‌های نانوصفحات گرافن و اکسیدگرافن از میکروسکوپ الکترونی روبشی (*SEM*)، پراش اشعه ایکس (*XRD*)، طیف‌سنجی نوری فرابنفش مرئی (*UV-Vis*) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (*FT-IR*) استفاده شده است. نتایج پراش اشعه ایکس تشکیل فاز بلوری اکسیدگرافن و گرافن را نشان دادند. قله‌های جذبی ظاهر شده در نتایج آنالیز *UV-Vis* بیانگر تبدیل اکسیدگرافن به گرافن در اثر فرآیند کاهش می‌باشد. همچنین مطالعات میکروسکوپی انجام شده بر روی نانوساختارهای تولید شده نشان‌دهنده تشکیل ساختارهای صفحه‌ای شکل و نسبتاً چروکیده هستند. نتایج حاکی از آن است که تشکیل این صفحات منوط به رعایت دمای ثابت در حین فرآیند ساخت اکسیدگرافن و گرافن می‌باشد.

Synthesis and Characterization of Graphene and Graphene Oxide Nano-sheets

Ashkarran, Ali Akbar; Amini, Milad

Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, University of Mazandaran, Babolsar

Abstract

In this paper, graphite powder as raw material for making graphene oxide is used. For this purpose the primary graphite powder changes to graphene oxide nanosheets using a process of constant temperature by adding potassium permanganate solution of concentrated sulfuric acid, Graphene oxide changed to graphene in a reduction process using hydrazine as a reducing agent. For characterization of graphene and graphene oxide nanosheets scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) was used. The results of X-ray diffraction reveal formation of crystalline phase of graphene and graphene oxide phases. UV-Vis absorption spectroscopy also showed graphene oxide changed to graphene. Also Microscopic studies conducted on the produced nanostructures demonstrated wrinkle-shaped planar structures. The results verified that formation of this sheets depend on reaction temperature.

مقدمه

گرافن دارای ساختار دوبعدی است که اتم‌های کربن درآرایی پنج‌ضلعی به صورت صفحه‌های نازک با ضخامت یک اتم در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند [۱]. گرافن و اکسیدگرافن به دلیل خواص فیزیکی مانند مدول یانگ بالا، پایداری گرمایی و رسانایی الکتریکی در چند سال اخیر توجه زیادی را به خود معطوف

کردند [۲]. ساخت اکسیدگرافن از روش هامر^۱ یکی از معمول-ترین و پربازده‌ترین روش‌های ساخت اکسیدگرافن می‌باشد که در سالهای اخیر توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نموده و ما نیز در این مقاله از این روش استفاده نموده‌ایم [۳].

¹ Hummer Method

حل می‌کنیم. برای این منظور می‌توان از دستگاه فراصوت^۳ استفاده کنیم. جهت احیا و تبدیل اکسیدگرافن به گرافن به ازای هر 100mg/100ml از محلول، مقدار ۱ سی‌سی هیدرازین به آن اضافه می‌کنیم. ابتدا یک حمام آب در دمای ۹۵ درجه (بین ۸۰ تا ۹۵ درجه) آماده کرده سپس مقدار 100 mg/100 ml از محلول نهایی اکسیدگرافن را به مدت ۴۵ دقیقه در آن دما قرار داده و سپس ۱ سی‌سی هیدرازین به آن اضافه می‌کنیم و مجدداً به مدت ۴۵ دقیقه اجازه می‌دهیم در همان دما (۹۵ درجه سانتی‌گراد) بماند. در نهایت محلول را از حمام خارج کرده و جهت حذف هیدرازین دو مرتبه با آب شستشو می‌دهیم و هر بار نیز با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با دور ۸۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه شسته می‌شود تا هیدرازین و مواد اضافی باقی‌مانده شسته و حذف شوند. محلول باقی‌مانده را درون ظرف شیشه‌ای قرار داده و اجازه می‌دهیم که با دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت به خوبی خشک شود.

در این پژوهش به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی نوری فرابنفش مرئی (UV-Vis) و پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و همچنین صفحه‌ای بودن نانو ساختارهای گرافن و اکسیدگرافن بررسی می‌شوند.

مشخصات دستگاه‌هایی که از آن‌ها استفاده گردیده، عبارت است از: XRD با استفاده از دستگاه Phillips و اشعه‌ی K_{α} مس، FT-IR با استفاده از Bruker مدل 27 Tensor، SEM با استفاده از دستگاه VEGA\TESCAN LMU در ولتاژ ۱۵ کیلوولت و آنالیز UV-Vis با استفاده از دستگاه Optizen POP، در بازه‌ی ۱۱۰ الی ۲۰۰ نانومتر صورت گرفت.

نتایج

به منظور مطالعه و بررسی شکل و اندازه نانوصفحات از آنالیز SEM استفاده می‌شود. تصاویر مربوط به SEM نانوصفحات گرافن و اکسیدگرافن در شکل (۱) نمایش داده شده است.

در این تحقیق ابتدا با اعمال تغییرات جزئی در روش هامر اکسیدگرافن ساخته می‌شود. سپس طی یک فرآیند کاهشی در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد اکسیدگرافن احیاء و به گرافن تبدیل خواهد شد. در انتها نیز خواص فیزیکی و شیمیایی نانوساختارهای تولید شده توسط آنالیزهای مختلف بررسی می‌شود.

جزئیات آزمایش

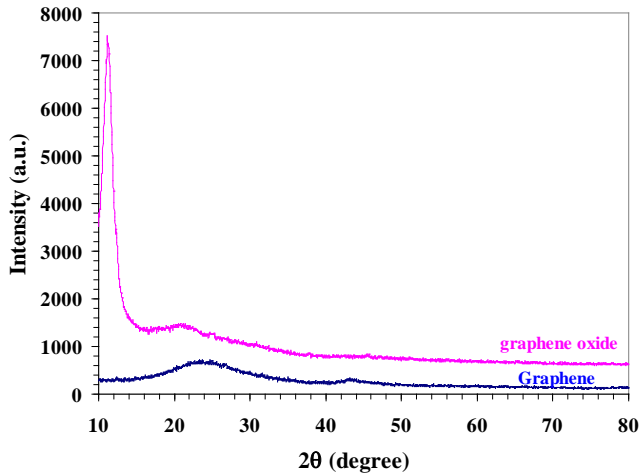
برای ساخت اکسیدگرافن ابتدا ۰/۵ گرم از پودر گرافیت را در ۲۵ سی‌سی محلول H_2SO_4 غلیظ تحت هم خوردن اضافه می‌کنیم. این عمل در دمای اتاق انجام شده و محلول فوق ۱۵ دقیقه باید تحت هم خوردن باقی بماند. سپس محلول را در حمام آب و یخ قرار داده و به آرامی ۳ گرم پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$) به آن اضافه می‌کنیم. بعد از ۱۵ دقیقه محلول را از حمام آب و یخ بیرون آورده بعد از رسیدن به دمای اتاق درون حمام آب گرم قرار می‌دهیم. محلول فوق که در حال هم خوردن می‌باشد باید تحت دمای ۳۷ درجه به مدت ۲ ساعت قرار گیرد. ثابت بودن دمای محلول تحت هم خوردن از مهم‌ترین نکات این آزمایش می‌باشد. سپس محلول از حمام بیرون آورده شد و بعد از رسیدن به دمای اتاق به آرامی ۵۰ سی‌سی آب یونیزه^۲ به آن اضافه می‌کنیم. سپس برای ادامه‌ی واکنش ۱۰۰ سی‌سی دیگر آب یونیزه و متعاقباً ۳ سی‌سی H_2O_2 (30%) به آن اضافه کرده تا پرمنگنات باقی‌مانده به یون منگنز قابل حل تبدیل شود. سپس محلول فوق را ۳ بار با HCl (1M) و ۳ بار با آب شستشو کرده و هر بار برای ته‌نشین‌سازی محلول از سانتریفیوژ با دور ۶۰۰۰ به مدت ۱۵ دقیقه استفاده کردیم. در پایان محلول نهایی را در یک ظرف مناسب و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار دادیم تا در نهایت صفحات قهوه‌ای رنگ اکسیدگرافن به دست آمد.

مرحله‌ی بعد، مرحله کاهش می‌باشد که برای تهیه گرافن از آن بهره می‌بریم. در این روش ابتدا ورقه‌های گرافن ساخته شده در مرحله قبل را به تکه‌های کوچکتر برش داده و درون آب یونیزه

² Deionized water

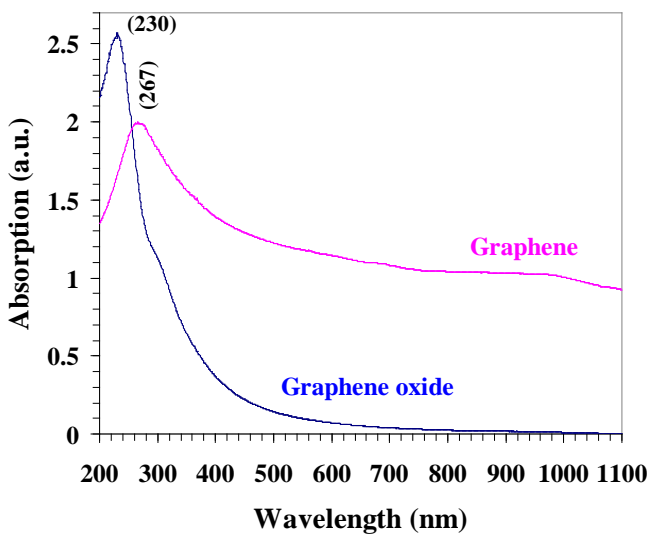
³ Ultrasonic

پراش از صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) است که نشان‌دهنده‌ی ساختار لایه‌ای گرافیتی که مربوط به پراش از فاز گرافیت است، می‌باشند [۵].

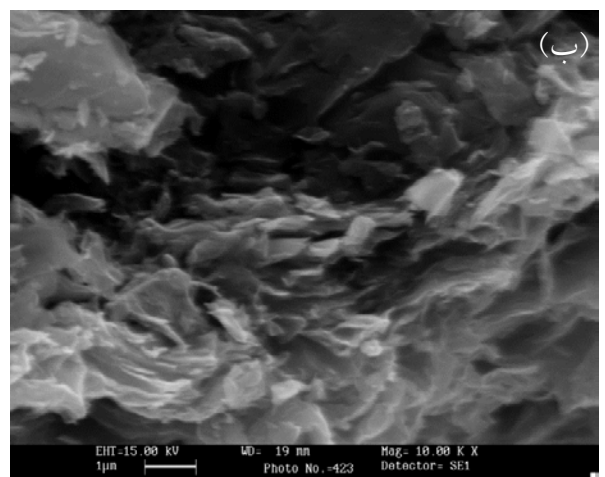
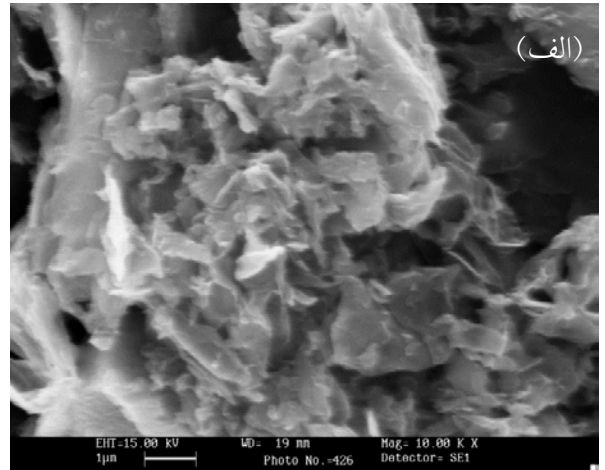


شکل (۲): آنالیز XRD نانو صفحات گرافن و اکسیدگرافن.

شکل (۳) طیف‌سنجی UV-Vis محلول‌های گرافن و اکسیدگرافن را نشان می‌دهد. با بررسی اطلاعات دریافتی از آنالیز محلول‌های گرافن و اکسیدگرافن مشخص شد که قله‌های ناشی از جذب آن‌ها به ترتیب در حدود ۲۳۰ و ۲۶۷ نانومتر می‌باشند که این مهم صحت تشکیل نانو صفحات گرافن و اکسیدگرافن را بیان می‌دارد.



شکل (۳): نمودار آنالیز UV-vis نانو صفحات گرافن و اکسیدگرافن.



شکل (۱): تصاویر SEM نانوصفات (الف) اکسیدگرافن (ب) گرافن.

همانطور که از شکل مشخص است نانوصفات گرافن که بر روی هم تجمع کرده‌اند به خوبی مشخص است. تصاویر به دست آمده نشان می‌دهند که ساختارهای نهایی تشکیل شده به صورت ورقه‌های مچاله شده روی هم قرار می‌گیرند. ساختار دو بعدی و صفحه‌ای شکل گرافن که از احیاء اکسیدگرافن به دست آمده است نیز که در شکل ۱ ب نمایش داده شده است، به وضوح تشکیل صفحات نانومتری گرافن را تأیید می‌کند.

شکل (۲) الگوی پراش XRD اکسیدگرافن را نمایش می‌دهد. نمودار به دست آمده نشان می‌دهد که قله‌ی مشخصه‌ی اکسیدگرافن در زاویه $10^{\circ} \sim 20^{\circ}$ درجه است [۴]. همچنین نمودار XRD اکسیدگرافن کاهیده شامل دو قله نسبتاً پهن در زوایای تقریبی ۲۶ درجه و ۴۳ درجه می‌باشد. قله‌های ظاهر شده منطبق با

تصویر نشان داده شده در شکل ۵ (سمت چپ) مربوط به محلول اکسیدگرافن می‌باشد که با غلظت ۱۰ mg/ml به رنگ قهوه‌ای دیده می‌شود و تصویر سمت راست مربوط به محلول گرافن می‌باشد که به رنگ سیاه مشخص است. رنگ نمونه‌های به دست آمده به وضوح بیانگر تشکیل گرافن و اکسیدگرافن می‌باشند. بنابراین نتایج به دست آمده با دقت مناسبی تشکیل نانوصفحات گرافن و اکسیدگرافن را به روش هامر تغییر یافته نشان دادند.

نتیجه‌گیری

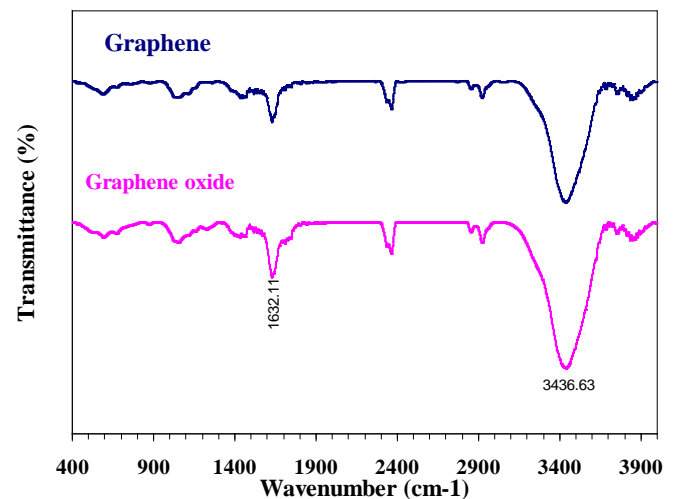
در این پژوهش نانو صفحات اکسیدگرافن به روش هامر با استفاده از پودر گرافیت به عنوان ماده اولیه ساخته شدند. نتایج به دست آمده از تصویربرداری SEM نشان دادند که نانوصفحات اکسیدگرافن با ابعاد نانومتری و بصورت ورقه‌های مچاله شده تشکیل شدند. همچنین آنالیز XRD نیز با قله‌ای در محدوده 2θ برابر ۱۰ درجه موید شکل‌گیری نانوصفحات اکسیدگرافن و گرافن می‌باشد. همان گونه که نتایج آنالیز FT-IR نیز نشان داد در اثر اعمال فرآیند احیا توسط هیدرازین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار از صفحات اکسیدگرافن حذف شدند. همچنین آنالیز XRD مربوط به نانوصفحات گرافن با قله‌هایی در محدوده ۲۶ و ۴۳ درجه شکل‌گیری نانوصفحات اکسیدگرافن و گرافن را تأیید نمود. بنابراین با تحلیل و بررسی داده‌های موجود می‌توان با دقت مناسبی تشکیل نانوصفحات اکسیدگرافن و گرافن را تأیید کرد.

مراجع

- [1] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin; "Production, Properties and Potential of Graphene"; *Carbon* **48** (2010) 2127-2159.
- [2] L. Wang, X. Shem, B. Wang, J. Yao, and J. Park; "Synthesis and Characterization of Hydrophilic and Organophilic Graphene Nanosheets"; *Carbon* **47**, (2009) 1359-1364.
- [3] W. Che, and L. Yan; "Preparation of Graphene by a low-temperature Thermal Reduction at Atmosphere Pressure"; *Nanoscale* **2**, (2010) 559-563
- [4] Y. X. Wang, S. L. Chon, H. K. Liu, and S. X. Don; "Reduced Graphene Oxide with Superior Cycling Stability and Rate Capability for Sodium Storage"; *Carbon* **57**, (2013) 202-208.
- [5] R. Long, S. H. Zhou, B. J. Wiley, and Y. Xiong; "Oxidative Etching for Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Atomic Addition and Subtraction"; *Chemical Society Reviews* **43**, (2014) 6288-6310.

در واقع قله‌ی جذبی ظاهر شده در ۲۳۰ نانومتر به عنوان مشخصه پیوند C-C و ظهور یک شانه در محدوده ۲۹۵ نانومتر ناشی از پیوند C=O می‌باشد. پس از کاهش شیمیایی اکسیدگرافن و از بین رفتن گروه‌های عاملی اکسیژنی قله‌ی جذبی ظاهر شده در طول موج ۲۳۰ نانومتر، انتقال به قرمز پیدا کرده و همچنین شانه ظاهر شده نیز حذف می‌شود.

شکل (۴) طیف جذبی FT-IR مربوط به نمونه گرافن و اکسیدگرافن را نمایش می‌دهد. اطلاعات حاصل از این طیف نشان می‌دهد که برای نانوصفحات اکسیدگرافن عدد موج ظاهر شده در 3436.63 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی O-H و همچنین عدد موج 1632.11 cm^{-1} به گروه‌های کربونیل C=H نسبت داده می‌شود [۳].



شکل (۴): نمودار آنالیز FT-IR مربوط به گرافن و اکسیدگرافن.



شکل (۵): تصویر محلول‌های اکسیدگرافن و گرافن.