

الله أكبر



دانشگاه لرستان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

عنوان پایان نامه

تهیه میدروژنهای بر پایه گرافن و بررسی کاربردهای آنها

مکاترش

علی اکبر شیرینی نجف بکلو

استاد راهنما

دکتر عباس دادخواه تهرانی

دکتر محسن عادلی

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی

شهریور ۱۳۹۳

همه امتیازات این پایان نامه به دانشگاه لرستان تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب در مجلات، سمینار یا سخنرانی ها، باید نام دانشگاه لرستان (استاد یا استید را به نامی پایان نامه) و نام دانشجو با ذکر مأخذ و ضمن کسب مجوز از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.

خداوند

دستهایم خالی است و دلم غرق در آرزوها

یاب قدرتی بیکرانت دستانم را تواناگردان

یادلم را از آرزوهای دست نیافتنی خالی کن

کوشش بگیر

تقدیم بہ

روح مادر عزیزم...

## تقدیم و تشکر

کاش می شد اما... .

عمر ما تقدیر طولانی نیست که مسیر زندگی را یک بار برای کسب تجربه بیماییم و بار دیگر برای به کار بردن تجربه یاد زندگی. میاید دل به دیار زده و باهر اس قدم در جاده‌ی زندگی بگذاری (مسیری که در طول آن نه راه‌نمایی حضور دارد نه چراغی) و یا ابتدا خود را به چراغ روشن آگاهی مجزغمانی و سپس با ایمان و اطمینان پاد راه بگذاری.

لازم می‌دانم پاس بی‌پایان خود را نشان کنم به:

استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر عباس دادخواه تهرانی و جناب آقای پروفور محسن حادلی که وجودشان دریایی از علم و محبت است و آموختن علم در محضر ایشان از افتخارات بزرگ زندگی من می‌باشد. و از این دو عزیز به پاس زحمات و راه‌نمایی‌ها و محبت‌هایشان تشکر می‌کنم و می‌دانم آنچه مرا آموختند جبران کردنی نیست. از جناب آقای دکتر ابراهیم مهدی پور و جناب آقای دکتر فرحمن حکیم پور که زحمت مطالعه و داوری پایان نامه را قبول نمودند، تشکر می‌کنم.

پاسکزارم...

از زحمات بی‌دیغ پدر بزرگوارم، برادر و خواهران دوست داشتنی ام  
از همسر مهربانم؛ یاریکر، همیشگی ام که در طول تحصیل همراه و بهکام من بوده است

از تمام دوستان و هم‌رئان گرامی آقایان احسان دولت‌مند، یاسر محمدی، علی بدایغی، یحیی تکر، عباس فغانی، مصیب افضلی، حامد جواد پور، علی گراوند، رحمان کاظمی، مهدی محمدی و خانم‌ها مریم صمیمی، مناز نورالهی، مریم سلطانی، پریش پور احمدیان، مولود رحیم پور، زینب رفیعی، زهرا سیرانوند، سحر قلندر حمت، فائزه حسامی، پریش ملایی، زهرا انصاریان، شیرین دانش‌نیا، بهشته خدادادی، خدیجه کردعلیوند و تمام عزیزانی که در طول اجرائی پروژه یاری ام نمودند، پاسکزارم و برای ایشان آرزوی موفقیت و کامیابی می‌نمایم.

علی اکبر شیری

شهریور ۱۳۹۳

فصل اول (مقدمه)

۲	نانو تکنولوژی	۱-۱
۳	فولرن ها	۲-۱
۳	نانو لوله های کربنی	۳-۱
۴	گرافیت	۴-۱
۴	گرافن	۵-۱
۵	تعیین خصوصیات	۶-۱
۵	روشهای تولید گرافن و نانو موادی بر پایه گرافن	۷-۱
۶	رشد هم بافته با دفع حرارتی اتم های سیلیس از سطح کاربید سیلیسیم	۱-۷-۱
۶	رسوب دهی شیمیایی بخار بر روی فلزات انتقالی	۲-۷-۱
۷	لایه لایه کردن میکرومکانیکی گرافیت	۳-۷-۱
۸	کاهش گرافن اکساید	۴-۷-۱
۹	باز کردن نانو لوله های کربنی	۵-۷-۱
۱۱	خواص فیزیکی و شیمیایی گرافن و نانومواد بر پایه گرافن	۸-۱
۱۱	اصلاح سطح گرافن و نانومواد بر پایه گرافن	۹-۱
۱۲	اتصال کووالانسی	۱-۹-۱
۱۴	اتصال غیر کووالانسی	۲-۹-۱
۱۶	گرافیت اکساید	۱۰-۱
۱۷	کاربرد های گرافیت اکسید	۱-۱۰-۱
۱۸	گرافن اکساید	۱۱-۱
۲۰	هیدروژل ها: مرور کلی	۱۲-۱
۲۱	دسته بندی هیدروژل ها	۱۳-۱
۲۳	شبکه ای شدن فیزیکی	۱-۱۳-۱
۲۴	شبکه ای شدن شیمیایی	۲-۱۳-۱
۲۴	شبکه ای شدن پلیمر در مجاورت ریزمولکول های شبکه ای کننده	۳-۱۳-۱
۲۴	شبکه ای شدن دو پلیمر	۴-۱۳-۱
۲۵	مزایای هیدروژل ها	۱۴-۱
۲۶	جذب آب هیدروژل	۱۵-۱
۲۶	بارگذاری دارو در هیدروژل	۱۶-۱
۲۶	برهمکنش دارو-هیدروژل	۱۷-۱
۲۷	برهمکنش فیزیکی	۱-۱۷-۱
۲۸	برهمکنش شیمیایی	۲-۱۷-۱
۲۸	هیدروژل های گرافنی	۱۸-۱

۱-۱۸-۱	هیدروژل‌های حساس به PH بر پایه گرافن اکساید.....	۲۹
۲-۱۸-۱	هیدروژل‌های گرافنی برای حذف رنگدانه از آب.....	۳۰
۳-۱۸-۱	هیدروژل‌های سوپرامولکولی بر پایه گرافن اکساید.....	۳۱
۴-۱۸-۱	هیدروژل‌های بر پایه گرافن اکساید با برهمکنش میهمان-میزبان.....	۳۱
۱۹-۱	پلی کاپرولاکتون.....	۳۲
۱-۱۹-۱	خواص فیزیکی و شیمیایی پلی کاپرولاکتون‌ها.....	۳۳
۲-۱۹-۱	کاربرد پلی کاپرولاکتون‌ها.....	۳۴

### فصل دوم (تجربی)

۱-۲	مواد و دستگاه‌ها.....	۳۶
۱-۱-۲	مواد.....	۳۶
۲-۱-۲	دستگاه‌های مورد استفاده.....	۳۷
۲-۲	تهیه گرافن اکساید عامل دار شده با پلیمر کاپرولاکتون-تری آزین.....	۳۷
۱-۲-۲	تهیه گرافن اکساید.....	۳۷
۲-۲-۲	تهیه پلیمر کاپرولاکتون تری آزین.....	۳۸
۳-۲-۲	عامل دار کردن گرافن اکساید با پلیمر کاپرولاکتون-تری آزین با استفاده از NaOH.....	۳۹
۴-۲-۲	عامل دار کردن گرافن اکساید با پلیمر کاپرولاکتون-تری آزین با استفاده از تری اتیل آمین (Et <sub>3</sub> N).....	۳۹
۳-۲	تهیه هیدروژل بر پایه گرافن اکساید.....	۴۰
۱-۳-۲	تهیه هیدروژل بر پایه گرافن اکساید با استفاده از سدیم هیدروکسید.....	۴۰
۲-۳-۲	تهیه هیدروژل بر پایه گرافن اکساید با استفاده از فنول فتالین.....	۴۱
۴-۲	خشک کردن هیدروژل‌های تهیه شده.....	۴۲

### فصل سوم (بحث و نتیجه گیری)

۱-۳	سنتز گرافن اکساید عامل‌دار شده با پلیمر کاپرولاکتون-تری آزین.....	۴۴
۱-۱-۳	شناسایی گرافن اکساید عامل دار شده با پلیمر کاپرولاکتون، با استفاده از روش‌های مختلف.....	۴۵
۱-۱-۱-۳	بررسی پلیمر کاپرولاکتون-تری آزین در دمای ۲۵ °C با استفاده از طیف سنجی FT-IR.....	۴۵
۲-۱-۱-۳	بررسی تشکیل پلیمر کاپرولاکتون-تری آزین با استفاده از طیف سنجی UV-Vis.....	۴۷
۳-۱-۱-۳	شناسایی گرافن اکساید عامل دار شده با پلیمر کاپرولاکتون-تری آزین با استفاده از طیف سنجی FT-IR.....	۴۸
۴-۱-۱-۳	بررسی گرافن اکساید عامل دار شده با پلیمر کاپرولاکتون-تری آزین با استفاده از آنالیز عنصری CHN.....	۵۰
۲-۳	تهیه هیدروژل‌های بر پایه گرافن اکساید.....	۵۰
۱-۲-۳	سنتز هیدروژل‌های بر پایه گرافن اکساید با استفاده از سدیم هیدروکسید.....	۵۱
۱-۱-۲-۳	بررسی هیدروژل‌های تهیه شده بر پایه گرافن اکساید با استفاده از NaOH از طریق طیف سنجی FT-IR.....	۵۲
۲-۱-۲-۳	بررسی هیدروژل‌های تهیه شده بر پایه گرافن اکساید با استفاده از NaOH از طریق طیف سنجی UV-Vis.....	۵۳



۳-۱-۲-۳	بررسی هیدروژل‌های تهیه شده بر پایه گرافن اکساید با استفاده از NaOH از طریق دیاگرام های XRD ....	۵۴
۴-۱-۲-۳	بررسی هیدروژل‌های تهیه شده بر پایه گرافن اکساید با استفاده از NaOH از طریق طیف‌سنجی رامان .....	۵۵
۵-۱-۲-۳	بررسی مورفولوژی هیدروژل تهیه شده بر پایه گرافن اکساید با استفاده از NaOH از طریق تصاویر SEM	۵۶
۲-۲-۳	سنتز هیدروژل‌های بر پایه گرافن اکساید با استفاده از NaOH و فنول فتالین (PP) .....	۵۷
۱-۲-۲-۳	بررسی هیدروژل‌های تهیه شده بر پایه گرافن اکساید با استفاده از NaOH و PP از طریق طیف‌سنجی IR	۵۸
۲-۲-۲-۳	بررسی هیدروژل‌های تهیه شده بر پایه گرافن اکساید با استفاده از NaOH و PP از طریق طیف‌سنجی رامان	۵۹
۳-۲-۲-۳	بررسی هیدروژل تهیه شده بر پایه گرافن اکساید با استفاده از NaOH و PP از طریق طیف‌سنجی UV-Vis	۶۰
۳-۲-۳	نتایج حاصل از هیدروژل‌های تهیه شده .....	۶۱
۶۲	نتیجه‌گیری .....	
۶۳	منابع .....	

GO	Graphene Oxide
PP	Phenolphthalein
PCl	poly caprolactone
XRD	X-Ray Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscope
FT-IR	Furrier Transfer Infrared Spectroscopy
UV-vis	Ultraviolet Visible
CHN	Carbon, Hydrogen, Nitrogen ( Elemental) Analysis

نام خانوادگی: شیری غجه بگلو	نام: علی اکبر
عنوان پایان نامه:	
تهیه هیدروژل‌های برپایه گرافن و بررسی کاربردهای آن‌ها	
اساتید راهنما:	
عباس دادخواه تهرانی	درجه تحصیلی: استادیار رشته: شیمی
محسن عادل	درجه تحصیلی: استاد رشته: شیمی
محل تحصیل (دانشگاه): دانشگاه لرستان	دانشکده: علوم پایه
گروه آموزشی: شیمی	
تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۳/۰۶/۳۱	تعداد صفحه: ۸۵
کلید واژه ها:	
فارسی: گرافن اکساید، هیدروژل، خود تجمعی، پلی کاپرولاکتون	
انگلیسی: Graphene oxide; Hydrogel; Self-assembly; Polycaprolactone	
<p><b>چکیده:</b></p> <p>اخیراً هیدروژل‌های برپایه گرافن اکساید به دلیل خواصی از جمله استحکام مکانیکی بالا، هدایت الکتریکی بالا، پایداری حرارتی و قابلیت جذب، توجه محققان زیادی را به خود جلب کرده‌اند. خود تجمعی ورقه‌های دو بعدی (2D) گرافن به ساختارهای سه بعدی (3D)، روشی مؤثر برای تهیه هیدروژل‌های برپایه گرافن اکساید است. گرافن اکساید می‌تواند با استفاده از پلیمرها و مولکول‌های آلی و معدنی مختلف، به هیدروژل تبدیل شود. این هیدروژل‌ها می‌توانند کاربردهای گوناگونی از جمله حمل دارو، حذف آلاینده‌ها از آب و همچنین در صنایع الکترونیک، داشته باشند. در این پروژه تحقیقاتی تلاش شده است تا هیدروژل‌هایی برپایه گرافن اکساید با استفاده از پلیمر کاپرولاکتون و مواد آلی و مولکول‌های معدنی تهیه شود. محصولات بدست آمده توسط طیف سنجی FT-IR و UV-Vis و XRD و RAMAN و SEM بررسی شد.</p>	

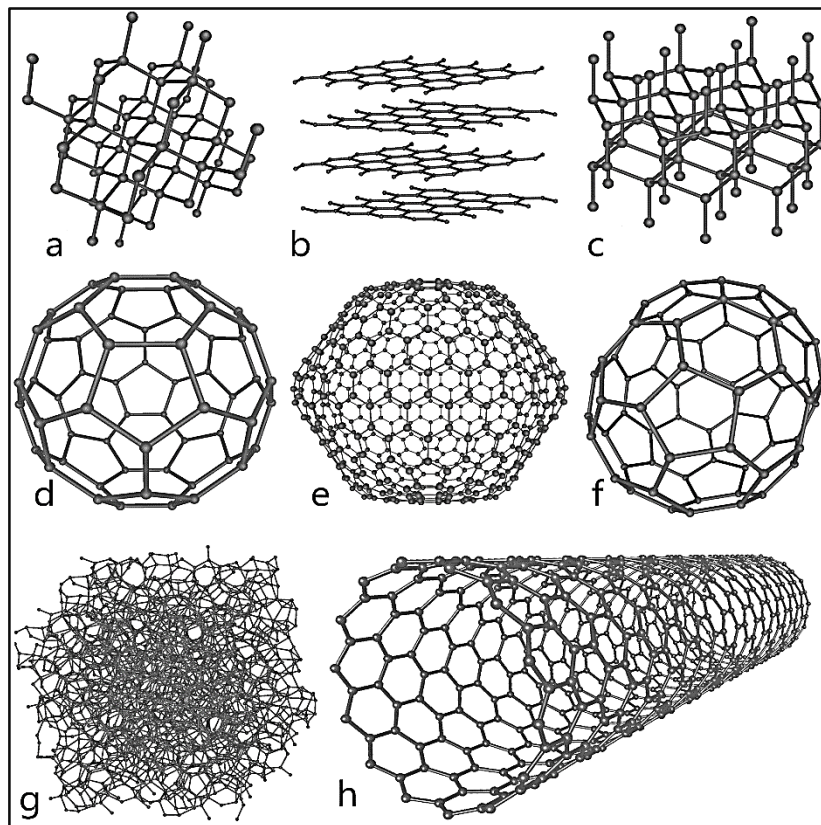
# فصل اول

مقدمه

## ۱ مقدمه

## ۱-۱ نانو تکنولوژی

نانو تکنولوژی به عنوان یک فناوری کاربردی در دهه های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. این فناوری توانایی کار در سطح اتم کربن و ایجاد ساختارهایی که نظم مولکولی کاملاً جدید دارند را فراهم می کند. کربن یکی از مهم ترین عنصر جدول تناوبی است که در طبیعت به چند صورت یافت می شود. مهم ترین آلوتروپ های کربن عبارتند از الماس، نانولوله های کربنی، فولرن ها، کربن های بی شکل. از دیگر آلوتروپ های کربن که امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته اند، می توان به گرافیت<sup>۱</sup> و گرافن<sup>۲</sup> اشاره کرد (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱ آلوتروپ های مختلف کربن (a) الماس (b) گرافیت (c) الماس همگراگونال (d) فولرن (e) فولرن (f) C<sub>540</sub> (g) C<sub>70</sub> (h) کربن آمورف (h) نانولوله تک دیواره

۱. Graphite
۲. Graphene

## ۲-۱ فولرن ها

فولرن ها<sup>۱</sup> با کشف مولکول C<sub>60</sub> سال ۱۹۸۵ توسط یک گروه از شیمیدان های دانشگاه رایس ایالت تگزاس ایالات متحده<sup>۲</sup> شناخته شده اند. فولرن ها مولکول های صفر بعدی از کربن هستند که به سبب خواص جالب، توجه بسیاری از دانشمندان را به خود معطوف کرده اند. پایه فولرن ها صفحات موجود در گرافن می باشد (شکل ۱-۲)؛ بدین صورت که در ساختار اتمی فولرن ها یک سری شش ضلعی و پنج ضلعی منظم وجود دارد که به صورت یک در میان کنار هم قرار گرفته و کره فولرن را تشکیل داده اند. فولرن ها به دلیل خواص فیزیکی، شیمیایی و خواص نوری خاصشان به صورت وسیع در تولید مکمل های غذایی، محصولات آرایشی، صنایع پوشاک، روان کننده ها، ساخت سلول های خورشیدی و الکترونیک کاربرد فراوان دارند [۱ و ۲].

## ۳-۱ نانو لوله های کربنی

نانو لوله های کربنی در سال ۱۹۹۱ توسط پژوهشگر ژاپنی به نام سومیو ایجیما<sup>۳</sup> کشف شدند. نانو لوله ها براساس ساختمان گرافن بنا می شوند. گرافن از لایه های مجزایی متشکل از اتم های کربن تشکیل شده است، که به صورت واحدهایی شش ضلعی که در شش رأس آن اتم کربن قرار دارد آرایش یافته اند. نانو لوله ها فولرن هایی هستند باریکتر و بلندتر، که دیواره آن ها از حلقه های شش عضوی و انتهای کلاهک مانند آن ها شبیه به نیمه ای از یک فولرن مسدود می باشد. بنابراین در انتهای خود علاوه بر اجزای شش ضلعی دارای اجزای پنج ضلعی نیز می باشد [۳]. می توان تجسم کرد که در اثر لوله شدن یک صفحه گرافن، نانو لوله تک دیواره (شکل ۱-۲) و از لوله شدن چندین صفحه گرافن که منجر به استوانه های متحدالمرکز می شوند نانو لوله چند دیواره که ساختاری تک بعدی دارد تشکیل می شود [۲].

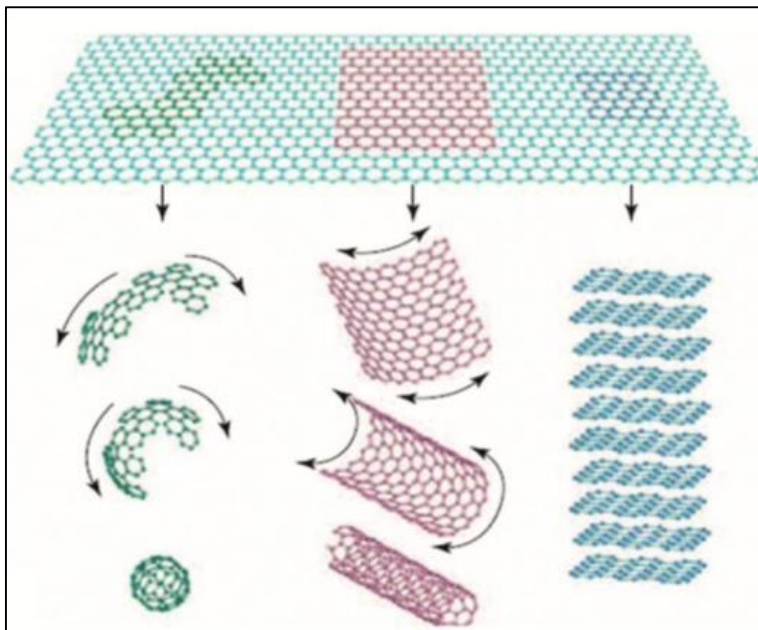
۱. Fullerene

۲. Rice University(Texas,US)

3. Sumio Iijima

## ۴-۱ گرافیت

گرافیت ساختار سه بعدی از صفحات اتم‌های کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  می‌باشد. هر اتم کربن به سه اتم دیگر با زاویه  $120^\circ$  و طول  $1.42 \text{ \AA}$  پیوند برقرار کرده است. در این ترکیبات برهم‌کنش بین لایه‌ها نیروی‌های ضعیف و اندروالسی می‌باشند. این آلوتروپ کربن هم به صورت ذاتی در طبیعت و هم به شکل مصنوعی توسط فرآیندهای تجزیه‌ی حرارتی موجود می‌باشد [۴].

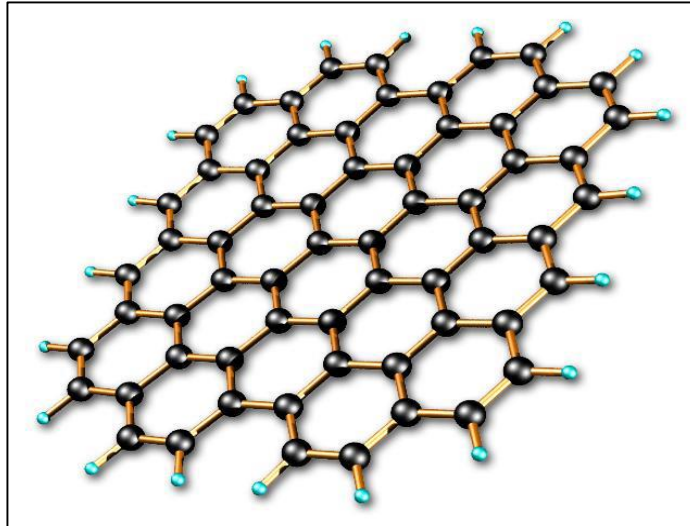


شکل ۲-۱ گرافن ساختار پایه برای مواد کربنی با ابعاد مختلف.

## ۵-۱ گرافن

از زمان کشف گرافن تلاش‌های زیادی در مورد ساختار، ساخت، عامل‌دار کردن و کاربرد آن شده است [۵-۱۰]. گرافن یک آلوتروپ دو بعدی از کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  و ساختار صفحه‌ای شبکه‌مانند لانه زنبوری است (شکل ۱-۳). که در سال‌های اخیر به دلیل خواص نوری، فیزیوشیمی، گرمایی، مکانیکی و الکتریکی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۱-۱۳] و از گرافن یک کاندید خوب در بسیاری از جنبه‌های فناوری مانند نانو الکترونیک، حسگرها، نانوکامپوزیت‌ها، باتری و غیره می‌سازد [۱۴]. به عنوان مثال در بررسی‌های الکتروشیمی می‌توان به طور خاص، از آن در ساخت باتری لیتیم و سل‌های خورشیدی

استفاده کرد [۱۵ و ۱۶]. علاوه بر این گرافن فعالیت کاتالیتیکی عالی از خود نشان می‌دهد که باعث شده به عنوان حسگرهای الکتروشیمیایی و حسگرهای زیستی مورد توجه قرار گیرد [۱۷-۲۱].



شکل ۳-۱ ساختار سه بعدی گرافن

## ۶-۱ تعیین خصوصیات

مورفولوژی سطح نمونه‌های گرافنی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نوری تخمین زده می‌شود. توپوگرافی و اندازه‌ی ضخامت لایه‌های گرافن اکساید به وسیله‌ی میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) انجام می‌شود. گروه‌های عاملی گرافن اکساید با طیف‌سنجی زیرقرمز دور (FT-IR) تعیین می‌گردد. شکل و اندازه‌ی صفحه‌های گرافنی توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و اندازه‌گیری‌های فلورسانسی با طیف‌سنجی فلورسانس صورت می‌گیرد. طیف جذبی آن نیز به وسیله طیف-سنجی فرابنفش-مرئی (UV-vis) بررسی می‌گردد.

## ۷-۱ روش‌های تولید گرافن و نانو موادی بر پایه گرافن

در طول چند سال اخیر انواع روش‌ها برای تولید گرافن مورد استفاده قرار گرفته است. این روش‌ها بر حسب این که ماده اولیه آن‌ها مولکول‌های حاوی کربن یا گرافیت باشند، به ترتیب تحت عنوان



روش های پایین به بالا و بالا به پایین طبقه بندی می شوند. هزینه، عملکرد، اندازه و کیفیت صفحه ها و نیز اصلاح شیمیایی مهم ترین نکاتی هستند که در انتخاب روش سنتز گرافن باید به آن ها توجه نمود. سوسپانسیون مایع گرافن اکساید همراه با کاهش شیمیایی [۲۲-۲۵]، لایه برداری فاز مایع [۲۶ و ۲۷]، رشد هم بافته با دفع حرارتی اتم های سیلیس از سطح کاربید سیلیسیم، رشد هم بافته با رسوب دهی شیمیایی بخار بر روی فلزات انتقالی [۲۸ و ۲۹]، سنتز حلالی - حرارتی و نانولوله های کربنی جدا شده، روش هایی هستند، که بیشتر گزارش داده شده اند. از بین روش های گفته شده، سنتز شیمیایی گرافن از گرافیت روش مناسب - تری بوده چرا که دارای بعضی مزایا مانند: حجم بالای محصول و اصلاح شیمیایی آسان می باشد، اگرچه در این روش ممکن است در حین مراحل اکسایش و کاهش به ساختار گرافن آسیب برسد. در این روش ابتدا گرافیت به گرافیت اکساید، اکسید می شود سپس توسط ورقه ورقه کردن مکانیکی یا گرمایی به گرافن اکساید تبدیل شده، در پایان گروه های آب دوست گرافن اکساید با کاهش شیمیایی حذف شده و تولید گرافن می کنند.

### ۱-۷-۱ رشد هم بافته با دفع حرارتی اتم های سیلیس از سطح کاربید سیلیسیم

دی هر<sup>۱</sup> و همکارانش در انستیتو تکنولوژی جورجیا<sup>۲</sup> پیشگام در روش رشد هم بافته بودند. در نتایج آن ها گرافن از کاهش کاربید سیلیکون در دمای بالا تولید و سیلیکون از جاذب در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد در خلا بالا آزاد می شود [۳۰-۳۳].

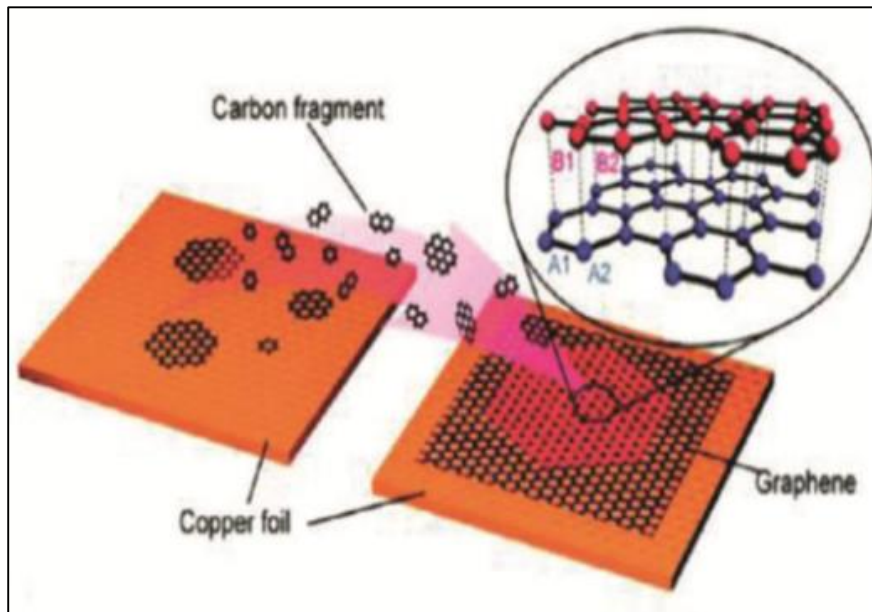
### ۱-۷-۲ رسوب دهی شیمیایی بخار بر روی فلزات انتقالی

این روش با استفاده از هیدروکربن های مختلف روی کاتالیست های فلزی متفاوت انجام می شود. اغلب از فیلم نیکل با گاز متان برای این روش استفاده می شود که به محض خنک سازی ماده انحلال پذیری کربن فلز انتقالی کاهش می یابد و فیلم نازک کربن در سطح ته نشین می شود. لایه های گرافن می تواند روی زیر لایه های فلزی انتقالی دیگر همچون Cu و هیدروکربن های متفاوتی مانند اتیلن، استیلن و بنزن رشد کند. طبق تحقیقات Cu فیلم گرافن با کیفیت بالا تولید می کند که به علت مکانیزم کاتالیزور

۱. De Heer

۲. Georgia

سطحی آن است (شکل ۱-۴). بازده گرافن در این روش بیشتر از ۹۵ درصد در سطح است و اندازه کریستال ها بزرگ تر از ۱۰۰ میکرومتر است. مزیت این روش استفاده از دمای رشد کمتر (۸۰۰-۱۰۰۰) برای تولید فیلم گرافن با کیفیت بالا است [۳۴-۳۸].



شکل ۱-۴ روش CVD برای رشد گرافن.

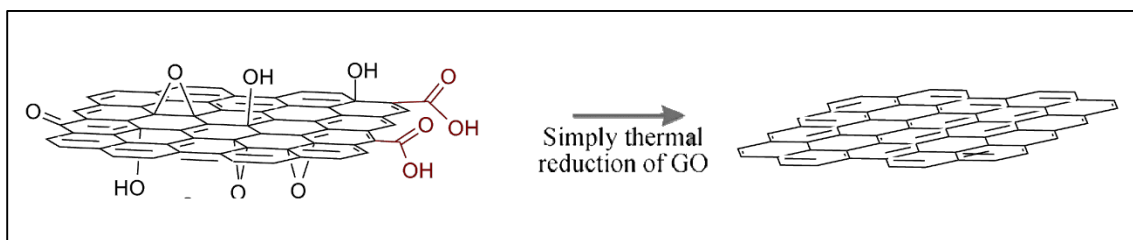
### ۳-۷-۱ لایه لایه کردن میکرومکانیکی گرافیت

نوسلو<sup>۱</sup> در سال ۲۰۰۴ به طور موفقیت آمیز گرافن تک لایه و چند لایه را از تجزیه گرافیت در دمای بالا توسط شکافتگی میکرومکانیکی گزارش کرد [۳۹]. لایه لایه کردن مکانیکی شامل سه روش ۱- اثر شیمیایی در لایه لایه کردن و پایدار سازی ورقه های گرافن در محلول [۴۰-۴۵]، ۲- روش پایین-بالا برای رشد مستقیم گرافن از روش های بنیادی [۴۶-۴۹]، ۳- رشد کاتالیزی روی یک ماده است [۵۰ و ۵۱]. به نظمی رسد گرافن های تولید شده از طریق راه هایی همچون لایه لایه کردن میکرومکانیکی گرافیت، دارای نقایص ساختاری کمتری می باشند، اما بهره تولید پایین تری نسبت به گرافن های ساخته شده از اکسید گرافن داشته و قابلیت کمتری برای عاملدار شدن دارند [۵۲].

۱. Novoselov

## ۱-۷-۴ کاهش گرافن اکساید

احیای گرافیت اکسید از لحاظ تاریخی اولین روش برای تولید گرافن است. بوهم<sup>۱</sup> در سال ۱۹۶۲ تهیه ورقه های گرافن را با استفاده از احیای گرافیت اکساید تک لایه ای (گرافن اکساید) گزارش کرده است (شکل ۱-۵) [۵۳]. از جمله واکنش های شیمیایی مطلوب برای احیای گرافن اکسید می توان واکنش گرافن اکسید با هیدرازین و یا تجزیه حرارتی آن توسط گاز هیدروژن/آرگون که منجر به ایجاد فیلم های گرافن می شود را نام برد. لازم به ذکر است که کیفیت فیلم های گرافنی تهیه شده از احیای گرافن اکساید در مقایسه با گرافن تهیه شده از روش لایه لایه کردن میکرومکانیکی، پایین تر است. این امر نیز به دلیل احیای ناکامل گرافن اکساید و باقی ماندن بعضی از گروه های عاملی بر روی صفحات گرافن می باشد. تجزیه عنصری گرافن اکساید احیا شده با استفاده از روش احتراق، حضور مقادیر زیادی از اکسیژن را آشکار می کند که نشان می دهد گرافن اکساید احیا شده شبیه گرافن خالص نیست.



شکل ۱-۵ روش سنتز گرافن اکساید به روش شیمیایی

اخیرا احیا و ورقه ای کردن گرافن اکساید توسط تابش امواج ماورای بنفش منجر به ایجاد ورقه های گرافن با مقدار اکسیژن کمتر شده است [۵۴ و ۵۵]. ذکر این نکته نیز لازم است که تولید یک سوسپانسیون آبی از ورقه های گرافن اکساید احیا شده تحت شرایط بازی (PH=۱۰) نیز به وسیله محققان توصیف شده است. گرافن اکساید با استفاده از هیدرازین احیا شده و پس از آن هیدرازین اضافی جدا می شود. باور بر این است که در PH=۱۰ گروههای کربوکسیلیک خنثی به کربوکسیلاتی که دارای بار منفی هستند، تبدیل شده اند بنابراین زمانی که بخش های داخلی ورقه های گرافن اکساید توسط هیدرازین احیا می

۱. Boehm

شوند، صفحاتی که دارای بار منفی هستند به صورت توده ای در نمی آیند. با فیلتر کردن این سوسپانسیون، مواد کاغذمانندی حاصل می شود که پس از خشک شدن رسانایی الکتریکی خوبی را از خود نشان می دهند. سنتز شیمیایی گرافن از گرافیت روش مناسبی است، زیرا دارای بعضی مزایا مانند حجم بالای محصول و اصلاح شیمیایی آسان می باشد اگرچه در این روش ممکن است در حین مراحل اکسایش و کاهش به ساختار گرافن آسیب برسد.

### ۱-۷-۵ باز کردن نانو لوله های کربنی

در این روش نانو لوله های کربنی به مدت یک ساعت در دمای اتاق توسط اسید سولفوریک و پرمنگنات پتاسیم و سپس به مدت یک ساعت در دمای  $55-70^{\circ}\text{C}$  قرار می گیرد و باعث باز شدن نانو-لوله های کربنی به صورت نوار گرافن اکساید<sup>۱</sup> می شود (شکل ۱-۶).  
روش دیگر توسط دای<sup>۲</sup> با استفاده از پوشش پلیمر پلی متیل متاکریلات (PMMA) توسعه یافته است که از حک کردن پلاسمای اکسیژن کنترل شده برای ساختن نانو نوار گرافن اکساید به طور مستقیم بالای سطح  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  استفاده می شود [۵۶ و ۵۷].

۱. Graphene Oxide nanoribbon

۲. Dai