

دانشگاه یزد
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

پایان نامه
برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

سنتز نانو مشتقات مغناطیسی گرافن اکسید

اساتید راهنما :
دکتر محمدعلی امراللهی
دکتر مجتبی باقرزاده

استاد مشاور :
دکتر فاطمه تمدن

پژوهش و نگارش :
صفیه مکی زاده

مهر ۱۳۹۲

چکیده

در این پایان نامه قرار دادن نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 (MNPs) روی نانوصفحات گرافن اکسید (GONs) از سه مسیر متفاوت انجام گرفته است. در هر یک از این روش‌ها اتصال از نوع کووالانسی و شامل دو مرحله است که در آنها ابتدا Fe_3O_4 توسط کاتکول آمین دوپامین (DA) اصلاح و سپس کریوکسیلیک اسید نانوصفحات گرافن اکسید با تشکیل انیدرید، آسید کلرید و ایمید فعال شده و با آمین انتهایی Fe_3O_4/DA واکنش می‌دهد.

اتصال کووالانسی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به نانوصفحات گرافن اکسید به روش‌های TEM، XRD، FT-IR و TGA تایید شده است. خواص مغناطیسی $Fe_3O_4/DA/GONs$ با استفاده از مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) مشخصه‌یابی گشت. میزان اتصال Fe_3O_4/DA به نانو صفحات گرافن اکسید با استفاده از منحنی TGA برای مسیرهای ایمید، انیدرید و آسید کلرید به ترتیب ۴۴، ۳۶ و ۱۹ درصد تخمین زده شد. همچنین ترتیب میزان اتصال Fe_3O_4/DA به نانو صفحات گرافن اکسید از طریق کاهش منظم در مقدار Ms در منحنی‌های VSM و کاهش در شدت پیک‌های XRD و با استفاده از تصاویر TEM، از سه مسیر عامل‌دار کردن کووالانسی مورد بررسی قرار گرفت.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول- مقدمه و مروری بر منابع.....
۲	۱-۱- مقدمه.....
۳	۲-۱- گرافن.....
۵	۳-۱- گرافیت اکسید.....
۵	۱-۳-۱- سنتز گرافیت اکسید.....
۷	۲-۳-۱- ساختار و خواص گرافن اکسید.....
۸	۳-۳-۱- واکنش پذیری گرافن اکسید.....
۹	۱-۳-۳-۱- کاهش گرافن اکسید.....
۹	۲-۳-۳-۱- عامل دار کردن سطحی گرافن اکسید.....
۱۷	۴-۱- نانو ذرات مغناطیسی.....
۱۸	۱-۴-۱- سنتز نانوذرات مغناطیسی.....
۱۹	۲-۴-۱- اصلاح سطحی نانو ذرات مغناطیسی.....
۲۰	۱-۲-۴-۱- روش‌های اصلاح سطحی نانو ذرات.....
۲۱	۲-۲-۴-۱- اصلاح سطحی نانو ذرات مغناطیسی با استفاده از دوپامین.....
۲۱	۵-۱- قرار دادن نانو ذرات روی گرافن اکسید.....
۲۷	فصل دوم- بخش تجربی.....
۲۸	۱-۲- حلال‌ها، مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده.....
۲۸	۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده.....
۲۸	۳-۲- آزمایش‌ها.....
۲۹	۱-۳-۲- تهیه نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4
۲۹	۲-۳-۲- تهیه نانو ذرات Fe_3O_4 اصلاح شده با استفاده از دوپامین (Fe_3O_4/DA).....
۲۹	۳-۳-۲- تهیه نانو صفحات گرافن اکسید (GONs).....

۲-۳-۴- اندازه گیری گروههای کربوکسیلیک اسید گرافیت اکسید به روش استاندارد شده	۳۱
تیتراسیون بوهم.....	۳۱
۲-۳-۵- تهیه گرافن اکسید عاملدار (GONs/DA/Fe ₃ O ₄) با استفاده از Fe ₃ O ₄ /DA.....	۳۱
۲-۳-۵-۱- تهیه GONs/DA/Fe ₃ O ₄ از مسیر فعالسازی گروه کربوکسیلیک GO با SOCl ₂	۳۱
۲-۳-۵-۲- تهیه GONs/DA/Fe ₃ O ₄ از مسیر فعالسازی گروه کربوکسیلیک GO با NHS/EDC...	۳۲
۲-۳-۵-۳- تهیه GONs/DA/Fe ₃ O ₄ از مسیر فعالسازی کربوکسیلیک GO با تری فلئورو استیک	
انیدرید (TFAA).....	۳۲
۲-۴- خواص فیزیکی و اطلاعات طیفی محصولات سنتزی.....	۳۳
فصل سوم- بحث و نتیجه گیری.....	۳۷
۳-۱- مقدمه.....	۳۸
۳-۲- تهیه و اصلاح سطحی نانو ذرات مغناطیسی Fe ₃ O ₄ با استفاده از دوپامین و مشخصه یابی	
آن‌ها.....	۳۹
۳-۲-۱- تفسیر طیف FT-IR نانو ذرات مغناطیسی Fe ₃ O ₄ و Fe ₃ O ₄ /DA.....	۳۹
۳-۲-۲- بررسی طیف سنجی پراش پرتو X نانو ذرات مغناطیسی Fe ₃ O ₄	۴۰
۳-۲-۳- بررسی طیف UV-Vis نانو ذرات مغناطیسی Fe ₃ O ₄ /DA.....	۴۱
۳-۲-۴- بررسی منحنی VSM نانو ذرات مغناطیسی Fe ₃ O ₄ و Fe ₃ O ₄ /DA.....	۴۲
۳-۲-۵- بررسی خواص حرارتی نانو ذرات Fe ₃ O ₄ /DA با استفاده از وزن سنجی حرارتی.....	۴۴
۳-۳- تهیه نانو صفحات گرافن اکسید و مشخصه یابی آنها.....	۴۵
۳-۳-۱- تفسیر طیف FT-IR نانو صفحات گرافن اکسید.....	۴۵
۳-۳-۲- بررسی طیف UV-Vis نانو صفحات گرافن اکسید.....	۴۶
۳-۳-۳- بررسی طیف سنجی پراش پرتو X نانو صفحات گرافن اکسید.....	۴۶
۳-۳-۴- شناسایی مورفولوژی و ساختار با استفاده از میکروسکوپ الکترون عبوری نانو صفحات	
گرافن اکسید.....	۴۷
۳-۳-۵- بررسی خواص حرارتی نانو صفحات گرافن اکسید با استفاده از وزن سنجی حرارتی.....	۴۹

۳-۳-۶- اندازه گیری گروههای کربوکسیلیک اسید گرافن اکسید با استفاده از تیتراسیون بوهم.	۵۰
۳-۴-۴- تهیه نانو صفحات $GONs/DA/Fe_3O_4$ و مشخصه یابی آنها.....	۵۱
۳-۴-۱- تهیه نانو صفحات $GONs/DA/Fe_3O_4$ از مسیر فعالسازی کربوکسیلیک اسید GO با استفاده از $SOCl_2$ و مشخصه یابی آنها.....	۵۲
۳-۴-۲- تهیه نانو صفحات $GO/DA/Fe_3O_4$ از مسیر فعالسازی کربوکسیلیک اسید GO با استفاده از NHS/EDC و مشخصه یابی آنها.....	۵۷
۳-۴-۳- تهیه نانو صفحات $GO/DA/Fe_3O_4$ از مسیر فعالسازی کربوکسیلیک اسید GO با استفاده از TFAA و مشخصه یابی آنها.....	۶۵
۳-۵- نتیجه گیری.....	۷۴
طیفهای FT-IR.....	۷۷
فهرست منابع و ماخذ.....	۸۳

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴۳	جدول ۱-۳- اطلاعات مربوط به منحنی VSM نانو ذرات Fe_3O_4 و Fe_3O_4/DA
۵۵	جدول ۲-۳- اطلاعات مربوط به منحنی VSM نانو صفحات $GO/DA/Fe_3O_4$ تهیه شده از مسیر فعالسازی کربوکسیلیک اسید GO با $SOCl_2$ و Fe_3O_4/DA
۶۴	جدول ۳-۳- اطلاعات مربوط به منحنی VSM نانو صفحات $GO/DA/Fe_3O_4$ تهیه شده از مسیر فعالسازی کربوکسیلیک اسید GO با NHS/EDC ، $SOCl_2$ و Fe_3O_4/DA
۷۲	جدول ۴-۳- اطلاعات مربوط به منحنی‌های VSM نانو صفحات $GO/DA/Fe_3O_4$ تهیه شده از مسیرهای متفاوت فعالسازی کربوکسیلیک اسید GO با $TFAA$ ، NHS/EDC ، $SOCl_2$ و Fe_3O_4/DA

فهرست طیف‌های FT-IR

صفحه	عنوان
۷۹	طیف ۱-۳- طیف IR نانو ذرات Fe_3O_4
۷۹	طیف ۲-۳- طیف IR نانو ذرات Fe_3O_4/DA
۸۰	طیف ۳-۳- طیف IR نانوصفحات گرافن اکسید.....
	طیف ۳-۴- طیف IR $GO/DA/Fe_3O_4$ تهیه شده از مسیر فعالسازی کربوکسیلیک اسید GO با
۸۰ $SOCl_2$
	طیف ۳-۵- طیف IR $GO/DA/Fe_3O_4$ تهیه شده از مسیر فعالسازی کربوکسیلیک اسید GO با
۸۱NHS/EDC
	طیف ۳-۶- طیف IR $GO/DA/Fe_3O_4$ تهیه شده از مسیر فعالسازی کربوکسیلیک اسید GO با
۸۱TFAA

Nomenclature

Acronym

AFM	atomic force microscopy
APS	3-aminopropyltriethoxysilane
CNT	carbon nanotube
CPT	camptothecin
CS	chitosan
CSF	carbon surface functionalities
DA	dopamine
DCC	<i>N,N</i> -dicyclohexylcarbodiimide
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide
DMSO	dimethyl sulfoxide
DNA	deoxyribonucleic acid
EBLS	electron-beam lithography spectroscopy
EDC	1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide
EDS	energy dispersion spectroscopy
FT-IR	fourier transform infrared
GO-CS	chitosan grafted graphene oxide
GO	graphene oxide
GONs	graphene oxide nanosheets
HATU	2-(7-aza-1H-benzotriazole-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluronium hexafluorophosphate
HRTEM	high resolution transmission electron microscopy
MRI	magnetic resonance imaging
MNPs	magnetic nanoparticles

NaBH ₄	sodium borohydride
NMP	<i>N</i> -methylpyrrolidone
PBS	phosphate buffer solution
PDA	polydopamine
PEG-NH ₂	amine terminated poly(ethylene glycol)
rGO	reduced graphene oxide
SAED	small area electron diffraction
SOCl ₂	thionyl chloride
TEM	transmission electron microscopy
TFAA	trifluoroacetic anhydride
TGA	thermogravimetric analysis
THF	tetrahydrofuran
TPP-NH ₂	amine-functionalized porphyrin
VSM	vibrating Sample Magnetometry
XRD	X-ray diffraction
β-CD	β-cyclodextrin

فصل اول

مقدمه و مروری بر منابع

۱-۱- مقدمه

کربن ششمین عنصر جدول تناوبی، دارای آلوتروپ‌های گرافیت، الماس، فولرین^۱، نانولوله-های کربن^۲ و گرافن^۳ است که تا سال ۱۹۸۰ تنها، آلوتروپ‌های گرافیت و الماس کشف شده بودند [۴-۱]. در گرافیت هر کدام از اتم‌های چهارظرفیتی کربن، با سه پیوند کووالانسی به سه اتم کربن دیگر متصل شده‌اند و یک لایه را تشکیل می‌دهند. این لایه خود بر روی لایه‌ای کاملاً مشابه قرار گرفته است و به این ترتیب، چهارمین الکترون ظرفیتی کربن یک پیوند شیمیایی از نوع پیوند ضعیف واندروالسی با لایه دیگر برقرار می‌کند. به همین دلیل لایه‌های گرافیت به راحتی بر روی هم سر می‌خورند در حالی که در الماس، هر اتم کربن با چهار اتم دیگر در یک شبکه فضایی قرار گرفته و این امر خود دلیل استحکام بالای الماس می‌باشد.

فولرین C_{۶۰} اولین مولکول کربن به شکل کروی می‌باشد که اتم‌های کربن در آن به صورتی قرار گرفته‌اند که شکلی مشابه یک توپ فوتبال^۴ را می‌سازند. در ساختار این مولکول شصت اتم کربن وجود دارد که در آن تعدادی از کربن‌ها تشکیل حلقه‌هایی با پنج اتم را داده که بوسیله حلقه‌هایی با شش اتم کربن احاطه شده‌اند. انواع دیگری از فولرین با تعداد اتم کربن بیشتر (C_{۷۰}، C_{۸۴}) نیز وجود دارند اما C_{۶۰} از انواع دیگر پایدارتر بوده و دارای بیشترین تقارن می‌باشد.

نانو لوله‌های کربنی از صفحات کربن به ضخامت یک اتم و به شکل استوانه تو خالی ساخته شده‌اند. در سال ۱۹۹۱ نانو لوله‌های کربنی توسط سومیو ایجیما^۵ ژاپنی که متخصص میکروسکوپ‌های الکترونی بود، در حالی که نشست مواد بر روی کاتد را مطالعه می‌کرد و به هنگام ساخت فولرین‌ها به روش تبخیر با قوس الکتریکی کشف شد. کمی بعد توماس ابزن^۶ و پولیکل^۷ آجین از آزمایشگاه ایجیما نشان دادند که چگونه می‌توان نانو لوله‌های کربن را بوسیله تغییر در شرایط تبخیر قوس الکتریکی به صورت انبوه تولید نمود. این امر باعث گسترش امکان مطالعه

¹ Fullerene

² Carbon nanotube

³ Graphene

⁴ Buckyball

⁵ Sumio Iijima

⁶ Tumas Ebbesen

⁷ Pulickel Ajayan

خواص فیزیکی و شیمیایی نانو لوله‌های کربن در آزمایشگاه‌ها در سراسر جهان گشت. سپس در سال ۱۹۹۳ نانو لوله‌های کربن تک دیواره‌ای^۱ بطور همزمان ولی جداگانه توسط گروه ایجیما و دونالد بثون^۲، کشف شدند که پیشرفت بسیار بزرگی در ساخت نانو لوله‌های کربن بوجود آوردند. در حالی که نانو لوله‌های کربن چند دیواره دارای قطری برابر با یک تا دو نانومتر داشتند [۵]. خواص ویژه و منحصر بفرد نانو لوله‌های کربن چند دیواره از جمله مدول یانگ بالا^۳ و استحکام کششی خوب از یک طرف و طبیعت کربنی بودن آن‌ها باعث شده که در دهه گذشته شاهد تحقیقات مهمی در کارایی و پرباری روش‌های رشد نانو لوله‌ها باشیم [۶].

۲-۱- گرافن

گرافن ماده عجیب شناخته شده در قرن ۲۱، با توجه به خواص مکانیکی، نوری، حرارتی استثنایی‌اش مورد توجه جهانی قرار گرفته است. نخستین بار در سال ۱۹۴۷ فیلیپ والاس گرافن را معرفی کرد [۷]. از آن زمان تلاش‌های زیادی برای ساخت آن صورت گرفته است اما تئوری به نام تئوری مرمین-واگنر [۸] در مکانیک آماری و نظریه میدان‌های کوانتومی وجود داشت که ساخت یک ماده دوبعدی را غیرممکن و چنین ماده‌ای را غیرپایدار می‌دانست. اما به هر حال در سال ۲۰۰۴، آندره گیم^۴ و کنستانتین نووسلو^۵ با سنتز گرافن دوبعدی نشان دادند که تئوری مرمین-واگنر^۶ نمی‌تواند درست باشد. جایزه نوبل فیزیک ۲۰۱۰ نیز به خاطر ساخت این ماده دوبعدی به این دو دانشمند تعلق گرفت [۹].

گرافن ماده‌ای است که در آن یکی از لایه‌های گرافیت وجود دارد و به عبارتی چهارمین الکترون پیوندی کربن، به عنوان الکترون آزاد باقی مانده است. گرافن ساختار زیر بنایی برای ساخت نانو ساختارهای کربنی است که اگر بر روی هم قرار بگیرند توده سه بعدی گرافیت با فاصله ی بین

¹ Single-walled Carbon Nanotube (SWCNT or SWNT)

² Donald Bethune

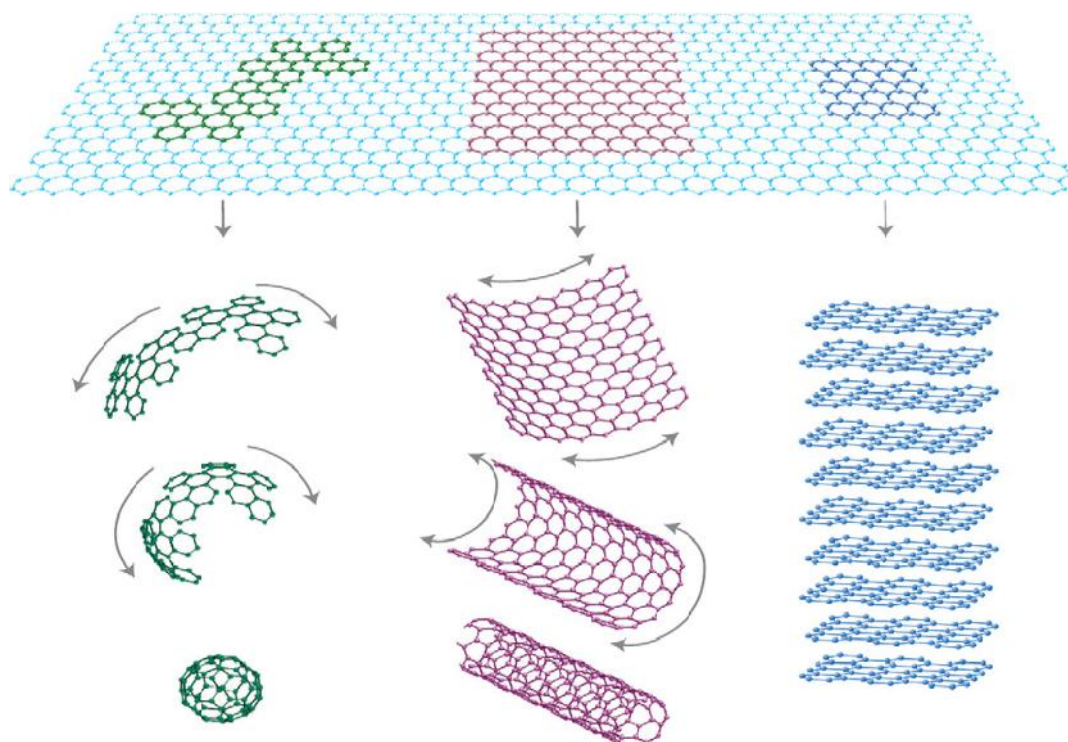
³ Young's modulus

⁴ Andre Geim

⁵ Konstantin Novoselov

⁶ Mermin-Wagner theorem

صفحه ای 0.335 nm را تشکیل می‌دهند. اگر تک لایه گرافیتی حول محوری لوله شود، نانو لوله کربنی شبه یک بعدی و اگر به صورت کروی پیچانده شود، فولرین شبه صفر بعدی را شکل می‌دهد [۵]. در واقع گرافن یک تک لایه دو بعدی (با ضخامت یک اتم) از اتم‌های کربن با هیبریداسیون SP^2 و دارای ساختار لانه زنبوری است. این ساختار به عنوان بلوک‌های ساختمانی پایه‌ای نانو لوله‌های کربنی، فولرین و گرافیت است (شکل ۱-۱) [۱۱،۱۰].



شکل ۱-۱- گرافن به عنوان بلوک‌های ساختمانی پایه‌ای نانو لوله‌های کربنی، فولرین و گرافیت

الکترون‌ها در گرافن مانند ذرات نسبیتی بدون جرم رفتار می‌کنند که منجر به خواص غیر عادی گرافن شده است. از این خواص می‌توان به اثر کوانتومی هال^۱ و حرکت الکترونی^۲ که باعث رسانایی قوی گرافن در دمای اتاق می‌شود ($250,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) اشاره کرد [۱۲،۳]. خواص مکانیکی با مدول یانگ 1 TPa [۱۳] ابر رسانایی حرارتی ($5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [۱۴] و انعطاف پذیری از دیگر خواص غیر عادی گرافن است.

¹ Quantum Hall effect

² Electron mobility

³ Terapascal

گرافن بعلت ویژگی‌های منحصر بفردش مورد توجه محققان در زمینه‌های مختلف قرار گرفته است. از کاربردهای آن می‌توان به قابلیت استفاده در نانو الکترونیک، نانو فوتونیک، نانو کامپوزیت‌ها، کامپوزیت‌های پلیمری، کاتالیزورها، باتری‌ها و سل‌های خورشیدی، سوپر خازن‌ها، نانو حسگرها و آشکارسازهای نوری اشاره کرد. همچنین گرافن در تحقیقات زیست پزشکی مانند درمان سرطان و زیست حسگرها مورد استفاده قرار گرفته است [۱۶،۱۵].

۳-۱- گرافیت اکسید

شروع مطالعات روی گرافیت اکسید^۱ به چندین دهه قبل برمی‌گردد. گرافیت اکسید در مقایسه با گرافیت طبیعی به شدت اکسیژن‌دار شده است که در بردارنده گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسی روی صفحات اصلی، بعلاوه گروه‌های کربونیل و کربوکسیل در لبه‌ی صفحات می‌باشد. یک صفحه از صفحات گرافیت اکسید، گرافن اکسید^۲ (GO) نامیده می‌شود. گرافن اکسید برای اولین بار در سال ۱۸۴۰ توسط شافیول^۳ [۱۷] و در سال ۱۸۵۹ توسط برودی^۴ [۱۸] گزارش شده است.

۱-۳-۱- سنتز گرافیت اکسید

متداول‌ترین منبع گرافیت که برای واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد، گرافیت لایه لایه^۵ است. به دلیل ساختار پیچیده گرافیت لایه لایه توضیح دقیق مکانیسم اکسایش قابل پیش بینی نیست. اما اکسایش این نوع آلوتروپ از کربن می‌تواند ناشی از بهم ریختن ساختار π موجود در صفحه گرافیتی باشد که شرایط اکسایش را آسان می‌کند [۲۰،۱۹].

در سال ۱۸۵۹ برودی شیمیدان بریتانیایی برای اولین بار گرافیت اکسید را با افزایش پتاسیم کلرات به دوغاب گرافیت در نیتریک اسید دود کننده سنتز کرد [۱۸]. در سال ۱۸۹۸

¹Graphite oxide

² Graphene oxide

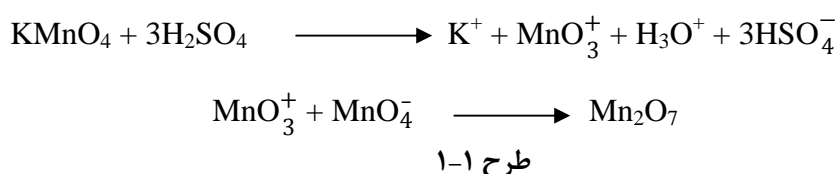
³Schafhaeutl

⁴Brodie

⁵Flake graphite

استودنمایر^۱ با افزایش یون کلرات به نمونه‌های متعدد در طول دوره واکنش، همچنین با افزایش سولفوریک اسید به منظور افزایش اسیدیته مخلوط، روش برودی را بهبود بخشید [۲۱]. امروزه، گرافیت اکسید معمولاً با به کار بردن اکسنده‌هایی از جمله سولفوریک اسید غلیظ، نیتریک اسید و پتاسیم پرمنگنات بر اساس روش هامرز^۲ سنتز می‌شود.

در سال ۱۹۵۸ هامرز و آفمن^۳ با واکنش گرافیت با مخلوط پتاسیم پرمنگنات و سولفوریک اسید غلیظ روش اکسایش متناوب را گسترش دادند، که به سطح مشابهی از اکسایش دست یافتند [۲۲]. در روش هامرز دی منگنز هپتوکسید (Mn_2O_7) از واکنش پتاسیم پرمنگنات با سولفوریک اسید غلیظ به دست می‌آید (طرح ۱-۱). اگرچه به‌طور معمول از پتاسیم پرمنگنات به‌عنوان اکسنده (دی هیدروکسیل دار کردن) استفاده می‌شود، اما در حقیقت دی منگنز هپتوکسید (Mn_2O_7) گونه فعال‌تری می‌باشد. زمانی که دی هپتوکسیدهای دو فلزی بیشتر از $55^\circ C$ گرم شوند یا در مجاورت ترکیبات آلی قرار گیرند واکنش‌پذیرتر از تترا اکسیدهای تک فلزی می‌شوند [۲۳، ۲۴].



در هر دو روش برودی و استودنمایر گاز ClO_2 تولید می‌شود، که با توجه به سمیت بالا، امکان تجزیه در هوا و ایجاد انفجار، استفاده از این روش‌ها مستلزم به کار بستن دقت و احتیاط است [۲۵]. در پژوهش‌های اخیر از روش هامرز به دلیل مدت زمان واکنش نسبتاً کمتر و عدم تولید گاز ClO_2 استفاده می‌شود. عیب روش هامرز آلودگی محیط واکنش توسط یون‌های پرمنگنات اضافی است که از طریق واکنش با هیدروژن پراکسید و به دنبال آن شستشو و دیالیز حذف می‌شوند [۲۶]. با گذشت چندین سال در روش هامرز تغییراتی داده شده است، که به روش

¹ Staudenmaier

² Hummers

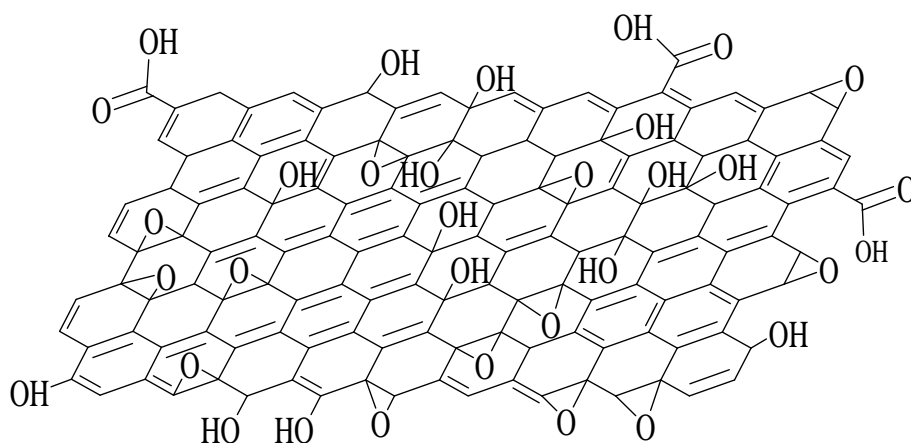
³ Offeman

هامرز اصلاح شده^۱ معروف است.

۱-۳-۲- ساختار و خواص گرافن اکسید

علاوه بر نامشخص بودن مکانیسم اکسایش گرافیت، ساختار شیمیایی دقیق گرافن اکسید موضوع مورد تحقیق در طول سال‌های گذشته بوده است و تا به امروز ساختار بدون ابهامی برای آن گزارش نشده است [۱۹].

ساختار شیمیایی گرافن اکسید از جمله نوع و گروه‌های عاملی اکسیژن با استفاده از طیف‌سنجی مغناطیسی کربن ¹³C NMR مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۸،۲۷]. این بررسی نشان می‌دهد گروه‌های عاملی اپوکسی (۲و۱) اتر و هیدروکسیل در صفحه اصلی و مقدار کمی گروه‌های کربونیل (لاکتون، استر، اسید و کتون) در لبه‌ها وجود دارد. [۲۸،۲۷] این نتایج با مدل-های پیشنهاد شده توسط لرف-کلینوسکی^۲ [۳۰،۲۹] و دکانی^۳ [۳۱] همخوانی دارد (طرح ۱-۲).



طرح ۱-۲

به دلیل وجود این گروه‌های عاملی مولکول‌های آب در بین لایه‌های گرافیت اکسید قرار گرفته و با لایه لایه کردن آن تشکیل کلویید پایدار آبی می‌دهد که شامل صفحات تک لایه گرافن

¹ Modified Hummers

² Lerf-Klinowski

³ Dékány

اکسید است. زمانیکه گرافیت اکسید تحت امواج فرا صوت^۱ قرار گیرد، سوسپانسیون کلوییدی رقیق گرافن اکسید بدست می‌آید که به رنگ قهوه‌ای روشن است. تصاویر AFM^۲ از گرافن اکسید لایه لایه به وسیله امواج فرا صوت با غلظت ۱ mg/mL در آب، حضور صفحات با ضخامت یکنواخت nm ۱ را نشان می‌دهد. درجه مشابهی از لایه لایه شدن گرافیت اکسید در DMF^۳، THF^۴، NMP^۵ و اتیلن گلیکول بدست آمده است [۳۲].

دان لی^۶ و همکارانش با اندازه‌گیری پتانسیل زتا^۷ نشان دادند زمانی که گرافن اکسید در آب پراکنده می‌شود دارای بار سطحی منفی است که ناشی از یونیزه شدن گروه‌های کربوکسیلیک اسید و هیدروکسیل فنولی می‌باشد [۳۳]. بنابراین تشکیل کلویید پایدار آبی نه تنها به خاصیت آبدوستی گرافن اکسید بلکه به دافعه الکتروستاتیکی اش نسبت داده می‌شود.

۱-۳-۳- واکنش پذیری گرافن اکسید

گروه‌های عاملی متصل به گرافن اکسید امکان انجام انواع واکنش‌های اصلاح سطحی را برای گرافن اکسید عامل دار فراهم می‌کنند. هدایت گرافن عمدتاً بر اساس شبکه وسیع مزدوج گرافیتی آن است، اما وجود گروه‌های عاملی در طول صفحات کربنی ایجاد اختلال در ساختار الکتریکی مزدوج کرده و به طور چشمگیری از رسانایی صفحات گرافنی می‌کاهد. در نتیجه صفحات گرافن اکسید از لحاظ رسانایی الکتریکی، عایق و شامل نقص‌های برگشت ناپذیر است [۳۴، ۳۵]. کاهش شیمیایی گرافن اکسید می‌تواند هدایت الکتریکی را تا حد زیادی اما نه به اندازه صفحات گرافن به این صفحات برگرداند [۳۴، ۳۶].

¹ Ultrasound

² Atomic force microscopy

³ *N,N*-dimethylformamide

⁴ Tetrahydrofuran

⁵ *N*-methyl-2-pyrrolidone

⁶ Dan Li

⁷ Zeta potential

۱-۳-۳-۱- کاهش گرافن اکسید

یکی از واکنش‌های مهم گرافن اکسید کاهش آن است که به منظور بازیابی شبکه مزدوج گرافن و ترمیم نقص‌های ساختاری آن انجام می‌شود. صفحات کاهش داده شده با نام‌های گرافن اکسید کاهش یافته (rGO)^۱ و گرافن شناخته می‌شوند [۳۷]. گروه‌های عاملی موجود روی سطح، عامل اصلی کاهش رسانایی صفحات گرافنی است، در حالی که گروه‌های عاملی متصل به لبه تاثیر کمتری دارند. بنابراین کاهش گرافن اکسید باید به‌طور عمده با هدف حذف گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسی روی سطح انجام شود [۳۸]. کاهش کامل گرافن اکسید کار دشواری است ولی تا کنون روش‌هایی برای کاهش جزئی این صفحات به کار گرفته شده است. از این روش‌ها می‌توان به کاهش حرارتی (گداخت حرارتی، کاهش میکروویو و نوری)، کاهش شیمیایی (کاهش با معرف‌های شیمیایی، کاهش فوتو کاتالیزوری، کاهش الکتروشیمیایی و کاهش سولوترمال) و کاهش در چند مرحله اشاره کرد [۳۸]. شرح انواع روش‌های کاهش GO در پایان‌نامه کارشناسی ارشد مریم حیدری سورشجانی آورده شده است [۳۹].

برای تهیه rGO می‌توان GO را به روش‌های مختلف کاهش داد، اما کاهش GO بدون پایدار کننده باعث رسوب ذرات گرافیتی ناشی از برهم‌کنش π - π بین صفحات گرافنی می‌شود. بنابراین برای جلوگیری از تجمع برگشت‌ناپذیر صفحات گرافنی، قبل از کاهش سطح آن‌ها عامل‌دار شده و به دنبال آن کاهش صورت می‌گیرد [۴۰]. در طول کاهش شیمیایی GO عامل‌دار با ترکیبات آروماتیک، نانو صفحات rGO بواسطه برهم‌کنش π - π بین مولکول‌های آروماتیک و نانو صفحات rGO (بدون اختلال در سیستم مزدوج rGO) پایدار می‌شوند [۳].

۱-۳-۳-۲- عامل‌دار کردن سطحی گرافن اکسید

عامل‌دار کردن گرافن اکسید علاوه بر کنترل لایه برداری گرافیت اکسید، نقش مهمی در گسترش کاربردهای مختلف GO دارد. به‌طور کلی عامل‌دار کردن GO یا rGO به دو روش

^۱ Reduced graphene Oxide

عامل دار کردن غیر کووالانسی و عامل دار کردن کووالانسی انجام می‌شود. در عامل دار کردن غیر کووالانسی یک نوع برهم‌کنش ضعیف از نوع برهم‌کنش $\pi-\pi$ ، واندروالسی و یا الکتروستاتیکی بین GO و مولکول مورد نظر ایجاد می‌شود. ترکیبات آروماتیک و پلیمرهای مزدوج با برهم‌کنش $\pi-\pi$ بین سیستم مزدوج‌شان و شبکه SP^2 در GO به‌منظور اصلاح سطحی GO به‌کار گرفته شده‌اند [۳]. در عامل دار کردن کووالانسی گروه‌های عاملی اکسیژن دار روی سطح GO از جمله گروه‌های کربوکسیلیک اسید در لبه و گروه‌های اپوکسی و هیدروکسیل روی صفحه را می‌توان برای پیوند کووالانسی مورد استفاده قرار داد. چندین روش برای عامل دار کردن کووالانسی مانند جانشینی نوکلئوفیلی، افزایش الکتروفیلی، واکنش‌های تراکمی و افزایشی به‌کار گرفته شده [۲] که در ادامه به طور مختصر بیان می‌شود.

در عامل دار کردن GO از طریق واکنش جانشینی نوکلئوفیلی، مرکز اصلی در واکنش گروه اپوکسی GO است. گروه‌های عاملی آمین با داشتن یک جفت الکترون به‌عنوان نوکلئوفیل به گروه اپوکسی حمله کرده و با باز کردن حلقه و اتصال به آن، تولید GO عامل دار می‌کنند. در مقایسه با روش‌های دیگر، جانشینی نوکلئوفیلی در دمای اتاق و در یک محیط آبی انجام‌پذیر است، که یک روش برای تولید گرافن عامل دار در مقیاس بزرگ است.

انواع آمین‌های آلیفاتیک و آروماتیک، آمینو اسیدها، مولکول‌های زیستی با آمین انتهایی، مایعات یونی، پلیمرها با وزن مولکولی کم و ترکیبات سیلان با موفقیت برای عامل دار کردن GO و rGO مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴۱-۵۷].

بورلیون^۱ و همکاران از آمین‌های نوع اول ($C_nH_{2n+1}NH_2$ ($n=2,4,8,12,18$) و آمینو اسید برای عامل دار کردن سطحی GO استفاده کرده‌اند. آن‌ها گزارش دادند که برای آمین‌های زنجیری کوچک ($C_nH_{2n+1}NH_2$ ($n=2,4,8,12$) عامل دار کردن در دمای اتاق انجام می‌شود اما برای آمین‌های آلیفاتیک با زنجیر بلند ($n=18$) واکنش تحت شرایط رفلکس^۲ به مدت ۲۴ ساعت انجام می‌گیرد. مشتقات GO حاصله به‌راحتی در حلال‌های آلی پراکنده می‌شدند و با توجه به

¹ Bourlinos

² Reflux

تجزیه و تحلیل طیف XRD^۱، نشان دادند فاصله بین دو لایه مشتقات GO با آمین میانی بستگی به طول زنجیر آمین و جهت گیریشان نسبت به صفحات گرافن اکسید دارد [۴۳].

کویلا^۲ و همکاران و وانگ^۳ و همکاران به ترتیب از دو دسیل آمین و اکتا دسیل آمین برای

سنتز گرافن اکسید عاملدار هیدروفوبی استفاده کرده اند [۵۸،۴۱].

ثو^۴ و همکاران از دوپامین به عنوان عامل کاهنده و یک عامل پوششی و به منظور عامل دار

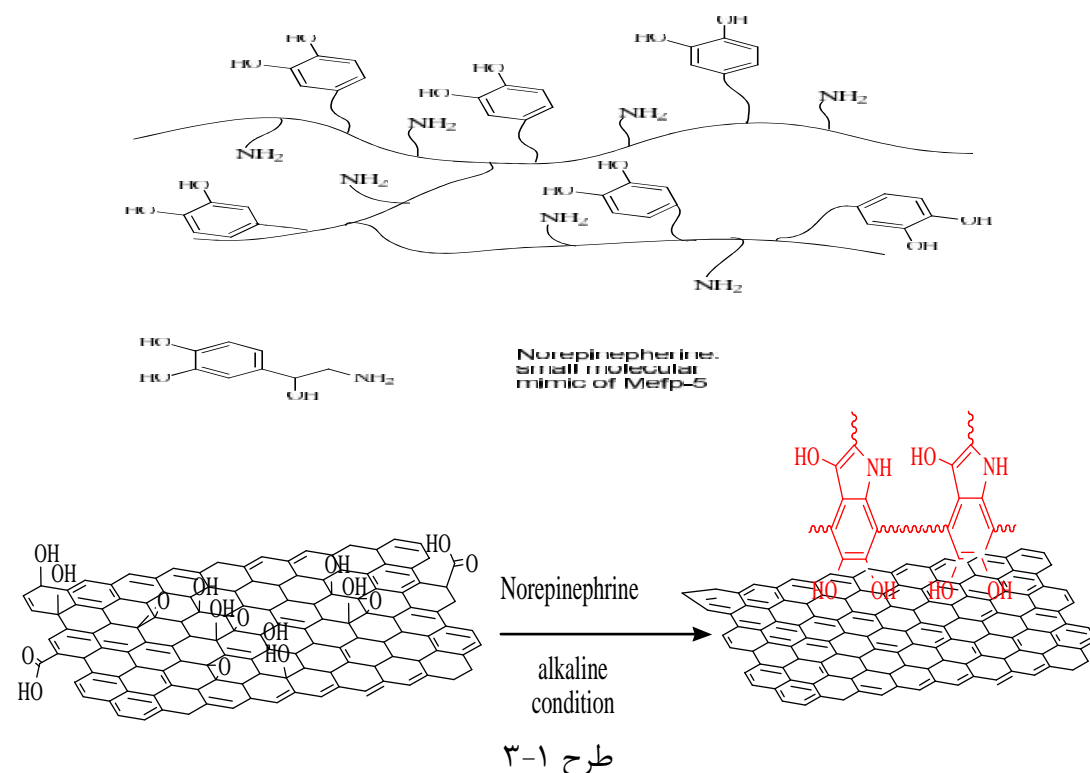
کردن rGO استفاده کرده اند. آن ها گزارش کرده اند که در pH بازی ضعیف پلی دوپامین^۵ (PDA)

به صورت یکنواخت روی سطح GO تشکیل شده که به طور همزمان باعث کاهش صفحات GO به

rGO عامل دار می شود. که به راحتی در آب پراکنده می شد [۴۸].

همچنین پلی نور اپی نفرین که یک پلیمر کاتکولی است نیز به منظور عامل دار کردن

شیمیایی صفحات GO توسط کانگ^۶ و همکاران مورد استفاده قرار گرفته است (طرح ۱-۳) [۴۵].



¹ X-ray diffraction

² Kuila

³ Wang

⁴ Xu

⁵ Polydopamine

⁶ Kang