

## تحضير وتشخيص أوكسيد الكرافين المختزل النانوي ومزينات اوكسيد الكرافين المختزل

عمار سعد الدين محمد ، أ.د. غزوان حسن عبد الوهاب الصميدعي  
قسم الكيمياء, كلية التربية للعلوم الصرفة, جامعة تكريت

### مستخلص

تم في هذا البحث تحضير أوكسيد الكرافين المختزل النانوي من خلال عملية تفاعل اوكسيد الكرافين مع حامض الهيدروكلوريك و بوجود الهيدرازين المائي كعامل مختزل قوي وكذلك حضرت مزينات أوكسيد الكرافين المختزل من خلال تكوين املاح الديازانيوم وبأستخدام الخلية الكهربائية وبفولتية 1.6 .

الكلمات المفتاحية: الكرافين ، اوكسيد الكرافين المختزل ، مزينات الكاربون النانوية .

## Preparation and characterization of reduced graphene oxide nanoparticles and reduced graphene oxide decorations

Ammar Saad Eddin Mohamed,

Prof. Dr. Ghazwan Hassan Abdul-Wahhab Al-Sumaida'i

Department of Chemistry, College of Education for Pure Sciences, Tikrit University

### Abstract

In this research, reduced graphene oxide nanoparticles were prepared through the reaction process of graphene oxide with hydrochloric acid and in the presence of aqueous hydrazine as a strong reducing agent. Also, reduced graphene oxide decorations were prepared through the formation of diazanium salts, using the electric cell, with a voltage of 1.6.

**Keywords:** graphite, Reduce Graphene oxide, Carbon nanoparticles.

الاجهزة الالكترونية ويحتوي اوكسيد الكرافين على عدد من المجاميع الوظيفية المحتوية في تركيبه الكيميائي على مجاميع الاوكسجين والايوكسي بالإضافة الى مجاميع الكاربوكسيل حيث يتم اختزال الاوكسجين عن طريق الاختزال الكيميائي بأستعمال عوامل مختزلة قوية مثل<sup>(3)</sup> الامونيا والهيدروكوبونون، وكذلك هيدرازين هيدريت<sup>(4,5)</sup>.

#### 2-1 : طريقة العمل The Method of Work

#### 2-2 : تحضير أوكسيد الكرافين المختزل

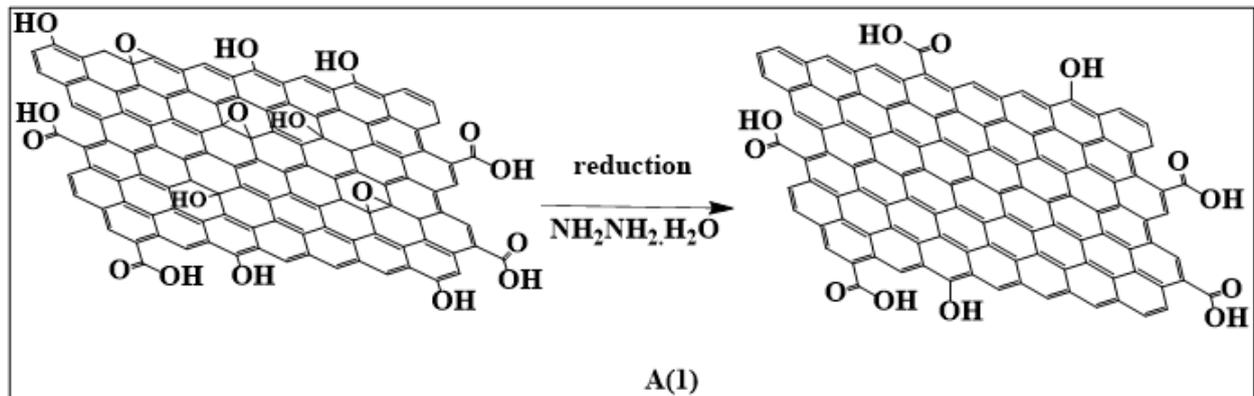
#### Preparation of reduced graphene oxide

أخذ 0.1 غم من أوكسيد الكرافين وضع في دورق دائري سعته 50 مل وأضيف إليه 1 مل من حامض الهيدروكلوريك يبقى على التحريك لحين تجانس المحلول، ثم اضيف إليه 1 مل من الهيدرازين المائي وبعدها سخن عند درجة حرارة 100<sup>o</sup>م بوجود مكثف عاكس لمدة ساعتين، ثم تم جمع RGO المتكون عن طريق الترشيح، وغسل بالماء منزوع الأيونات 3\*5مل لإزالة فائض الهيدرازين، وتم تجفيفه في فرن تفرغ عند 100 درجة مئوية لحين ثبات الوزن<sup>(6)</sup>.

#### 1-1 : المقدمة Introduction

اوكسيد الكرافين هو عبارة عن مادة كربونية محبة للماء وغير موصلة لها بنية شبكية من الجرافين منقطة بالعديد من المجموعات الوظيفية بها في ذلك الكحوليات وكربونيل الكيتون ومجموعات الكربوكسيل<sup>(1)</sup>. GO ذات أهمية خاصة في توليد الممتزات لأنها تسمح بوظائف ممتازة ، مما ينتج عنه الجرافين المعدل كيميائياً و مادة صلبة صفراء مع نسبة C: O بين 2.1 و 2.9، والتي تحتفظ بهيكل طبقة الجرافيت ولكن مع تباعد أكبر وغير منتظم. تشتت المادة السائبة تلقائياً في المحاليل الأساسية أو يمكن تشتيتها عن طريق الصوتنة في المذيبات القطبية لإنتاج صفائح أحادية الجزيء تُعرف باسم اوكسيد الجرافين عن طريق القياس على الجرافين، وهو شكل طبقة واحدة من الجرافيت و تعتمد بنية وخصائص أوكسيد الجرافيت على طريقة التوليف الخاصة ودرجة الأكسدة<sup>(2)</sup>.

يتكون أوكسيد الكرافين المختزل من طبقة رقيقة واحدة من أوكسيد الكرافين، وتكون منزوعة الاوكسجين جزئياً، حيث يعتبر جيد الاستخدام في



الشكل (1) أوكسيد الكرافين المختزل النانوي A1

## 3-2 : تحضير المزين الفينولي لأوكسيد الكرافين

لمدة 30 دقيقة في جو معتم.

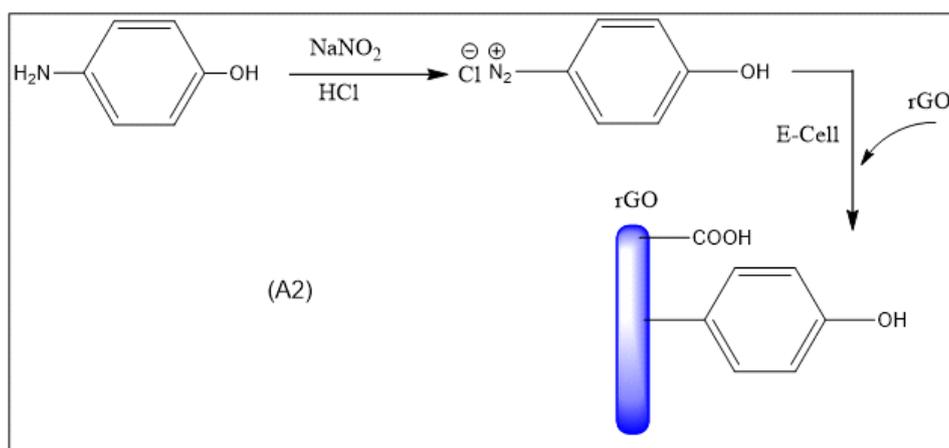
المختزل كهربائياً

## Preparation of phenolic decorator for electrically reduced graphene oxide

يتضمن التفاعل خطوتين: الخطوة الأولى: تم

التحضير بإذابة 0.2 غم من 4-امينو فينول في ورق يحتوي على 10 مل من محلول حامضي (1:1 ماء: حامض الهيدروكلوريك المركز 37%) مع التحريك والحفاظ على درجة حرارة ضمن 5-0 م°، وفي ورق اخر اذيب 0.07 غم من نترت الصوديوم في أقل كمية ممكنة من الماء المقطر 2 مل وأضيف إلى المحلول الأول خلال 5 دقائق مع الحفاظ على درجة الحرارة ضمن المدى 5-0 م° باستعمال حمام ثلجي استمر التحريك

الخطوة الثانية: الخطوة الثانية: اذيب 0.1 غم من اوكسيد الكرافين المختزل في 25 مل من الماء اللايوني ثم وضع في حمام الموجات فوق الصوتية بتردد 50 هرتز لمدة 30 دقيقة وإلى أن أصبح المحلول رائقاً، ثم أُضيف إلى الخلية الكهربائية (المتكونة من قطبين من البلاتين والمرتبطة بفولتية (1.6V) مع التحريك المغناطيسي المستمر، ثم أُضيف إليه محلول الخطوة الأولى خلال 5 دقائق مع التبريد في حمام ثلجي ثم استمر التحريك لمدة 24 ساعة، جمع بالتردد المركزي 6000rpm وغسل الناتج بماء اللايوني 3\*5 مل ورشح وجفف بدرجة حرارة 70-80 م° لحين ثبات الوزن<sup>(7)</sup>، كما موضح بالمعادلة المقترحة أدناه.



الشكل (2) المزين الفينولي لأوكسيد الكرافين المختزل كهربائياً A2

## Results and Discussion المناقشة والنتائج : 1 - 3

الجدول (1) نتائج قياس الاشعة السينية للمركبات (A1، A2)

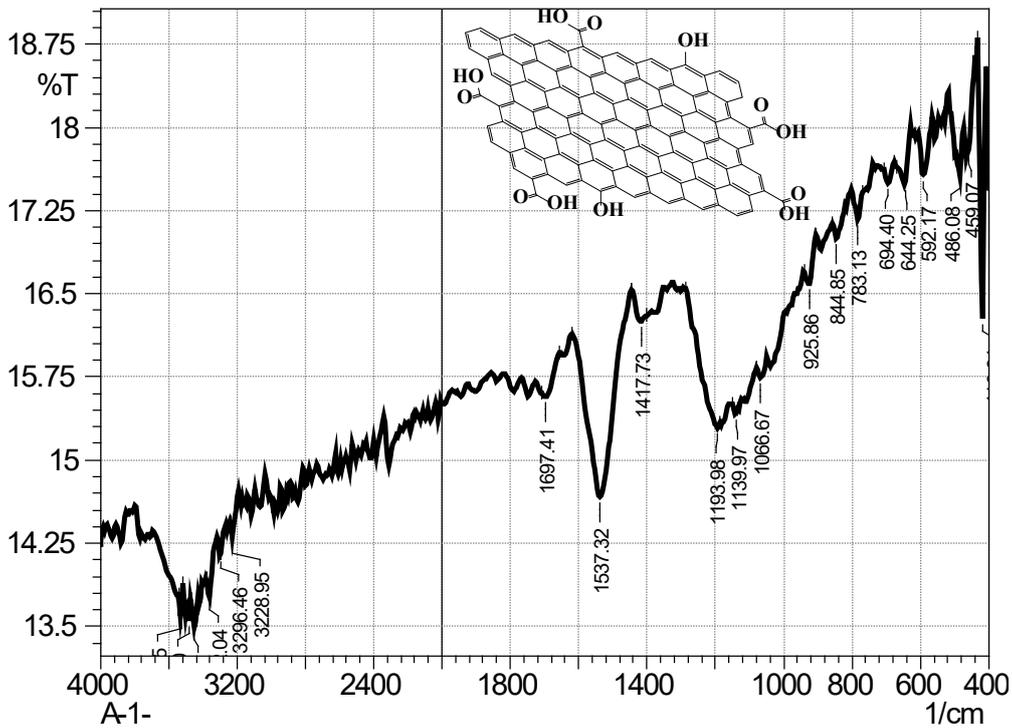
عدد الطبقات n	الحجم الحبيبي D	المسافة بين الطبقات d	الزوايا 2θ	Compd No.
6.62	13.91	2.10092	43.0182	A <sub>1</sub>
2.955	10.46	3.53883	25.1444	A <sub>2</sub>

الجدول (2) معاملات السطح للصفحة للمركبات (A1 ، A2)

NO.	متوسط الارتفاع الحسابي	أقصى ارتفاع	أقصى عمق للحفرة	أقصى ارتفاع ذروة	التقوس	انحراف الخشونة	جذر مربع متوسط الارتفاع
	Ra	Rz	Rv	Rp	Rku	Rsk	Rq
A <sub>1</sub>	5.218	26.41	8.496	17.91	11.36	2.173	8.863
A <sub>2</sub>	5.218	31.63	11.05	20.58	3.863	1.287	7.212

امتصاص عند (1697) سم-1 تعود إلى اصرة الكربونيل (C=O) الكربوكسيلية، وظهور حزمة امتصاص عند (1537) سم-1 تعود إلى اصرة (C=C) الأروماتية، كما ظهرت حزمة امتصاص عند (1190) سم-1 تعود إلى اصرة (C-O) واختفاء حزم مط حلقة الايبوكسي C-O-C<sup>(8)</sup>.

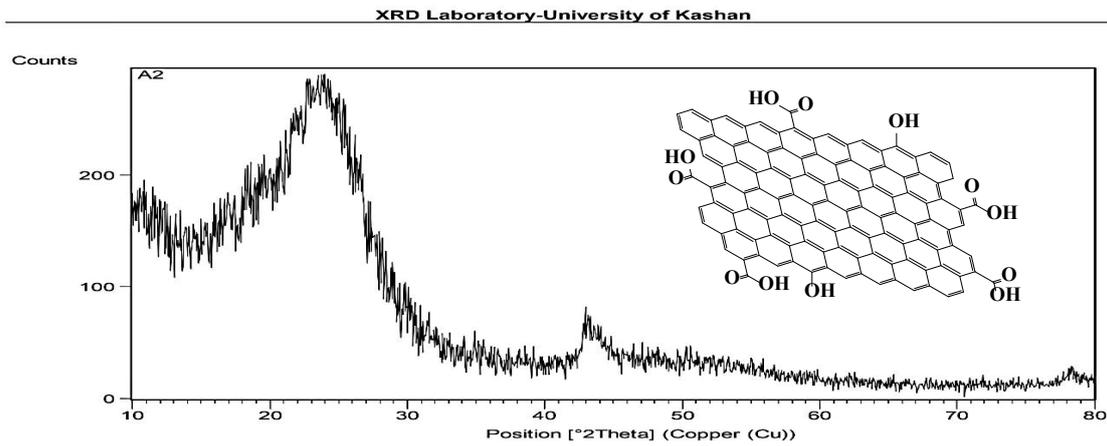
2-3 : مناقشة المركب اوكسيد الكرافين المختزل A1  
 شخص المركب المحضر طيفياً بطيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR حيث ظهرت حزمة امتصاص عند (3529) سم-1 تعود إلى اصرة (OH) الكحولية وهي متداخلة مع حزم مط OH الفينولية الطرفية، وظهور حزمة امتصاص عند (3448) سم-1 تعود إلى اصرة (OH) الكربوكسيلية، وظهور حزمة



الشكل (3) طيف FT-IR للمركب A1

الاصرة الوظيفية للأوكسجين، في إشارة إلى التخفيض الجزئي للأوكسجين من على الصفائح النانوية لـ GO بواسطة الهيدرازين، وظهور هذه الذروة واختفاء حيود 9.58 لـ GO مما يعني أن صفائح RGO النانوية قد تشكلت، ونتج عنها بنية شبكية جديدة. كما تم حساب عدد الطبقات المكدسة  $n = 6.62$  و. يشير هذا العدد من الطبقات المكدسة إلى كثافة المادة ويعطي تصور لامكانيات استخدامها في التطبيقات المختلفة هذا مع بحجم حبيبي 13.91 نم. يلاحظ الشكل (4).

اظهر طيف الاشعة السينية XRD للمركب A1:RGO قمة حيود واسعة ظهرت قيمة زاوية  $(2\theta)$  عند 43.01<sup>(9)</sup> وتشير إلى عدم ترتيب الصفائح على طول اتجاه التراص، مما يعني أن العينة تتكون بشكل أساسي من طبقات قليلة من RGO، مع تباعد d بين الطبقات يبلغ 2.10 نم وهو اقل منه في GO، بسبب إزالة معظم مجموعات الأوكسجين الوظيفية كما هو موضح في نتائج FT-IR، كان التباعد بين الطبقات d لـ RGO أعلى من الكرافيت Gt وهذا يعزى الى بقاء بعض

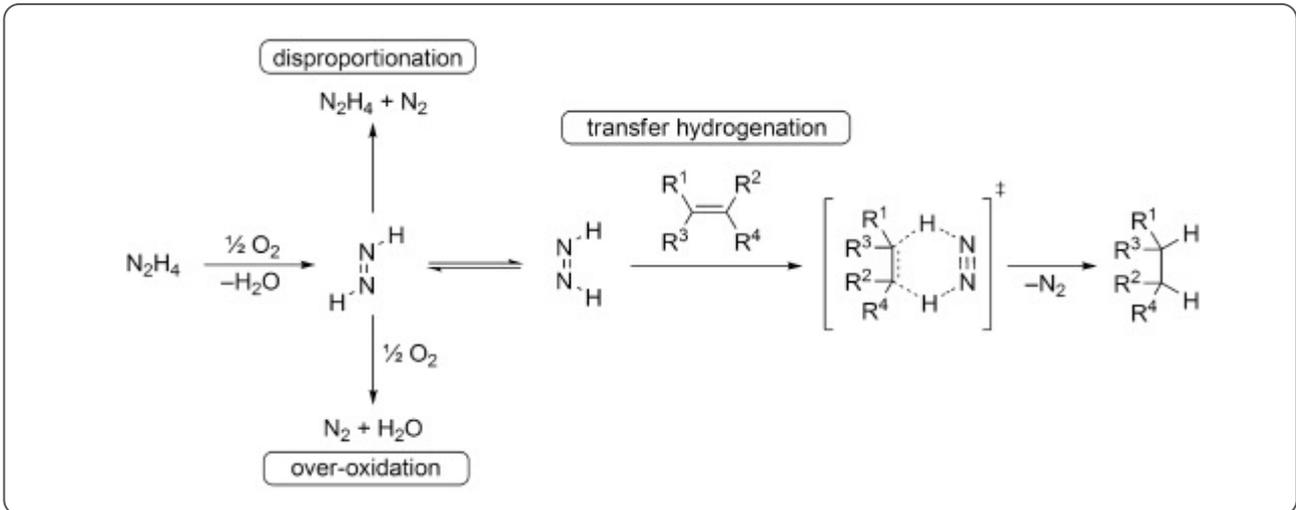


الشكل (4) طيف الأشعة السينية XRD للمركب A1

2. وجود تعرجات على السطح b تعزى الى الدور الايجابي الذي تلعبه جزيئة ثنائي ايميد (diimide) المتكونة كنتاج من تفاعلات اختزال حلقة الايبوكسي، حيث يصاحبها عملية تحول سريعة الى الهيدرازين وغاز النتروجين الذي يسلمهم في عملية التقشير، علما ان ثنائي الاميد له دور سلبي في اختزال الاواصر المزدوجة وحسب التفاعلات التوضيحية ادناه<sup>(11)</sup>:

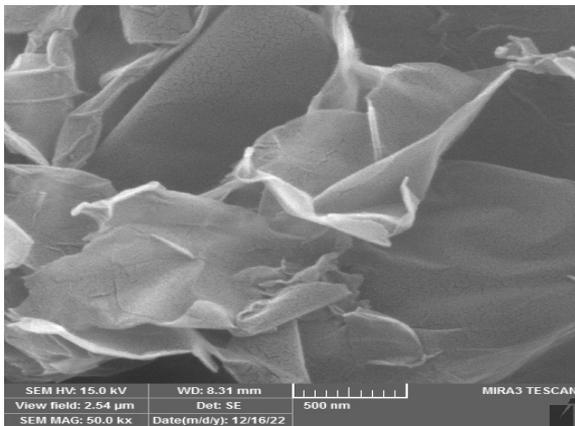
من الصور المورفولوجية للمركب (A<sub>1</sub>) (RGO) من ملاحظة الصور المورفولوجية للمركب A2 في الشكل (5) عن طريق المجهر الالكتروني الماسح (FE-SEM)، لوحظ أن مورفولوجية الصفائح المتكونة تشبه تلك الموجودة في الادبيات<sup>(10)</sup> كما لوحظ:

1. وجود تقشير واضح وصولا الى حالة الصفائح الشفافة a وهذا يتناسب مع قيمة المساحة السطحية 138.28 م<sup>2</sup>/غم وهو ينسجم مع الحجم الحبيبي الواطئ للعينة 13.9 نم، تلاحظ الاشكال (3-6-30-3).

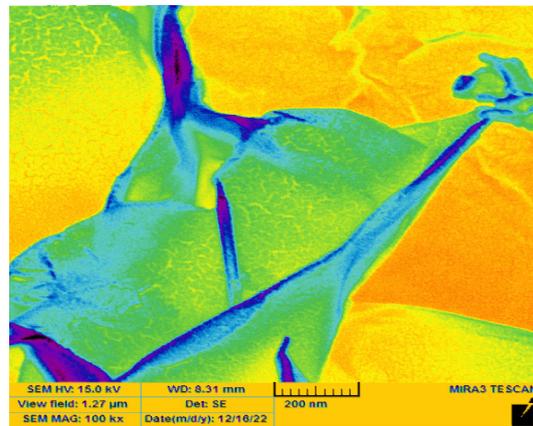


5. كما يظهر في منحني صورة المجهر الإلكتروني الشكّل (5) سمك الصفيحة النانوية a وشكّل التجمع الطبقي عند الحافات b .

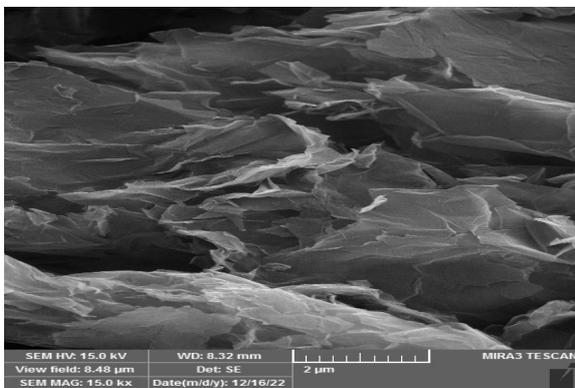
3. بقاء وجود تشخّات بسيطة على الحافات C تعزى الى تركّز المجاميع الفعّالة الكربونيلية فيها (مجاميع الكاربوكسيل والاسيل) .  
 4. بقاء نمط التشقّقات المميزة لصفيحة الكرافين d .



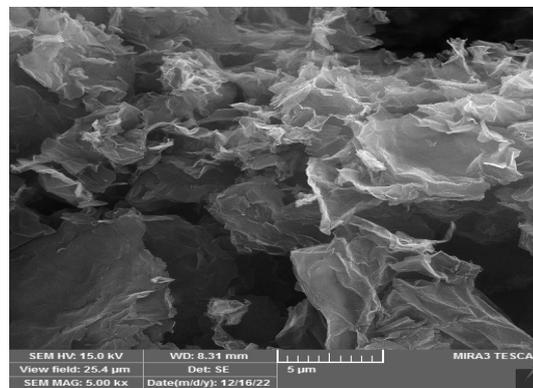
A



B

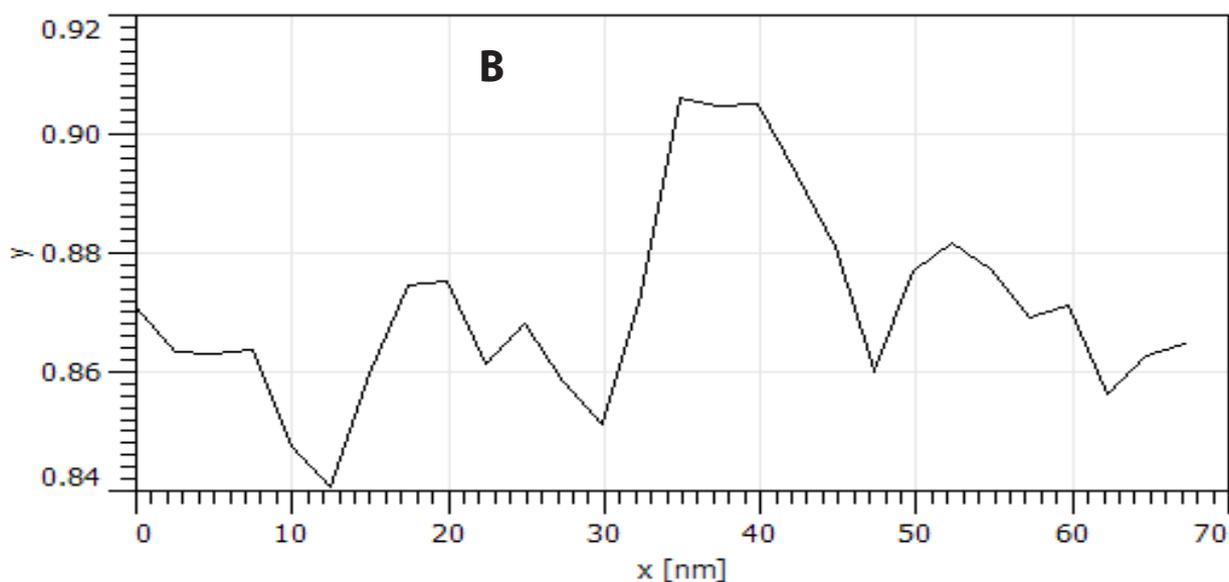
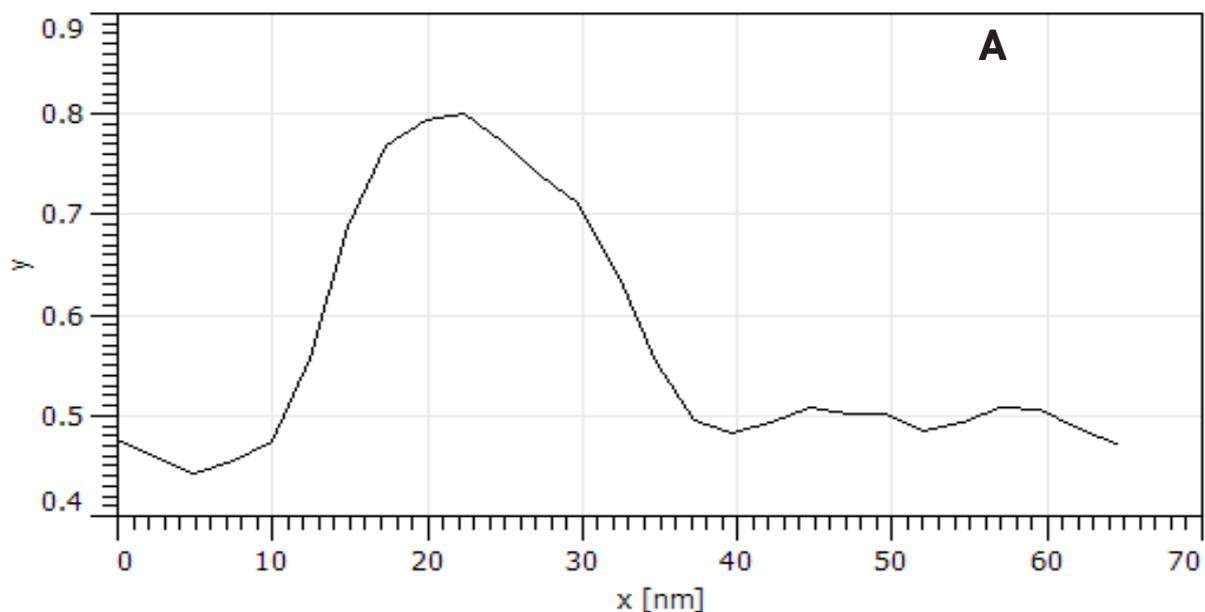


C



D

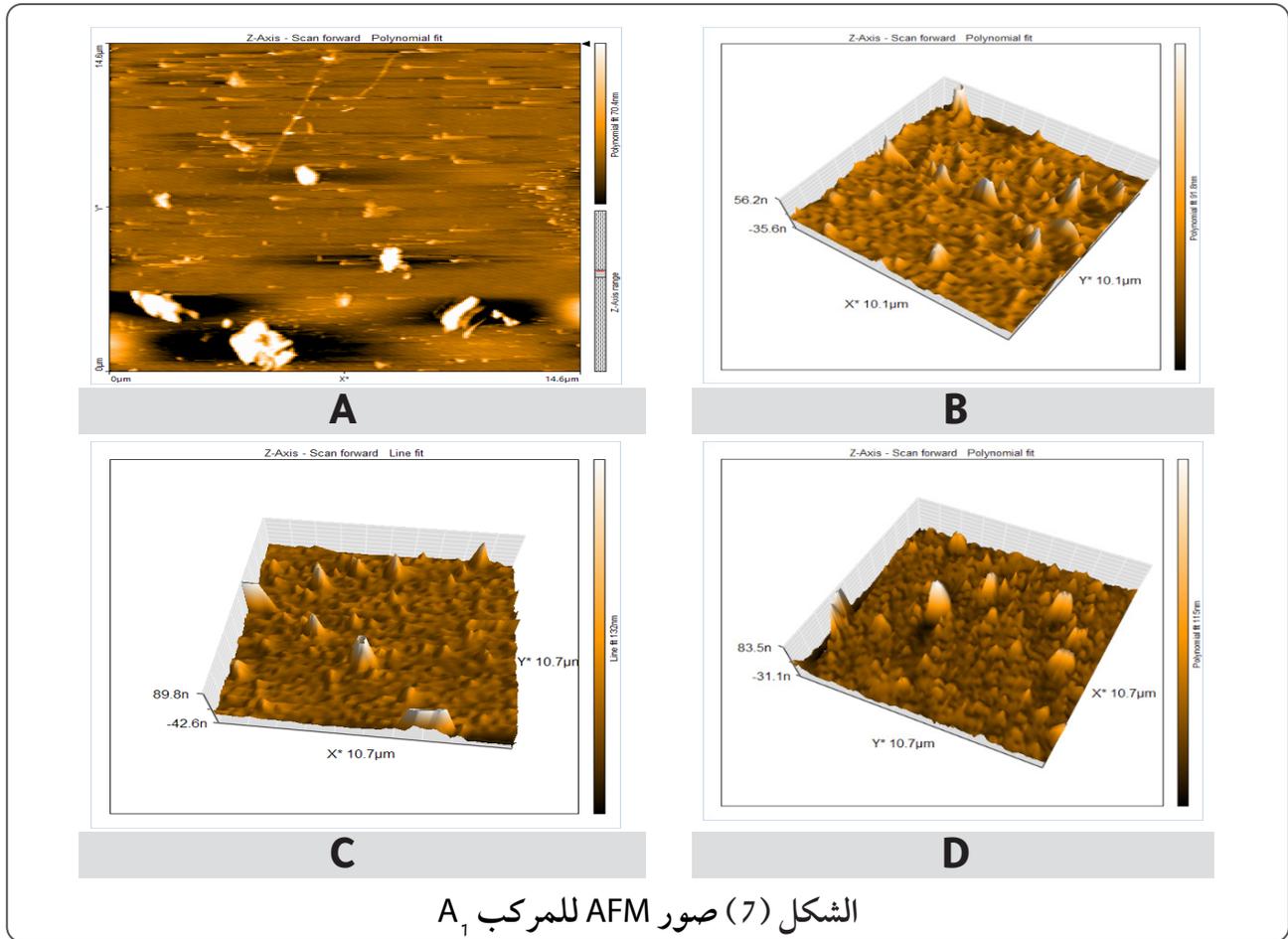
الشكّل (5) a، b، c، d تمثل صور FESEM للمركب A1



الشكل (6) منحنى المجهر الالكتروني للمركب  $A_1$

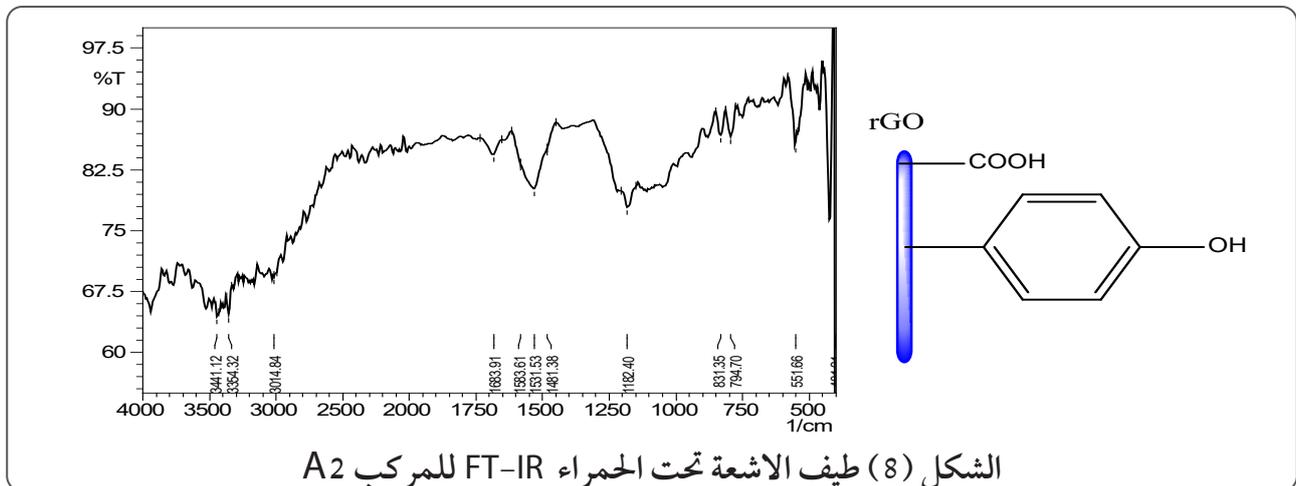
العالي للعينة ومع قيم RZ التي تشير الى انخفاض الارتفاعات بسبب التقشر العالي  
2. وجود مساحة سطحية واسعة مع نتوءات b وهذا يتناسب مع ما ظهر في صور SEM والتقشر BET وقيمة الحجم الحبيبي مع وجود حافات صفائح قليلة التشن C وبارتفاعات تصل الى 89.8 نم .

أظهرت صور مجهر القوة الذرية AFM للمركب  $A_1$  أظهرت الصور المورفولوجية (AFM) بواسطة مجهر القوة الذرية في الشكل (341-) للمركب ( $A_1$ ) الآتي:  
1. بقاء التجاويف المايكروية a بشكل اوضح ويعزى ذلك الى الاختزال وانخفاض المحتوى الاوكسجيني للصفحة وهذا يتناسب مع مقدار التقشر

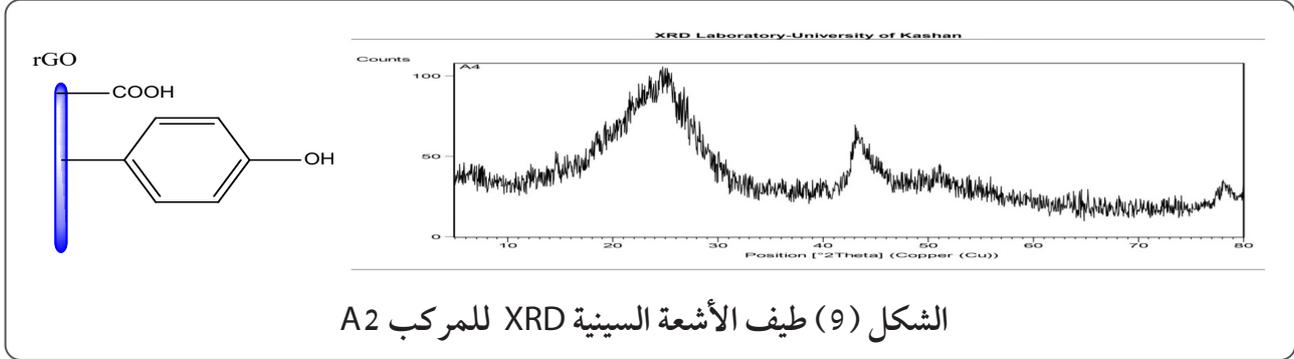


اصرة (OH) الكاربوكسيلية، وظهور حزمة امتصاص عند (1683) سم<sup>-1</sup> تعود لاصرة الكاربونيل (C=O) الكاربوكسيلية، وظهور حزمة امتصاص عند (1583، 1481) سم<sup>-1</sup> تعود إلى اصرة (C=C) الأروماتية، كما ظهرت حزمة امتصاص عند (1182) سم<sup>-1</sup> تعود إلى اصرة (C-O)<sup>(12)</sup>.

2-3 : مناقشة المركب المزين الفينولي لأوكسيد الكرافين المختزل كهربائياً A<sub>2</sub>.  
 شخص المركب المحضر طيفياً بطيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR حيث ظهرت حزمة امتصاص عند (3441) سم<sup>-1</sup> تعود إلى اصرة (OH) الفينولية، وظهور حزمة عريضة عند (3014) سم<sup>-1</sup> تعود لمط



أظهر طيف الأشعة السينية للمركب  $A_2$  قيمة  $3.53$  نم وبحجم حبيبي  $10.46$  نم وعدد طبقات  $n =$  زاوية  $(2\theta)$  عند  $25.14$  وبمسافة بين الطبقات  $d = 2.955$ ، يلاحظ الشكل (9).

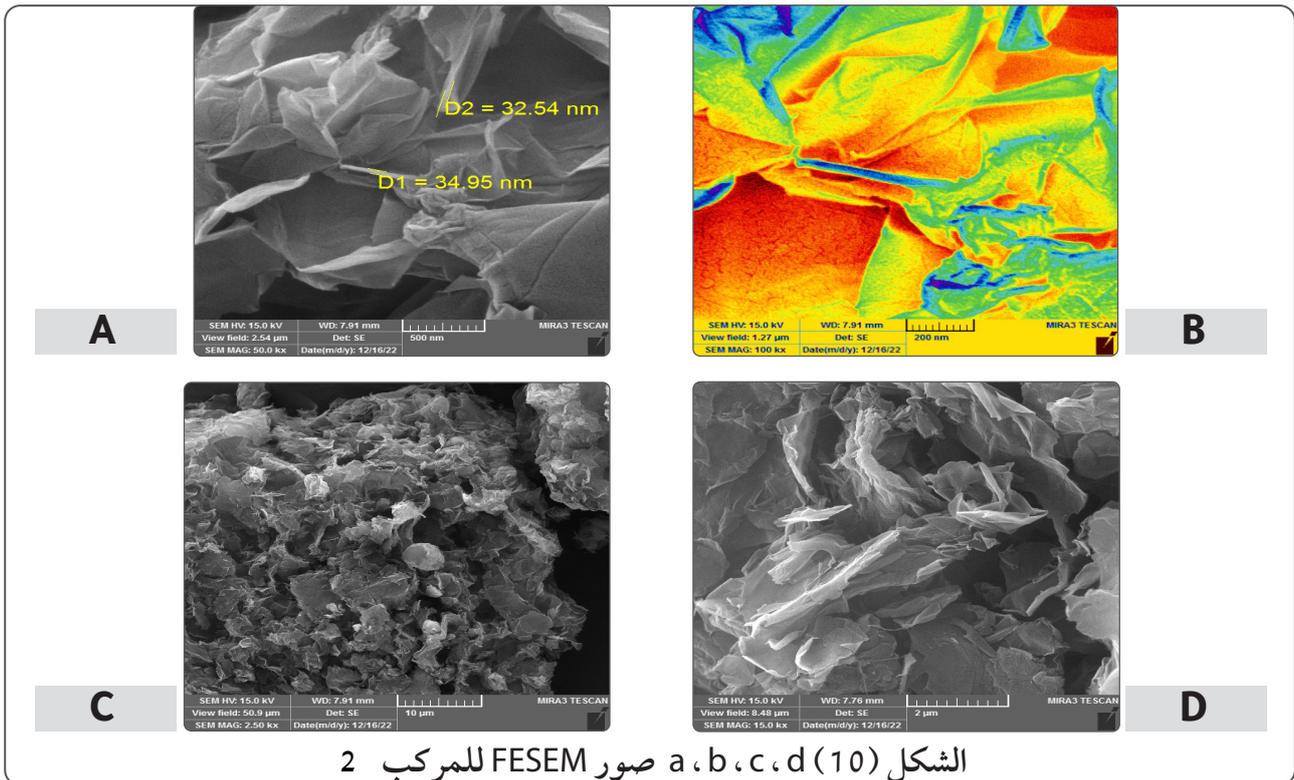


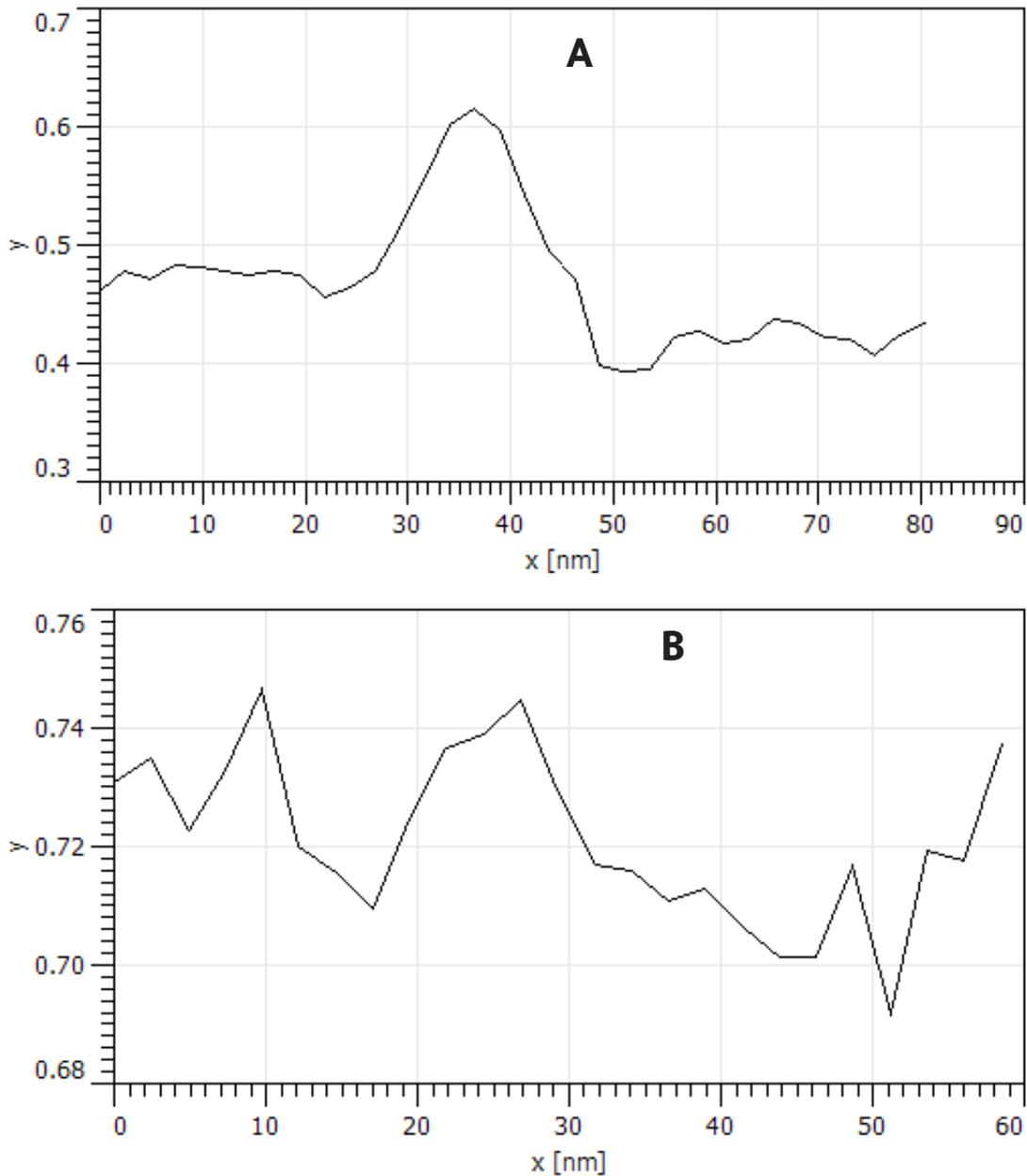
من الصور المورفولوجية للمركب  $(A_2)$  من ملاحظة الصور المورفولوجية للمركب  $A_4$  في الشكل (10) عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح (FESEM)، لوحظ ما يأتي:

1. زيادة التقشر للعينة مقارنة بـ  $A_2$  مع اختفاء حالة الصفائح الشفافة a الأمر الذي يشير إلى وجود التزوين على سطح الصفائح وهذا يتناسب مع زيادة المسامية للسطح من خلاق قيمة BET العالية  $1322.42$  م  $2/$  غم، وهذا يتناسب طردياً مع انخفاض الحجم الحبيبي
2. وجود تشخات بسيطة على الحافات c رغم وجود طبقة التزوين، ولم يظهر اختلاف في نمط التقشن.
3. بقاء نمط التشققات المميزة لسطح صفيحة الكرافين a، d مع تقشير اضافي على حافات الصفيحة.
4. يظهر في منحنى صورة المجهر الإلكتروني الشكل (11) سمك الصفيحة النانوية a وشكل التجمع الطبقي عند الحافات b.

من الصور المورفولوجية للمركب  $(A_2)$  من ملاحظة الصور المورفولوجية للمركب  $A_4$  في الشكل (10) عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح (FESEM)، لوحظ ما يأتي:

1. زيادة التقشر للعينة مقارنة بـ  $A_2$  مع اختفاء حالة الصفائح الشفافة a الأمر الذي يشير إلى وجود التزوين على سطح الصفائح وهذا يتناسب مع زيادة المسامية للسطح من خلاق قيمة BET العالية  $1322.42$  م  $2/$  غم، وهذا يتناسب طردياً مع انخفاض الحجم الحبيبي

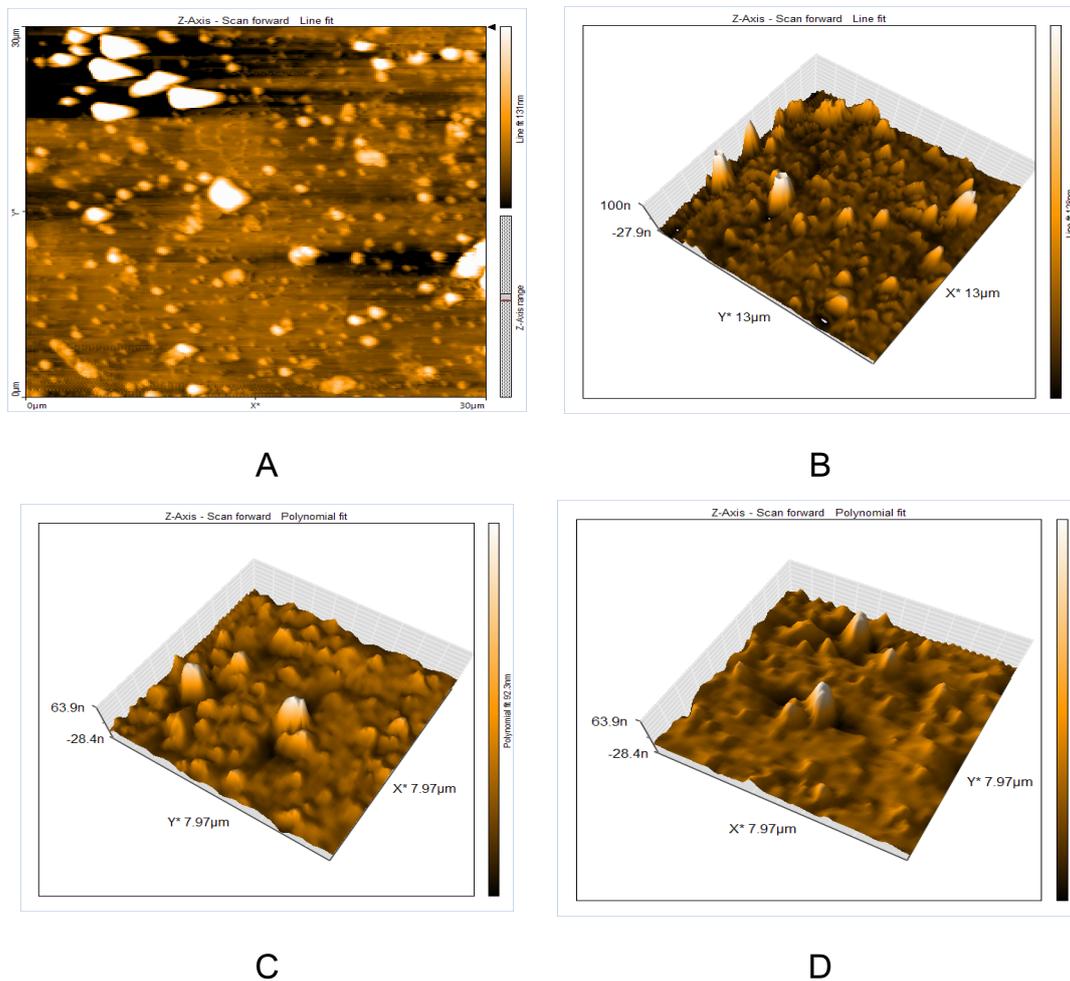




الشكل (11): منحنى المجهر الالكتروني للمركب A2

2. وجود نتوءات واضحة حاده b مقارنة بالصفحة A<sub>1</sub> وهذا يتناسب مع ما ظهر في صور SEM والحجم الحبيبي المنخفض القيمة والمرتفعة النسبة  $d/D = 3.38$  ، وهذا يعزى الى التباعد بين الطبقات وانخفاض امكانية تكون الاواصر البينية بينها، مع وجود حافات صفائح قليلة التشنج c وبارتفاعات تصل الى 100 نم .

أظهرت صور مجهر القوة الذرية AFM للمركب A<sub>2</sub> أظهرت الصور المورفولوجية (AFM) بواسطة مجهر القوة الذرية في الشكل (12) للمركب (A<sub>2</sub>) الآتي:  
 1. ظهور واضح للتجاويف المايكروية a مقارنة مع A<sub>1</sub> مع ظهور انتشار شبه منتظم للمزينات على كافة السطح .

الشكل (12): صور AFM للمركب  $A_2$ 

ids: Hydrothermal assisted technique.

Journal of dispersion science and technology, 38(9), 1302-1310.

3. Chua, C. K., & Pumera, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291-312. (2014).
4. Zhang, X., An, Y., Han, J., Han, W., Zhao, G., & Jin, X. Graphene nanosheet reinforced ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramic composite by thermal reduction of graphene oxide. *Rsc Advances*, 5(58), 47060-

#### المصادر References

1. Hummers, W. S.; Offeman, R. E. (1958). "Preparation of Graphitic Oxide". *Journal of the American Chemical Society*. 80 (6): 1339.
2. Sadri, R., Zangeneh Kamali, K., Hosseini, M., Zubir, N., Kazi, S. N., Ahmadi, G., & Golsheikh, A. M. (2017). Experimental study on thermo-physical and rheological properties of stable and green reduced graphene oxide nanoflu-

- tific reports, 7(1), 45030.2017) ).
10. Mindivan, F. The synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO). *Machines. Technologies. Materials.*, 10(6), 32-35.2016) ).
  11. Pieber, B., Martinez, S. T., Cantillo, D., & Kappe, C. O. In Situ Generation of Diimide from Hydrazine and Oxygen: Continuous-Flow Transfer Hydrogenation of Olefins. *Angewandte Chemie*, 125(39), 10431-10434.2013) ).
  12. Schwartz, J. J., Jakob, D. S., & Centrone, A. A guide to nanoscale IR spectroscopy: resonance enhanced transduction in contact and tapping mode AFM-IR. *Chemical Society Reviews*, 51(13), 5248-5267.2022) ).
  5. Chen, W., Yan, L., & Bangal, P. R.. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon*, 48(4), 1146-1152.2010) ).
  6. Mohammed, Y. A., Al-Somaidaie, Gh. H., Samir, A. H. Synthesis Of Carboxylic Acid Functionalized Reduced Graphene Oxide (RGO) With Enhanced Heavy Metals Adsorption Capability. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*. 10(3). 414. (2019).
  7. Ikram, M., Raza, A., Imran, M., Ul-Hamid, A., Shahbaz, A., & Ali, S. Hydrothermal synthesis of silver decorated reduced graphene oxide (rGO) nanoflakes with effective photocatalytic activity for wastewater treatment. *Nanoscale research letters*, 15(1), 1-11.(2020) .
  8. Salwa, A. J., Ali, L. H., Adil, H. D., Hossam, S. A. Synthesis and Characterization of Azetidine and Oxazepine Compounds Using Ethyl-4-((4-Bromo Benzylidene) Amino) Benzoate as Precursor an Evaluation of Their Biological Activity. *Journal of Education and Scientific Studies*, ISSN: 24134732. 16(5): 39-52. (2020).
  9. Gupta, B., Kumar, N., Panda, K., Kanan, V., Joshi, S., & Visoly-Fisher, I. Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication. *Scien-*