مجلة الدراسات التربوية والعلمية - كلية التربية - الجامعة العراقية
العدد العشرون - المجلد الثاني - الكيمياء - تشرين ثاني 2022 م
doi.org/10.52866/esj.2022.02.20.01

تحضير وتشخيص أوكسيد الكرافين النانوي ومشتقات أوكسيد الكرافين النانوية

حسين جمال الدين محمود ، أ.د. غزوان حسن عبد الوهاب الصميدعي,
أ.م.د. أنس قحطان حمدي
جامعة تكريت / كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الكيمياء

الخلاصة:

تم في هذا البحث تحضير أوكسيد الكرافين النانوي من خلال عملية تفاعل الكرافيت مع حامض الكبريتيك وبوجود عوامل مختزلة ومؤكسدة قوية وكذلك حضر أوكسيد الكرافين المطعم بالنتروجين من خلال المعاملة بهيدروكسيد الامونيوم وبأستخدام الأوتوكليف.

الكلمات المفتاحية : الكرافيت ، متراكبات الكاربون النانوية ، الكرافين ، كاربون نانوي ، الأوتوكليف.

Preparation and diagnosis of nanographene oxide and nanographene oxide derivatives

*Hussein Gamal Aldin Mahmood, Ghazwan Hassan Abdul-Wahhab Al-Sumaida'i,
*Anas Qahtan Hamdi
*Department of Chemistry, College of Education for Pure Sciences, Tikrit University

ABSTRACT :

In this research, Nano-graphene oxide was prepared by the process of reaction of graphite with sulfuric acid and in the presence of strong reducing and oxidizing agents, as well as nitrogen-decorated graphene oxide was prepared by treatment with ammonium hydroxide and using autoclave.

Key words: graphite, carbon nanocomposites, graphene, nano carbon, autoclave.

1-1 : المقدمة
Introduction

الكرافيت هو من صور الكاربون المتنوعة، بحيث ان كل ذرة كاربون ترتبط بشكل ثلاثي مع ثلاث ذرات كاربون أخرى ضمن المستوى الفراغي، ويكون الشكل النهائي له على شكل حلقات سداسية الاضلاع[1]، وذراته تكون اصره تساهمية بثلاثة الكترونات، تكافؤ اما الالكترون الاخير يبقى بشكل حر، وهذا ما يفسر التوصيلية العالية له. وترتبط الطبقات فيما بينها بواسطة قوة فاندر فالز والتي تجعل من السهولة الفصل بين طبقاته[2]، وان التطورات التي حدثت لمعالجة دقائق الكرافيت النانوية، فتح مجال واسع لتقوية مركبات متعددة ومن ضمنها الاسمنت، حيث ان التعزيزات النانوية ساهمت لتقليل مسامات مركبات الاسمنت،وبالتالي نتج عنه بنية مجهرية ذات كثافة عالية[3]

1-2 : الكرافين Graphene

هو إحدى الصور الكربونية المكتشفة حديثًا لصفيحة كاربون ثنائية الأبعاد عالية الكثافة ذات شكل مشابه لقرص العسل، لها خصائص فريدة تجعلها مادة مثيرة للاهتمام في العديد من التطبيقات الصناعية[4]، حيث أن تهجين جميع صفائح الكرافين النانوية بجميع أنواعها هو (SP^2) ، وذلك لأنه يحتوي على روابط مزدوجة في بعض مواقع الأرتباط، ومما يجعل الكرافين النانوي موصلًا جيدًا بسبب أن فجوة الطاقة تساوي صفراً [5] ، لهذا السبب يتملك الكرافين توصيلية أعلى مقارنة بجميع المواد النانوية وغير النانوية الأخرى وهو أفضل حتى من توصيلية المعادن نظرًا لأن الكاربون الذي يستند على الكرافين هو أخف وأقوى مادة حيث يسمى (carbon super)، بالإضافة أن للكرافين خصائص فيزيائية وكيميائية ، وبصرية و ميكانيكية وحرارية ، هذه الصفات جعلت منه مادة كثيرة الاستخدام في الصناعات المعتمدة على المتراكبات النانوية[6] .

1-3 : أوكسيد الكرافين Graphene Oxide

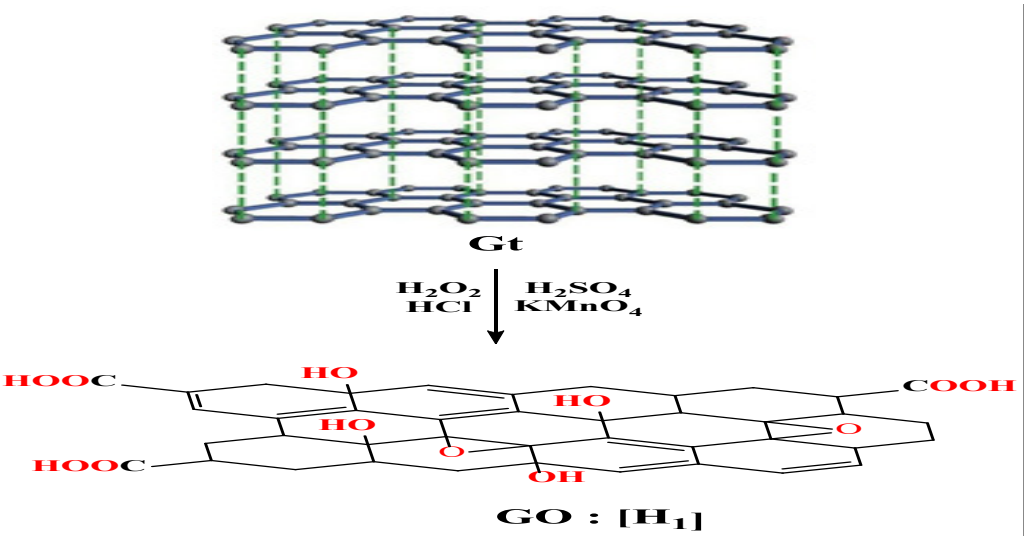
هو مركب متكون من الكاربون والأوكسجين والهيدروجين بنسب متفاوتة، يمكن الحصول عليه عن طريق معالجة الجرافيت بمؤكسدات وأحماض قوية، حيث يرجع اكتشاف اوكسيد الكرافين الى العالم الألمانـي (Schafhautt) الذي لاحظ تكون الكرافين الازرق (blue graphene) عند تفاعل حامض الكبريتيك وحامض النتريك[7]، وكان الكيميائي (Benjamin Brody) اول من أعد اوكسيد الكرافين عن طريق معالجة الكرافين بمزيج أكسدة من دخان حامض النتريك وكلورات البوتاسيوم[8]. وان اوكسيد الكرافين عبارة عن طبقة واحدة من شبكة هيدروكاربون متعدد الحلقات، وله مجموعة أوكسجين وظيفية وكذلك أيبوكسي حيث تكون مجموعة الايبوكسي والهيدروكسيل على سطح الصفيحة plate surface، بينما مجموعة الكاربونيل والكاربوكسيل على حافات الصفيحة[9]، ونتيجة لوجود هذه المجاميع فأن صفائح أوكسيد الكرافين تمتاز بكونها محبة للماء (hydrophilic)، أذ يحضر أوكسيد الكرافين بسهولة ولكن بغض النظر عن سهولة التحضير، فإن المجاميع التي تحتوي على الاوكسجين والتي تكون مسؤولة عن العديد من المزايا التي تتفوق على الكرافين، بما في ذلك قابلية الذوبان العالية، وامتلاء السطح بهذه المجاميع جعلت له القدرة للتفاعل مع المركبات الاخرى فيزيائياً أو كيميائياً وتكوين مواد متراكبة نانوية، ويتم إنتاج أوكسيد الكرافين (graphene oxide) من الكرافيت من خلال تفاعل الكرافيت مع محلول حامض الكبريتيك ونترات الصوديوم وبرمنكنات البوتاسيوم

حسب طريقة همر المعدلة [10].

2 - 1 : طريقة العمل
The Method of Work

2-2: تحضير أوكسيد الكرافين

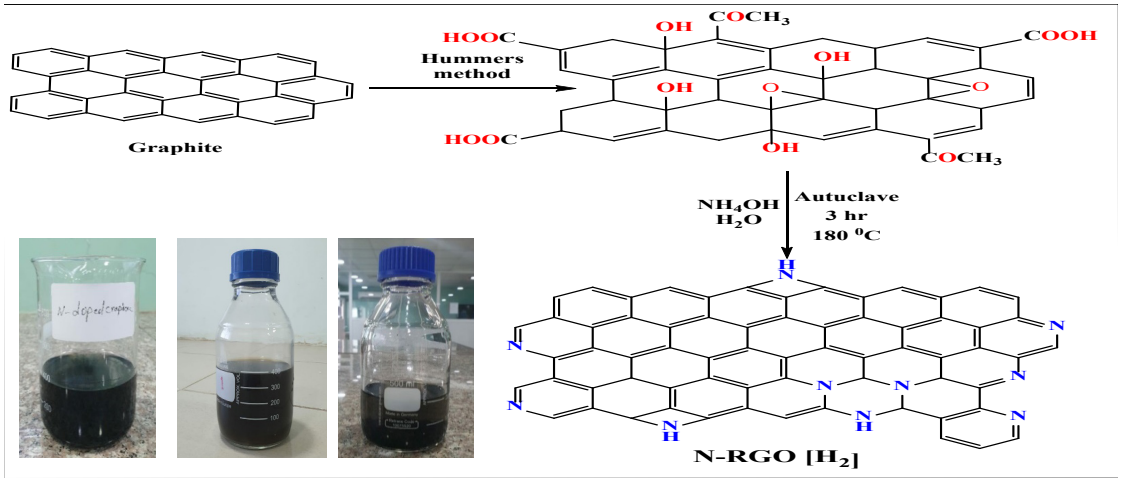
وضع في دورق مناسب (46 مل) من حامض الكبريتيك المركز داخل حمام ثلجي لحين تجانس الحرارة ثم أضيف اليه (0.0176 مول ، 1.5غم) من نترات الصوديوم بشكل تدريجي لمدة 15 دقيقة مع التحريك عند درجة حرارة صفر مئوي، ثم أضيف (1غم) من غبار الكرافيت الى المزيج بشكل تدريجي لمدة 10 دقائق، وبعدها أضيف للمزيج (0.042 مول، 6غم) من برمنكنات البوتاسيوم تدريجيا خلال 15 دقيقة مع الحذر والمحافظة على درجة الحرارة اقل من 20م ، ثم أضيف (140 مل) من الماء المقطر الدافئ (50 م) وترك للتحريك لمدة 10 دقائق في درجة حرارة الغرفة، ثم اضيف بعدها 15 مل من بيروكسيد الهيدروجين (30٪) وترك للتحريك لمدة 30 دقيقة، ثم اضيف 300 مل(من الماء المقطر وترك المزيج لمدة 24 ساعة وجمع بالطرد المركزي 6000 دورة/ دقيقة ثم غسل الناتج المترسب بمحلول (10٪) من حامض الهيدروكلوريك مرة واحدة ثم بالماء منزوع الايونات خمسة مرات (45 مل ×5) ولحين وصول الدالة الحامضية إلى PH=7 وجفف عند درجة حرارة 60-70 م° لحين ثبوت الوزن م [11] .



الشكل (1) أوكسيد الكرافين النانوي H1

2-3: تحضير اوكسيد الكرافين المطعم بالنتروجين
Nitrogen-doped graphene

أضيف كمية) 30 مل(من اوكسيد الكرافين المشتت خلال 30 دقيقة في الماء المنزوع الايونات في كمية (50 مل) من هيدروكسيد الامونيوم (NH_4OH)، بعد ذلك حرك المزيج لمدة 30 دقيقة، ثم بعدها نقل المزيج الى جهاز المؤصدة عند درجة حرارة 180م لمدة 3 ساعات، ثم جمع الراسب الأسود وتم تنقيته بإعادة البلورة بالماء منزوع الايونات ثلاث مرات ب (10 مل لكل مرة)، ثم جفف الراسب المتكون تحت ضغط 500 باسكال ودرجة حرارة 80 م [12].



الشكل (2) أوكسيد الكرافين المطعم بالنتروجين H2

3-1: النتائج والمناقشة
Results and Discussion

الجدول (1) نتائج قياس الاشعة السينية للمركبات (2H,1H)

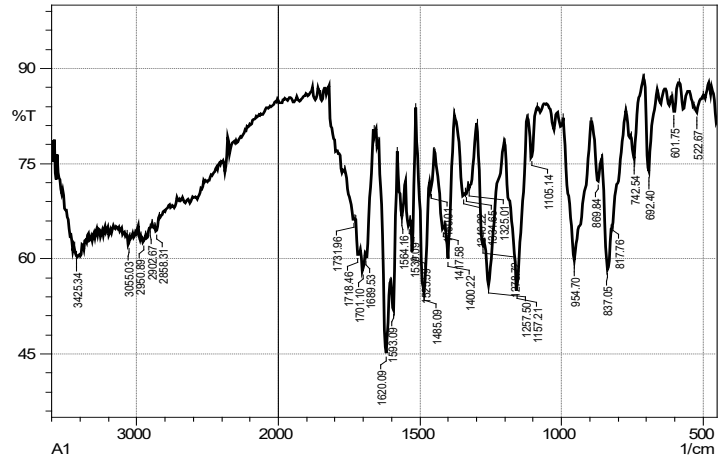
nΔ	عدد الطبقات n	ΔDcal nm	الحجم الحبيبي D	Δdobs (A°)	المسافة بين الطبقات d[A°]	2θ	Compd No.
0	1.31660	0	9.9109	0	7.5275	11.746	H_1
8.4119	9.7285	−3.5597	6.3512	−0.9991	6.5284	27.1474	H_2

الجدول (2) معاملات السطح للصفيحة للمركبات(2H,1H)

المساحة السطحية m2 g-1	التقوس	انحراف الخشونة	أقصى ارتفاع	أقصى عمق حفرة	أقصى ارتفاع ذروة	متوسط الارتفاع الحسابي	جذر مربع متوسط الارتفاع	Compd No.
BET	Sku	Ssk	Sz(nm)	Sv(nm)	Sp(nm)	Sa(nm)	Sq(nm)	
0	+1.01228	1.44111	823.529	202.729	620.800	109.058	140.597	H1
0.52626	+1.24400	0.549992	760.784	332.846	427.938	84.030	114.578	H2

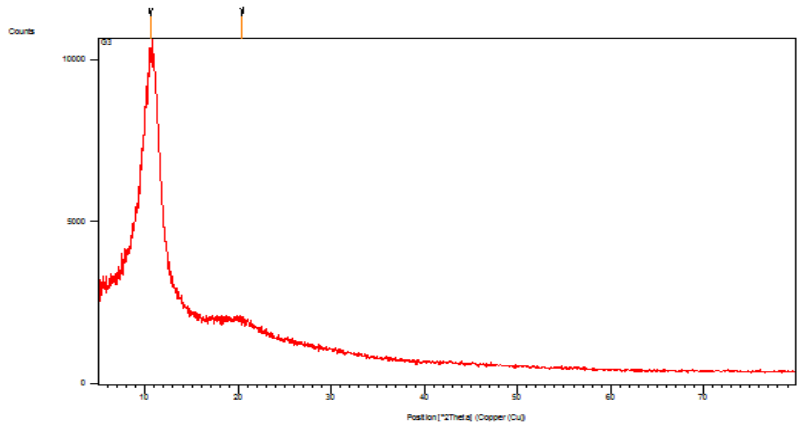
3-2: مناقشة المركب H1

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمركب H1:GO في الشكل (3) حزمة مميزة تعود لمجموعة الهيدروكسيل الكحولية (OH) عند (3425) سم$^{-1}$، وحزمة عريضة مميزة وواضحة تعود لمجموعة الهيدروكسيل الكاربوكسيلية (OH) عند المدى (2400-3425) سم$^{-1}$، كما ظهرت حزمتين عند المدى (1718، 1278) سم$^{-1}$ والتي تعود الى مط أصرة الكاربونيل الكاربوكسيلية (C=O، C-O) على التوالي، كذلك ظهور حزمتين عند المدى (1593، 1485) سم$^{-1}$ والتي تعود الى مط الأصرة المزدوجة (C=C)، وظهر في الطيف حزمة مجموعة (C-H) الأروماتية عند المدى (3055) سم$^{-1}$، وحزم المط والانحناء لمجموعة (C-H) الأليفاتية عند المدى (2950، 1157) سم$^{-1}$، وظهور حزمة لمجموعة (C-O) عند (1257) سم$^{-1}$، وكانت النتائج مقاربة لما موجود في الأدبيات[13].



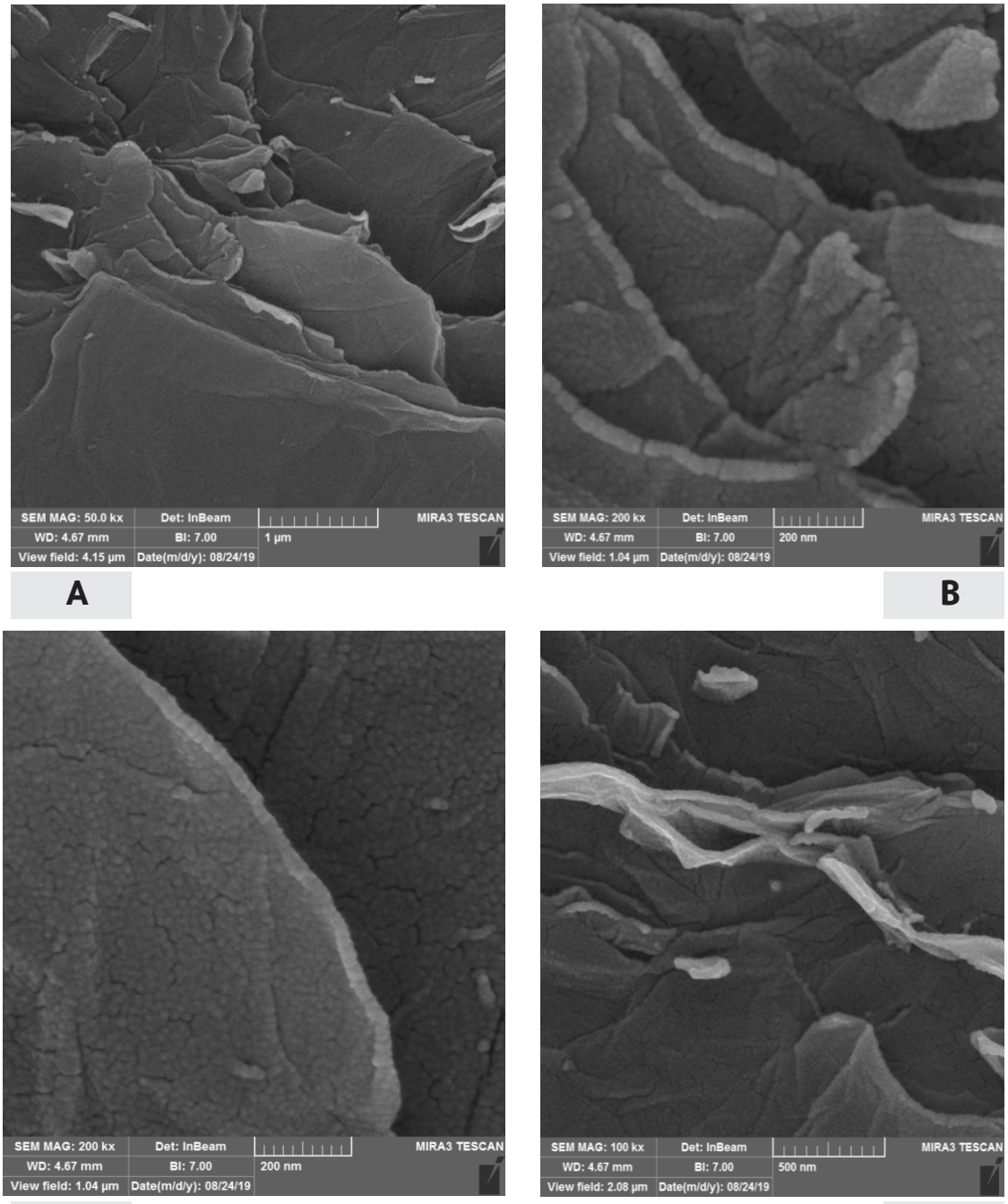
الشكل (3)
طيف FT-IR للمركب H1

اظهر طيف الأشعة السينية للمركب H_1 قيمة زاوية (2θ) عند 11.746 ولمسافات d=7.5275 وبحجم حبيبي 9.9109 وعدد طبقات n= 1.3166 وقد لوحظ ان هذه القيم متقاربة مع الأدبيات ، مع ملاحظة وجود تقشير مقارنة مع الكرافيت إذ كانت قيمة المسافة بين الطبقات للكرافيت d =0.33 نم وهذا يشير إلى حدوث أكسدة جيدة وتكوين مجاميع فعالة مثل OH, $COCH_3$, COOH وهذا ما يدعمه طيف XRD في الشكل(4) .



الشكل (4)
طيف الأشعة السينية
XRD للمركب H1

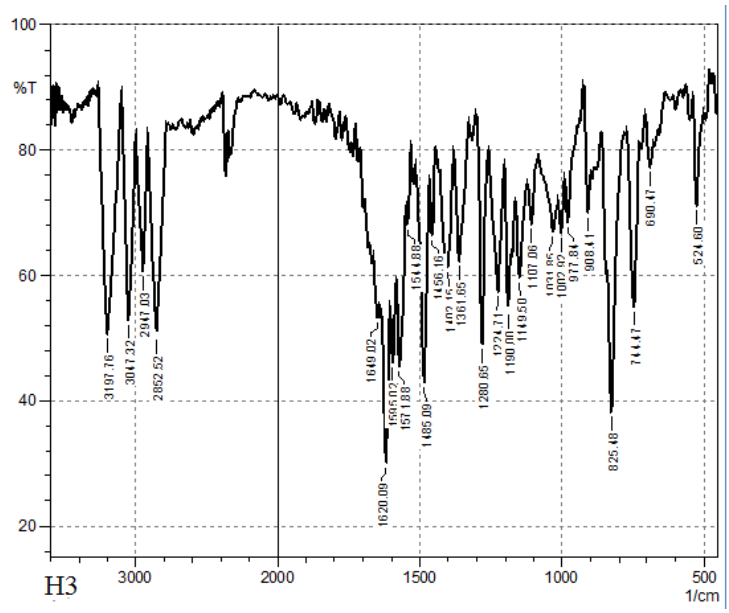
من الصور المورفولوجية للمركب (GO) (H1) وجد ان قيمة المسافة السطحية للفئة 1×1مايكرومتر بمقياس 1مايكرومتر، تكون 11.746 um^2 مقارنة مع 1 um^2 للعينة المسطحة الافتراضية يلاحظ الجدول (2)، وهذا يدل على وجود مساحة سطحية جيدة للعينة شكل(a) مع ملاحظة قيمة تثخن لها عند الحافات الخارجية والداخلية بمعدل 6.74 نم (-b) وكذلك وجود عيوب (تشققات في الصفيحة) بمعدل 5.899 نم وكانت قيمة الخشونة للعينة هي 100 نانومتر، وكما موضح في (c ، d) الشكل (5).



الشكل (5) a, b, c, d تمثل صور FESEM للمركب H1

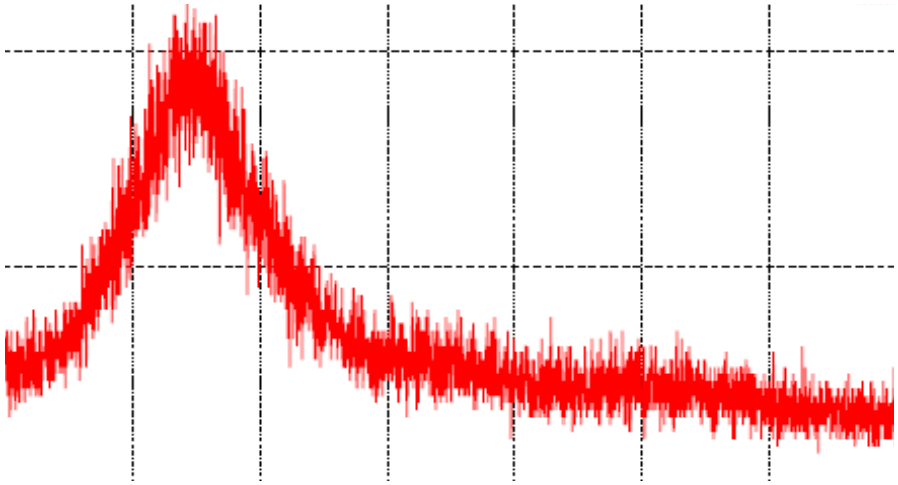
3-2: مناقشة المركب H2

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمركب H3 في الشكل (6) حزمة مميزة تعود لمجاميع (NH) عند (3197) سم$^{-1}$، كما ظهرت حزمة عند المدى (1649) سم$^{-1}$ والتي تعود الى مط أصرة الأزوميثين (C=N)، كذلك ظهور حزمتين عند المدى (1595، 1485) سم$^{-1}$ والتي تعود الى مط الأصرة المزدوجة (C=C)، وظهر في الطيف حزمة مجموعة (C-H) الأروماتية عند المدى (3047) سم$^{-1}$، وكانت النتائج مقاربة لما موجود في الأدبيات .



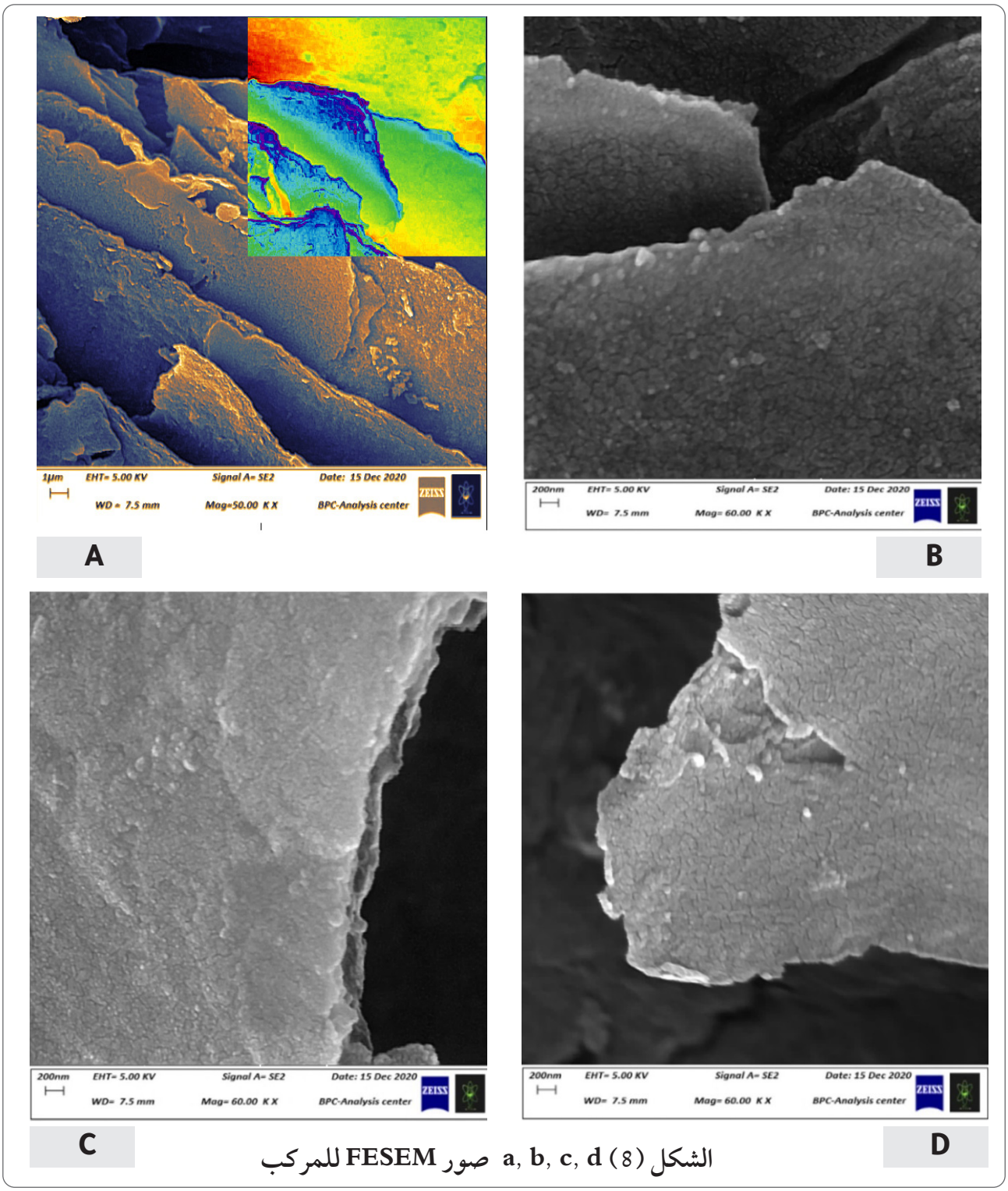
الشكل (6)
طيف الاشعة تحت الحمراء
FT-IR للمركب H3

اظهر طيف الأشعة السينية للمركب H2 قيمة زاوية (2θ)= 27.1474 مع وجود مسافات بين الطبقات d = 6.5284 Å وهذا يشير إلى حدوث تقارب بين الطبقات مقارنة بحالة الأكسدة في GO ويؤشر وجود اختزال وبخاصة على سطح الصفائح النانوية، وقد لوحظ ان الحجم الحبيبي D = 6.3512 نم وهو ما يفسر زيادة عدد الطبقات n = 9.7285 وهو يمثل زيادة واضحة مقارنة بال GO مشيراً إلى وجود تكدس للطبقات كما يبين ذلك اختفاء قمة (2θ) عند 11.746 للـ GO، كما موضح في الشكل (7) لطيف XRD.



الشكل (7) طيف الأشعة
السينية XRD للمركب H2

من الصور المورفولوجية FESEM للعينة H2 لوحظ وجود خشونة مرتفعة جدا تصل إلى 300 نانومتر يلاحظ الجدول (2) والشكل (8 a) وهذا يتناسب مع الزيادة الحاصلة في المساحة السطحية 27.5859 um^2 شكل (8 b-3-24)، مع زيادة في التشخن على حافات الصفيحة 25.0785 نم (8 c) وهذا يفسره وجود زيادة في التشققات وصلت إلى 42.4194 نم (8 d).



الشكل (8) a, b, c, d صور FESEM للمركب

4 - الاستنتاجات Conclusions

تم الحصول على أوكسيدالكرافين النانوي من خلال الكرافيت بناتج و بمساحة سطحية جيدة وكذلك تم الحصول على مشتقات الكرافين المزينة بالنتروجين عن طريق أوكسيد الكرافين .

5- المصادر References

1. غزوان حسن عبدالوهاب، احمد منذر جبير، ترايازولات اوكسيد الكرافين والكرافين النانوية كمضادات للتآكل الحامضي، دار امجد للنشر والتوزيع، الطبعة الاولى، عمان ، الاردن(2021).
2. S. Drewniak, T. Pusteln, R. Muzyka, A. Stolarczyk, G. Konieczny, Photonices Letters of Poland, 7, 47-49, (2015).
3. Raki, Laila, et al. "Cement and concrete nanoscience and nanotechnolog."Materials, 3, 2918-942, (2010).
4. M. Rasheed1, S. Shihab2, Omniea Wissam Sabah3, an investigation of the Structural, Electrical and Optical Properties of Graphene-Oxide Thin Films Using Different Solvents, University of Technology, Applied Sciences Department, Iraq ,2021.
5. L. Dhiman, D, Int J Adv Res Electr Electron Instrum Eng, 3, 11807- 11811, (2014).
6. De Silva, K. K. H. "Chemical reduction of graphene oxide using green reductants." Carbon 119, 190-199, (2017).
7. Schafhaeutl, C. Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gattungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden. Journal für Praktische Chemie, 20(1), 465-485, (1840).
8. Brodie, B. C. XIII. On the atomic weight of graphite. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 149, 249-259 ،(1859).
9. L.Cunci, Velez, C. A., Perez, I., Suleiman, A., Larios, E., José-Yacamán, M., & Cabrera, C. R. Platinum electrodeposition at unsupported (2014).
10. Kour, D., Sasan, S., & Kapoor, K. K. Graphene oxide: an efficient carbocatalyst for the solvent-free synthesis of 2-(substituted benzoyl)-3-(substituted phenyl) imidazo [1, 2-a] pyridines. Journal of Chemical Sciences, 132(1), 1-12, (2020).
11. L. Tang, Z. Yang, F. Duan, and M. Chen, "Fabrication of graphene sheets/polyaniline nanofibers composite for enhanced supercapacitor properties," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 520, 184-192, (2017).
12. Manousi, N., Rosenberg, E., Deliyanni, E. A., & Zachariadis, G. A. Sample preparation using graphene-oxide-derived nanomaterials for the extraction of metals. Molecules, 25(10), 2411, (2020).
13. Rasheed, M., Shihab, S., & Sabah, O. W. An investigation of the Structural, Electrical and Optical Properties of Graphene-Oxide Thin Films Using Different Solvents. In Journal of Physics: Conference Series 1795(1) , 012052, (2021).