

کاهش گرافن اکسید با استفاده از واکنش گرهای طبیعی و روش های جایگزین

صدیقه فلاحی^۱، نفیسه شریفی^{۲،*}

^۱ پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

^۲ دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

چکیده

امروزه کاهش گرافن اکسید با استفاده از واکنش گرهای طبیعی و روش های سازگار با محیط زیست، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده و منجر به تولید انبوه گرافن برای کاربردهای تجاری شده است. در این مقاله، پیشرفت های اخیر در کاهش گرافن اکسید (GO) با استفاده از واکنش گر ها و روش های سازگار با محیط زیست معرفی شده است. این روش ها به دو گروه استفاده از واکنش گرهای کاهنده با پایه ی طبیعی و روش های جایگزین دسته بندی می شوند. همچنین در این مقاله انواع واکنش گر ها و روش های کاهنده ی GO نام برده و مزایا و معایب آن ها بررسی شده است. با این حال همچنان تحقیقات بیش تری برای دستیابی به راه کارهای سودمند و سازگار با محیط زیست برای سنتز GO مورد نیاز است.

واژه های کلیدی: گرافن اکسید کاهش یافته، واکنش گرهای کاهنده، روش زیست سازگار

sharifi@kashanu.ac.ir : ایمیل نویسنده مسئول

۱- مقدمه

امروزه گرافن- صفحه ای از گرافیت به ضخامت یک اتم کربن- به دلیل خواص الکتریکی، گرمایی و مکانیکی منحصر به فردی که دارد، توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است [۱]- [۲] و در وسایل الکترونیکی مانند صفحات لمسی، ترانزیستورهای نازک و انعطاف پذیر و سلول های خورشیدی استفاد می شود [۳]- [۵]. برای استفاده از گرافن در صنعت، نیاز به تولید آن در مقیاس بالاست که بسیار پرهزینه می شود. بنابراین در نگاه اول برای استفاده از گرافن در صنعت، روش های ارزان و کارآمد برای تولید و دست کاری آن ها نیاز است. از آن جایی که روش تولید مستقیم از نظر صنعتی مقرون به صرفه نیست؛ روش های غیرمستقیم تولید گرافن مورد استفاده قرار می گیرد. یکی از روش های مورد اطمینان برای تولید انبوه گرافن به وسیله ی گرافیت اکسید، به عنوان پیش ماده، توسط روف^۱ و همکارانش گزارش شده است

[۶]. همچنین سال هاست که گرافیت اکسید به عنوان مشتقی از گرافیت که به میزان زیادی حاوی گروه های اکسیژنی است و به خوبی در آب پخش می شود؛ شناخته شده است. اما محققان در سال ۲۰۰۶ فهمیدند که می توان گرافیت اکسید را به صفحاتی تک لایه و معلق در محیط های آبی تبدیل کرد که ورقه های گرافن اکسید (GO) نامیده شدند [۷]. GO به عنوان نقطه ی شروع برای تولید محلولی قابل پردازش، برای تولید انبوه گرافن شناخته شده است [۷-۸]. GO ساختاری شبیه گرافیت دارد، با این تفاوت که صفحات GO غنی از گروه های حاوی اکسیژن مثل: کربونیل، کربوکسیل، اپوکسی و هیدروکسیل است. این گروه ها نه تنها به افزایش فاصله ی صفحات کمک می کنند، بلکه خاصیت آب دوستی صفحاتی که ضخامت یک اتم دارند، را افزایش می دهند [۹]. در نتیجه این صفحات اکسید شده، تحت امواج اولتراسونیک با فرکانس های حدود کیلو هرتز، می توانند به راحتی از یکدیگر جدا شوند. اگر این صفحات جدا از هم، حاوی گروه های اکسیژنی باشند، GO نامیده می شوند. اگر میزان این گروه ها زیاد باشد

¹ Ruoff

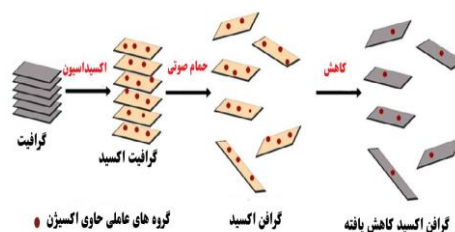
۲- واکنش‌گرهای کاهنده طبیعی

در سال‌های اخیر به هدف جایگزینی مصنوعات شیمیایی نفتی با مواد طبیعی، تحقیقات بسیاری انجام شده است. آنتی اکسیدان-های طبیعی مانند اسیدهای آمینه، ویتامین‌ها و اسیدهای اورگانیک می‌توانند GO را کاهش دهند که در ادامه برخی از این واکنش‌گرها معرفی می‌شوند.

۱-۲- ویتامین‌ها

در میان ویتامین‌های گوناگون؛ ویتامین C یک ماده‌ی مغذی ضروری در درون سلول‌های زنده است و به عنوان آنتی اکسیدان عمل می‌کند. بسیاری از گونه‌های فعال اکسیژنی با حلال آب و یا حلال‌های اورگانیکی همچون N-متیل-۲-پلی پیرولیدین (NMP) و N,N -دی-متیل فراماید (DMF) به وسیله‌ی اسکوربیک اسید کاهش پیدا می‌کنند. اسکوربیک اسیدی که حین واکنش اکسید می‌شود تا حدودی پایدار و غیرفعال می‌شود که مانع از کلوخه شدن می‌شود. با توجه به ویژگی‌های ویتامین C، ژنگ^۲ و همکارانش از ترکیب ویتامین C و تریپتوفان برای کاهش GO استفاده کردند [۱۵] که تریپتوفان به عنوان عامل پایدار کننده به آسانی از طریق واکنش π - π به صورت سطحی، جذب ورقه‌های گرافنی و مانع از کلوخه شدن می‌شود. آنیون‌های پایانه‌ی کربوکسیلی تریپتوفان نیز بین ورقه‌های گرافن دافعه‌ی الکتروستاتیکی ایجاد می‌کند و مانع از دوباره چسبیدن ورقه‌ها به یکدیگر می‌شود. بنابراین RGO به دست آمده با استفاد از این روش، رسانش الکتریکی خوبی به مقدار $14/1 \text{ sm}^{-1}$ (رسانش الکتریکی GO، $5.2 \times 10^{-10} \text{ sm}^{-1}$ است) از خود نشان می‌دهد. در این روش، کاهش GO در دو مرحله صورت می‌گیرد: حمله‌ی هسته‌ای SN^2 و حذف گروه‌های اکسیژنی از طریق گرمادهی، که اسیدپته‌ی گروه‌های β و γ هیدروکسیلی موجود در ویتامین C با پس گرفتن یک طرف زنجیره‌ی الکترونی از حلقه‌ی ۵ عضوی خود، تقویت می‌شود. بنابراین پروتون‌ها به راحتی از ویتامین C جدا می‌شوند و آنیون اکسیژن (HOAO^-) را می-

خواص GO مانند رسانش الکتریکی به طور محسوسی از گرافن متفاوت می‌شود. کارهایی که برای احیا کردن GO انجام می‌شود، بخشی از ساختار گرافن را بازیابی می‌کند [۱۰-۱۱] طبق کارهای انجام شده در سال‌های اخیر GO به ویژه از طریق کاهش شیمیایی با هیدرازین، هیدروکوئینون و سدیم بروهیدرات احیا می‌شود [۱۱-۱۳]. این روش به طور گسترده برای تولید گرافن از گرافیت اکسید، استفاده می‌شود (شکل ۱). به گرافن به‌دست آمده از این روش، GO کاهش یافته (RGO) گفته می‌شود. البته نام‌های دیگری نظیر گرافن عامل‌دار، گرافن با اصلاح شیمیایی و تبدیل شیمیایی گرافن؛ برای آن نیز استفاده می‌شود. امروزه تلاش-های بسیاری صورت گرفته است تا گرافن بیش‌ترین شباهت را از لحاظ ساختار و خواص به مواد حاصل از متورق سازی مستقیم گرافیت که با استفاده از روش‌های شیمیایی تولید شده است؛ داشته باشد اما هنوز نتیجه‌ی مطلوب حاصل نشده است. پس از کاهش GO، بخشی از گروه‌های عاملی روی صفحه‌ی کربنی هم-چنان باقی می‌ماند که سبب می‌شود ساختار آن دچار نقص شود که در این صورت خواص گرافن مشاهده نمی‌شود. در حال حاضر روش پخت در دمای بالا، GO را به گونه‌ای کاهش می‌دهد که RGO حاصل، بیش‌ترین شباهت را به گرافن خالص دارد [۱۴]. مواد شیمیایی مانند هیدرازین و سدیم بروهیدرات که برای کاهش GO استفاده می‌شوند؛ برای انسان و محیط زیست بسیار مضر و خطرناک است. بنابراین جایگزینی این مواد با واکنش‌گرهای طبیعی و سازگار با محیط زیست بسیار سودمند خواهد بود. در این مقاله، روش‌های گوناگون کاهش GO که طبیعی و زیست سازگار هستند، مرور می‌شوند و مکانیزم کاهش، مزایا و چالش‌های روش‌های نام برده شده، مورد بررسی قرار می‌گیرد.



شکل ۱. طرح واره‌ای از مراحل تبدیل GO به RGO

سازند که در فرآیند کاهش، خاصیت هسته دوستی دارد. فرآیند کاهش به دنبال حمله‌ی سمت هسته دوست و آزادسازی H_2O انجام می‌شود و یک واسطه تولید می‌شود. سرانجام، به‌طور همزمان اسکوربیک‌اسید به دهیدرواسکوربیک اسید، اکسید و عنصر واسطه از طریق گرمادهی حذف می‌شود و این بیانگر تبدیل موفقیت‌آمیز GO به RGO است. در کار دیگری که گیو^۳ و همکارانش گزارش کرده‌اند، ویتامین C به تنهایی می‌تواند GO را کاهش دهد. در این روش RGO رسانش الکتریکی به مقدار 800 sm^{-1} دارد [۱۶]. فرآیند کاهش ۴۸ ساعت طول می‌کشد که با افزایش غلظت اسکوربیک‌اسید، زمان واکنش کاهش می‌یابد. RGO به دست آمده در این روش، به خوبی در آب پخش می‌شود. در اثر شکسته شدن اسکوربیک اسید، اکسالیک اسید و گلورونیک اسید تولید می‌شود و هیدروژن نیز با اکسیژن گروه‌های عاملی روی سطح GO پیوند برقرار می‌کند و مانع از کلوخه شدن می‌شود.

مارتین^۴ و همکارانش از ویتامین C در حضور آمونیا و محلول پتاسیم هیدروکسید برای کاهش GO استفاده کردند [۱۷]. کاهندگی ویتامین C در حضور یک محلول پایه با غلظتی حدود 2 mmol بسیار افزایش می‌یابد و زمان فرآیند کاهش به ۱۵ دقیقه می‌رسد. همچنین RGO به دست آمده پخش شدگی خوبی در حلال‌های قطبی از خود نشان می‌دهد که نسبت کربن به اکسیژن ۱۲/۵ و رسانش الکتریکی مقدار 700 sm^{-1} است. اخیراً فرناندز-مرینو^۵ و گروهش از ویتامین‌های دیگری نظیر ریبوفلاوین (ویتامین B)، نمک فسفات ویتامین B2 و پیری دوکسین (ویتامین B6) برای کاهش گرافن اکسید استفاده کردند [۱۸] که همگی جز روش‌های سبز محسوب می‌شوند.

۲-۲- ساکاریدها

ساکاریدها گروه دیگری از مواد هستند که برای کاهش GO به‌کار می‌روند. ساکاریدها به گروه‌های مونو/دی/اولیگو و پلی ساکارید تقسیم می‌شوند. در این میان معمولاً مونوساکاریدهایی همچون گلوکز و فروکتوز به دلیل خواص غیرسمی و کاهندگی ملایم برای کاهش GO مورد استفاده قرار می‌گیرند. از مزیت‌های دیگر این مواد این است که شکل اکسید شده‌ی آن‌ها نیز زیست‌سازگار است. همچنین ساکارید اکسید شده به عنوان پوشش دهنده و پایدار کننده‌ی GO نیز عمل می‌کند. دانگ^۶ و همکارانش از گلوکز، فروکتوز و ساکروز در حضور محلول آمونیا برای کاهش GO استفاده کردند [۱۹]. از آن‌جا که آمونیا آهنگ دی اکسید شدن GO را بسیار سرعت می‌بخشد، حضور آن برای تکمیل فرآیند کاهش ضروری است. RGO به دست آمده با این روش، پایداری مناسبی در آب دارد. در این روش، ابتدا گلوکز اکسید شده، تبدیل به آلدونیک اسید می‌شود که در نهایت تبدیل به لاکتون خواهد شد. محصولات اکسید شده با اکسیژن‌های اضافی روی سطح RGO پیوندهای هیدروژنی تشکیل می‌دهند که منجر به پایداری و پخش‌شدگی RGO می‌شود. RGO به‌دست آمده خاصیت الکتروکاتالیستی قوی‌ای نسبت به کاتکول آمین‌هایی مثل دوپامین، اپین فرین و نرپین فرین دارد. همین گروه، این آزمایش را با فروکتوز و ساکروز نیز انجام دادند و به این نتیجه دست یافتند که این مواد قدرت کافی برای کاهش GO را از خود نشان می‌دهند. اگرچه قدرت کاهندگی ساکروز کمتر از گلوکز و فروکتوز گزارش شده است. در کار دیگری که از اخوان^۷ و همکارانش گزارش شده است، GO به وسیله‌ی گلوکز و تحت شرایط طبیعی و در حضور ورقه‌ی آهنی به عنوان فوتوکاتالیست کاهش یافته است. این ورقه به انتقال الکترون به GO کمک می‌کند و خود نیز تبدیل به Fe^{2+} می‌شود که به گلوکز اجازه می‌دهد در حضور اکسیژن‌های حل شده‌ی موجود درون محلول آبی، اکسید شود. در این تحقیق، RGO به‌دست آمده، سازگاری زیستی

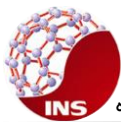
³ GUO

⁴ Martin

⁵ Fernandez-merino

⁶ Dong

⁷ Akhavan



الکتریکی کمی از خود نشان می‌دهد. در کار دیگری باس^{۱۰} و همکارانش دریافتند که GO با گلیسین نیز کاهش می‌یابد [۲۳]. گلیسین نه تنها خاصیت کاهندگی دارد، بلکه نقش عامل‌دار کننده را نیز ایفا می‌کند. گروه آمینه‌ی آن با GO پیوند کووالانسی ایجاد می‌کند و تحت شرایط رفلکس به مدت ۳۶ ساعت، به شدت GO را کاهش می‌دهد. RGO حاصل دارای نسبت کربن به اکسیژن خوبی در حدود ۱۱/۲۴ است. این مقدار برای GO ۲/۲۹ است. گائو^{۱۱} و همکارانش از لیزین برای کاهش GO استفاده کردند. همچنین در این کار از کربوکسیل متیل سلولز (CMS) به عنوان تثبیت کننده استفاده شد [۲۴]. RGO حاصل، پخش شدگی و پایداری خوبی در آب دارد. همچنین دارای نسبت کربن به اکسیژن ۸/۵ است. درضمن، RGO حاوی مقدار قابل توجهی نیتروژن حدود ۳/۸٪ وزنی در ساختارش است. اسیدهای آمینه‌ی دیگری مثل آرژینین، هیستیدین و تریپتوفان نه تنها باعث کاهش GO می‌شوند که اتصال نانوذرات فلزی به RGO را نیز ممکن می‌سازند [۱۸].

4-2- گالیک اسید

گالیک اسید، یک اسید ارگانیک و یک آنتی اکسیدان است که به‌طور گسترده در بسته بندی مواد غذایی، فرآیند تولید مواد غذایی و در صنعت تولید مواد بهداشتی برای جلوگیری از پوسیدگی ناشی از اکسیداسیون و همچنین جلوگیری از فساد مواد استفاده می‌شود. گیائو^{۱۲} و همکارانش از گالیک اسید برای کاهش GO استفاده کردند [۲۵]. سه گروه هیدروکسیلی گالیک اسید؛ فرآیند کاهش GO را ممکن می‌سازند. همچنین نشان داده شده است که پیروگالول یک کاهنده‌ی قوی GO است [۱۷] که کاهش GO به وسیله گالیک اسید و در حضور محلول آمونیا، تحت دو شرایط متفاوت بررسی شده است [۲۵]. در آزمایش اول، فرآیند کاهش با هم زدن مخلوط در دمای اتاق و به مدت ۲۴ ساعت انجام شده است. در آزمایش دوم؛ فرآیند کاهش تحت شرایط اعمال دمای

عالی در بهبود کارایی درمان فوتوترمال سلول‌های سرطان پروستات از خود نشان داده است [۲۰]. در کار دیگری مین^۸ و همکارانش از دکستران (پلی ساکارید) درون محلول آبی آمونیا برای کاهش GO استفاده کردند [۲۱]. اثر سریع کننده‌ی آمونیا در کاهش GO به وسیله گلوکز نیز به دست این گروه مورد بررسی قرار گرفت. مدت زمان واکنش در حضور آمونیا ۳ ساعت و بدون آمونیا ۳ روز است. اگرچه RGO حاصل از این روش، رسانش الکتریکی بسیار ضعیفی در حدود 10^{-1} sm^{-1} دارد، اما با انجام پخت در دمای 500°C در حضور گاز آرگون، رسانش الکتریکی آن به 10000 sm^{-1} افزایش می‌یابد.

۳-۲- اسیدهای آمینه

سیستئین، اسیدآمینه‌ای شامل گروه تیولی است که بسیار تمایل به اکسید شدن دارد. و سیستین (از مشتقات دی سولفیدی سیستئین) را تولید می‌کند. چون تیول قابلیت انجام واکنش‌های اکسایش و کاهش را دارا است، این ماده خواص آنتی اکسیدانی دارد که با توجه به ماهیت آنتی اکسیدانی سیستئین از آن به عنوان کاهنده برای کاهش GO استفاده می‌شود. گو^۹ و همکارانش، کاهش GO را در حضور سیستئین، در دمای اتاق و تحت ۷۲ ساعت هم‌زدن گزارش کرده اند [۲۲]. مانند کاهش با استفاده از ویتامین C، حمله به گروه تیولی گونه هسته دوست SN^2 آغاز می‌شود. که این گروه تیولی از طریق فرآیند اکسایش و با آزاد کردن پروتون تشکیل شده است. پروتون آزاد شده به گروه‌های اکسیژنی اتصال پیدا می‌کند و H_2O تولید می‌شود که به آسانی می‌تواند از GO جدا شود. به دلیل اعمال گرما نیز H_2O حذف می‌شود. سرانجام سیستئین اکسید می‌شود و GO در حین این فرآیند کاهش می‌یابد. سیستئین یک اسید آمینه‌ی غیرقابل حل در آب و الکل است. بنابراین مقدار مناسبی از محلول آلكالی برای حذف سیستئین مورد نیاز است. در این آزمایش GO کاهش یافته رسانش

¹⁰ Bose

¹¹ Gao

¹² Xiao

⁸ Min

⁹ Gou

۹۵°C و هم زدن به مدت ۶ ساعت انجام شد. رسانش الکتریکی RGO به دست آمده در آزمایش اول 0.96 sm^{-1} و در آزمایش دوم 36 sm^{-1} اندازه گیری شد. نسبت کربن به اکسیژن نیز مقدار $5/3$ گزارش شد. RGO به دست آمده حاوی گالیک اسیدهای اکسید شده ای است که به صورت سطحی جذب صفحات GO شده اند و به آسانی در حلال هایی نظیر آب، NMP، DMF، DMSO و متانول حل می شود.

۲-۵- پروتئین ها و پپتیدها

پروتئین ها به دلیل دارا بودن قسمت های آب گریز و آب دوست بر روی سطح خود، به راحتی به دیگر سطوح جامد می چسبند. سرم آلبومین گاوی (BSA^{۱۳}) به عنوان عامل کاهنده و پایدار کننده ای مناسبی استفاده شده است. کاهش GO با استفاده از BSA توسط لی^{۱۴} و همکارانش گزارش شده است [۲۶]. تغییر دما و pH باعث ایجاد ترکیب متفاوت GO و RGO می شود. طبق این گزارش به دلیل حضور اسید آمینه در تیروزین؛ BSA یک کاهنده ی خوب است. گروه فنولی تیروزین در pH بالا یونیزه می شود و بر روی انتقال الکترون به GO تاثیر می گذارد. پروتئین BSA از طریق برهمکنش $\pi-\pi$ و از سمت آب گریز خود جذب RGO می شود که اتصال BSA و GO؛ خود آرایی نانوذرات فلزی از قبیل Ag، Au، Pt و Pd را بر روی RGO ممکن می سازد. گلوپتایون یک آنتی اکسیدان طبیعی است که می تواند بسیاری از گونه های فعال اکسیژنی را کاهش دهد. جیانگ^{۱۵} و همکارانش از این آنتی اکسیدان برای کاهش GO استفاده کردند [۲۷]. RGO به دست آمده، پخش شدگی خوبی در حلال های آبی قطبی مانند THF، DMF و DMSO از خود نشان می دهد. گلوپتایون عملکردی دوگانه دارد که هم می تواند به عنوان کاهنده و هم عامل پوشش دهنده و پایدارکننده مورد استفاده قرار گیرد. این پایداری به دلیل وجود پیوند هیدروژنی بین گلوپتایون اکسید شده و اکسیژن های اضافی روی سطح RGO است. حضور گروه های

کربوکسیلی اضافی نیز پایداری را افزایش می دهند. طبق این گزارش؛ گلوپتایون می تواند یک پروتون آزاد کند و خودش وارد برهمکنش های بین مولکولی با دیگر گلوپتایون ها شود تا گلوپتایون دی اکسید تولید شود. در کار دیگری که توسط اخوان انجام شده است از باکتیوردوپسین^{۱۶} برای کاهش GO استفاده شده است. میزان کاهش گروه های حاوی اکسیژن روی سطح GO، شبیه حالتی است که از هیدرازین برای کاهش GO استفاده می شود. همچنین در این روش RGO به دست آمده رسانش الکتریکی خوبی با مقاومت صفحات Ω/sq $7/1 \times 10^4$ دارد

[۲۸]. در کار دیگری از هرسپتین^{۱۷}، آنتی بادی منوکلونال IgG انسانی برای کاهش GO استفاده شده است [۲۹].

۲-۶- اوره

ژائو^{۱۸} و همکارانش از اوره به عنوان عامل کاهنده ی GO به منظور تولید گرافن استفاده کردند [۳۰]. RGO با استفاده از کاهش GO به وسیله ی اوره و تحت شرایط آلکالین به دست آمد. RGO تولید شده به آسانی در آب، اتانول، اتیلن گلیکول و DMF حل می شود. استفاده از اوره سبب می شود که بیشتر گروه های حاوی اکسیژن از سطح GO حذف شود و به مقدار رسانش الکتریکی گرافن نزدیک تر شود. بنابراین اوره یک عامل کاهنده ی مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست، برای تولید عمده ی RGO به شمار می رود. RGO به دست آمده در این روش، ظرفیتی معادل 3 Fcm^{-3} ۱۹۶ دارد.

۳- روش های کاهنده ی زیست سازگار

۳-۱- روش های سولوترمال و هیدروترمال

فن^{۱۹} و گروهش در آزمایش های خود دریافتند که سوسپانسیون آلکالینی قوی GO تنها با حرارت دهی در بازه ی دمایی ۵۰-۹۰°C می تواند کاهش یابد [۳۱]. کاهش GO به وسیله ی طیف سنجی-

¹⁶ bacteriorhodopsin

¹⁷ Herceptin

¹⁸ Zhao

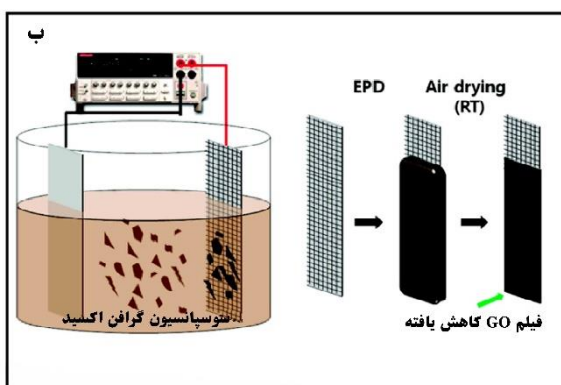
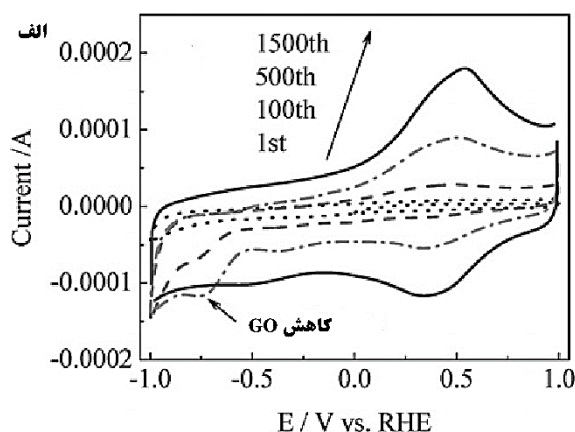
¹⁹ Fen

¹³ bovine serum albumin

¹⁴ Lui

¹⁵ Jeong

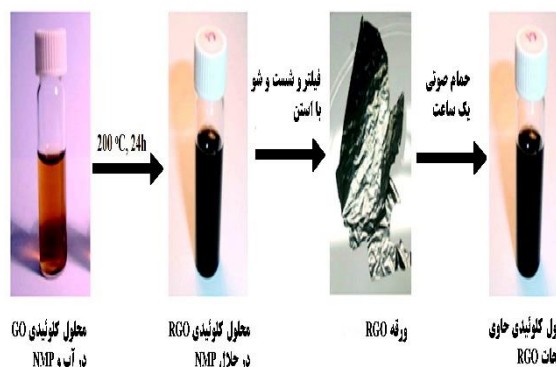
حامل‌های گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن روی سطح و لبه-های GO غلبه کند، از این رو مقدار GO متورق شده در این روش، می‌تواند به طور موثر کاهش یابد. الکترواد اصلاح شده می‌تواند در حسگرهای زیستی، آنالیز زیستی و الکتروآنالیز مورد استفاده قرارگیرد. محصول این روش یک لایه RGO جامد است که برای کاربردهای محدود و خاصی می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد و برای مواردی که نیاز به دست‌کاری و پردازش RGO پخش شده است، مناسب نیست. معمولاً کاهش الکتروشیمیایی GO متورق، روی الکترواد کار در یک سل استاندارد سه الکترودی انجام می‌شود. [۳۴-۳۵]. با اندازه‌گیری شدت قله کاهش در $-0.75V$ و محاسبه ظرفیت ویژه، کاهش GO مشاهده و کنترل می‌شود (شکل ۳).



شکل ۳. الف) ولتاگرام‌های چرخه‌ای کاهش الکتروشیمیایی GO در $0.1M$ محلول Na_2SO_4 با نرخ جاروب $50mVs^{-1}$ و ب) طرح واره‌ای از فرآیند نهشت الکتروشیمیایی [۴۵-۴۸]

های مختلف و مطالعات تحلیلی دیگر تایید شده است. اما در این روش نسبت اتم‌های کربن به اکسیژن کم است و این نشان دهنده‌ی رسانش الکتریکی پایین و در نتیجه میزان کاهیدگی ضعیف است [۳۲]. شکل ۲، GO را پس از کاهش با استفاده از روش سولوترمال نشان می‌دهد.

در روش هیدروترمال، کاهش گرافن اکسید در دماهای بیش‌تر از $180^\circ C$ قابل انجام است که سبب می‌شود میزان کاهش افزایش یابد [۳۳]. در شرایط هیدروترمال؛ آب به عنوان یک الکترولیت قوی با ضریب پخش و ثابت دی‌الکتریک بالا عمل می‌کند. این روش کاهش، هیچ‌گونه ناخالصی در محصول نهایی ایجاد نمی‌کند. ابزار مورد استفاده در روش سولوترمال بسیار ساده و شامل اتوکلاو است. بنابراین، این روش قابلیت صنعتی شدن را داراست. میزان کاهش GO با کنترل فشار و دما قابل تغییر است و مزیت این روش را نسبت به روش‌های کاهش شیمیایی نشان می‌دهد.



شکل ۲. طرح واره‌ای از آماده‌سازی و خالص‌سازی RGO به روش سولوترمال [۳۲]

۳-۲- روش الکتروشیمیایی

در روش الکتروشیمیایی، با اعمال ولتاژ، سطح انرژی فرمی مواد روی سطح الکترواد تغییر می‌کند. که این روش جز روش‌های سازگار با طبیعت برای تولید گرافن محسوب می‌شود. این روش سریع و قابل کنترل است. در این روش از هیچ محلول سمی استفاده نمی‌شود. پتانسیل منفی بالا می‌تواند بر انرژی

۴-جمع‌بندی

کاهش شیمیایی GO یک روش مناسب برای تولید مواد مبتنی بر گرافن، در مقیاس بزرگ است. تحقیقات زیادی در جهت تبیین روش‌های سازگار با محیط زیست و نیز استفاده از واکنش‌گرهای با پایه‌ی طبیعی همچون ویتامین‌ها، ساکاریدها، اسیدهای آمینه، میکرواورگانیزم‌ها، پروتئین‌ها، هورمون‌ها، اوره، عصاره‌های گیاهی، روش‌های دما بالا و الکتروشیمیایی، برای انجام کاهش شیمیایی GO صورت گرفته است.

مراجع

- [1] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater* 2007;6:183-91.
- [2] Allen MJ, Tung VC, Kaner RB. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chem Rev* 2010;110:132-45.
- [3] Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 2008;321:385-8.
- [4] Abanin DA, Levitov LS. Quantized transport in graphene p-n junctions in a magnetic field. *Science* 2007;317:641-3.
- [5] Oostinga JB, Heersche HB, Liu X, Morpurgo AF, Vandersypen LMK. Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices. *Nat Mater* 2008;7:151-7.
- [6] Stankovich S, Piner RD, Chen XQ, Wu NQ, Nguyen ST, Ruoff RS. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J Mater Chem* 2006;16:155-8.
- [7] Paredes JI, Villar-Rodil S, Fernández-Merino MJ, Guardia L, Martínez-Alonso A, Tascón, JMD. Environmentally friendly approaches toward the mass production of processable graphene from graphite oxide. *J Mater Chem* 2011;21:298-306.
- [8] Pei S, Cheng H-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon* 2012;50:3210-28.
- [9] Eda G, Chhowalla M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Adv Mater* 2010;22:2392-415.
- [10] Choudhary S, Mungse HP, Khatri OP. Hydrothermal deoxygenation of graphene oxide: chemical and structural evolution. *Chem Asian J* 2013;8(9):2070-8.
- [11] Lomeda JR, Doyle CD, Kosynkin DV, Hwang WF, Tour JM. Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets. *J Am Chem Soc* 2008;130: 16201-6.
- [12] Stankovich S, Piner RD, Nguyen ST, Ruoff RS. Synthesis and exfoliation of isocyanatetreated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon* 2006;44:3342-7.
- [13] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 2007;45:1558-65.
- [14] Long D, Li W, Qiao W, Miyawaki J, Yoon S-H, Mochida I, et al. Graphitization behaviour of chemically derived graphene sheets. *Nanoscale* 2011;3:3652-56.
- [15] Gao J, Liu F, Liu Y, Ma N, Wang Z, Zhang X. Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid. *Chem Mater* 2010;22(7):2213-8.
- [16] Zhang J, Yang H, Shen G, Cheng P, Zhang J, Guo S. Reduction of graphene oxide via Lascorbic acid. *Chem Commun* 2010;46:1112-4.
- [17] Fernández-Merino MJ, Guardia L, Paredes JI, Villar-Rodi S, Solís-Fernández P, MartínezAlonso A, et al. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J Phys Chem C* 2010;114(14):6426-32.
- [18] Fernandez-Merino MJ, Villar-Rodil S, Paredes JI, Solis-Fernandez P, Guardia L, Garcia R, et al. Identifying efficient natural bioreductants for the preparation of graphene and graphene-metal nanoparticle hybrids with enhanced catalytic activity from graphite oxide. *Carbon* 2013;63:30-44.
- [19] Zhu C, Guo S, Fang Y, Dong S. Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano* 2010;4:2429-37.
- [20] Akhavan O, Ghaderi E, Aghayee S, Fereydooni Y, Talebi A. The use of a glucose-reduced graphene oxide suspension for photothermal cancer therapy. *J Mater Chem* 2012;22:13773-81.
- [21] Kim YK, Kim MH, Min DH. Biocompatible reduced graphene oxide prepared by using dextran as a multifunctional reducing agent. *Chem Commun* 2011;47:3195-7.
- [22] Chen D, Li L, Guo L. An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid. *Nanotechnology* 2011;22:325601.
- [23] Bose S, Kuila T, Mishra AK, Kim NH, Lee JH. Dual role of glycine as a chemical functionalizer and a reducing agent in the preparation of graphene: an environmentally friendly method. *J Mater Chem* 2012;22:9696-703.



۶. پی نوشت

1. British Retail Consortium (BRC) Institute of Packaging (IOP).
 2. Good Manufacturing Practice (GMP) European Federation of Corrugated Board Manufacturers (FEFCO).
 3. International Organization for Standardization.
- [24] Ma J, Wang X, Liu Y, Wu T, Liu Y, Guo Y, et al. Reduction of graphene oxide with Llysine to prepare reduced graphene oxide stabilized with polysaccharide polyelectrolyte. *J Mater Chem A* 2013;1:2192–201.
- [25] Li J, Xiao G, Chen C, Li R, Yan D. Superior dispersions of reduced graphene oxide synthesized by using gallic acid as a reductant and stabilizer. *J Mater Chem A* 2013;1:1481–7.
- [26] Liu J, Fu S, Yuan B, Li Y, Deng Z. Toward a universal "adhesive nanosheet" for the assembly of multiple nanoparticles based on a protein-induced reduction/decoration of graphene oxide. *J Am Chem Soc* 2010;132:7279–81.
- [27] Pham TA, Kim JS, Kim JS, Jeong YT. One-step reduction of graphene oxide with Lglutathione. *Colloids Surf A* 2011;384:543–8.
- [28] Akhavan O. Bacteriorhodopsin as a superior substitute for hydrazine in chemical reduction of single-layer graphene oxide sheets. *Carbon* 2015;81:158–66.
- [29] Guo C, Book-Newell B, Irudayaraj J. Protein-directed reduction of graphene oxide and intracellular imaging. *Chem Commun* 2011;47:12658–60.
- [30] Lei Z, Lu L, Zhao XS. The electrocapacitive properties of graphene oxide reduced by urea. *Energy Environ Sci* 2012;5:6391–9.
- [31] Fan X, Peng W, Li Y, Li X, Wang S, Zhang G, et al. Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation. *Adv Mater* 2008;20:4490–3.
- [32] Chen W, Yan L. Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure. *Nanoscale* 2010;2:559–63.
- [33] Zhou Y, Bao Q, Tang LAL, Zhong Y, Loh KP. Hydrothermal dehydration for the "green" reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. *Chem Mater* 2009;21:2950–6.
- [34] Ramesha GK, Sampath S. Electrochemical reduction of oriented graphene oxide films: an in situ raman spectroelectrochemical study. *J Phys Chem C* 2009;113:7985–9.
- [35] Shao Y, Wang J, Engelhard M, Wang C, Lin Y. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. *J Mater Chem* 2010;20:743–8.