بررسی ساختار و مدهای فونونی نوری نانوصفحات گرافن آمین‌دار

زهرا دهقانی[1]*، سعیده جمالیان[1]، فاطمه استواری[2]، علیرضا وجدانی نقره‌ئیان[1]

[1]گروه فیزیک، دانشگاه نیشابور، نیشابور

[2]دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، صفائیه، بلوار دانشگاه، یزد

چکیده:

نانوصفحات گرافن آمین‌دار با استفاده از روش سولوترمال و با اتیلن دی‌آمین به‌عنوان معرف سنتز شدند. در این فرآیند، گروه‌های عاملی آمین موجود در اتیلن دی‌آمین می‌توانند به‌عنوان عامل بازکننده حلقه اپوکسید عمل کرده و همچنین با گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل واکنش داده و از طریق یک واکنش جانشینی نوکلئوفیل، یک گروه آمینی تشکیل دهند. این عامل‌دار کردن نقش مهمی در اصلاح خواص شیمیایی گرافن ایفا کرده و قابلیت‌های آن را در کاربردهای مختلف افزایش می‌دهد. پس از سنتز این نانوصفحات، ویژگی‌های ساختاری آن‌ها با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) به‌طور گسترده بررسی شد. نتایج این بررسی‌ها اطلاعات دقیقی درباره فاز بلوری، فاصله بین‌لایه‌ای و یکپارچگی ساختاری ماده سنتز شده ارائه کرد. علاوه بر این، خواص نوری و ارتعاشی آن‌ها با استفاده از روابط کرامرز–کرونیگ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. مدهای فونونی نوری عرضی و طولی به‌ترتیب در $۴۲۴.۵\ cm^{-1}$ و $۵۱۴.۹\ cm^{-1}$ تعیین شدند. این یافته‌ها پایداری ساختاری و رفتار ارتعاشی نانوصفحات گرافن آمین‌دار را تأیید می‌کنند که می‌تواند در کاربردهایی مانند حسگرها، کاتالیزورها و نانومواد پیشرفته مفید باشد.

واژه‌های کلیدی: *نانوصفحات گرافن آمین‌دار، ساختار، طیف تبدیل فوریه مادون قرمز، مدهای فونونی نوری*

ایمیل نویسنده مسئول: zahra.dehghani@neyshabur.ac.ir

۱-مقدمه

گروه‌های عاملی مبتنی برنیتروژن - مانند آمین، آمید، هیدرازین، ایمین، ایمیدازول و آمیدوکسیم - یکی ازجایگزین‌های اصلی برای عامل‌سازی گرافن به‌دلیل ظرفیت آن درارائه جفت‌های الکترون برای هماهنگی با آلاینده‌های هدف فرآیند جذب بوده‌اند. درمیان گروه‌های عاملی مبتنی بر نیتروژن، آمینو با توجه به ظرفیت آن دربهبود میل ترکیبی شیمیایی گرافن نسبت به آلاینده‌ها و تنوع نسبتاً بالایی ازپیش‌سازهای موجود برای عامل‌سازی، بیشترین استفاده را دارد[1].

گرافن آمین‌دار، یکی ازترکیبات گرافن است که دارای گروه آمین (-NH2) در ساختارش می‌باشد. این ترکیب، به دلیل خواص منحصربه‌فردش، برای کاربردهای مختلفی مانند رسانایی الکتریکی، رسانایی حرارتی، رسانایی نوری، تحرک‌پذیری حامل‌های بار و خواص مکانیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. خواص گرافن آمین‌دار شامل مساحت سطح ویژه بالا، انعطاف‌پذیری بسیار بالا، سازگاری با محیط زیست، سبکی و ضخامت اندک

تاریخ دریافت : ۱۴۰۳/۱۲/۱ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۱۲/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱/۱۴

می‌باشد[2]. تغییرات سطحی گرافن اکسید همراه یا بدون آمین یک محیط موثر برای واکنش‌های هسته ای تولید می کند. گرافن آمین‌دار شده به‌عنوان یک ماده‌ی امیدوارکننده برای کاربردهای فوتوولتاییک، بیوسنسورها و داروسازی در نظر گرفته می‌شود. مشتقات آمین توانایی برهم‌کنش‌های بیولوژیکی دارند که می‌توان به‌عنوان کاربرد بیوپزشکی گرافن اکسید در نظر گرفت. از گرافن اکسید آمین‌دار شده برای مشخص کردن مکان سلول سرطانی به‌کمک رنگی کردن سلول‌های موش استفاده می‌شود که سبب جذب بیشتر کربن دی‌اکسید می‌شود[3].

۲- بخش تجربی

طرح پراش اشعه ایکس(XRD) یک تکنیک است که به‌طور گسترده در توصیف مواد بلوری استفاده می‌شود و اطلاعاتی در مورد بلور بودن، آرایش اتمی، اندازه بلور و عیوب مواد ارائه می‌دهد. فرمول دبای شرر برای تخمین اندازه بلور استفاده می‌شود و به‌صورت زیر آورده شده است:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\, cos\theta} \qquad (1)$$

که در آن، k تقریباً برابر با ۰.۹۴ است، λ طول موج اشعه ایکس (1.5406 Å)، β عرض پیک در نیمی از حداکثر شدت و θ زاویه پراش است.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2sin\theta_{hkl}} \qquad (2)$$

پارامتردررفتگی یک نقص کریستالوگرافی است که یک بی نظمی در ساختار بلوری را نشان می‌دهد. وجود نابجایی به‌شدت بر بسیاری از خواص مواد تأثیر می‌گذارد. می‌توان چگالی تنش را با رابطه زیر محاسبه کرد[4]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \qquad (3)$$

که در آن D اندازه بلور ماده است. علاوه بر این، میکرو کرنش ε با استفاده از رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\, tan\theta} \qquad (4)$$

بی‌نظمی یک صفحه بلورشناسی با خطای انباشته شدن، نوع خاصی از نقص کریستالی مشخص می‌شود. بنابراین، به‌عنوان یک نقص مسطح در نظر گرفته می‌شود. از معادله زیر برای تعیین خطای انباشتگی استفاده می‌شود[5]:

$$SF = [\frac{2\pi^2}{45(3\tan\theta)\frac{1}{2}}]\beta_{hkl} \qquad (5)$$

علاوه‌براین، XRD می‌تواند برای تعیین درصد بلورینگی با جداسازی سهم‌های آمورف و بلوری استفاده شود. بلورینگی را می‌توان با تقسیم مساحت زیر تمام قله‌های XRD بر مساحت همه قله‌های بلوری به‌کمک معادله زیر محاسبه کرد[6]:

$$Crystallinity\ index = \frac{A.\ cr.\ phase}{A.totall} \times 100 \qquad (6)$$

به‌طورکلی ضریب شکست مختلط از روابط زیر به‌دست می‌آید[7]:

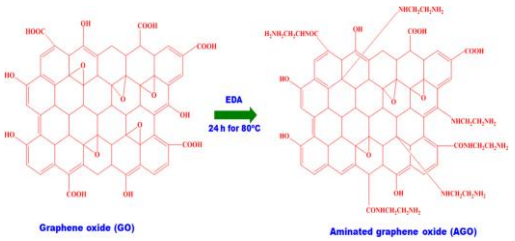
$$\tilde{N}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$$
$$n(\omega) = \frac{1-R(\omega)}{1+R(\omega)-2\sqrt{R(\omega)}cos\varphi(\omega)}$$
$$k(\omega) = \frac{-2\sqrt{R(\omega)}sin\varphi(\omega)}{1+R(\omega)-2\sqrt{R(\omega)}cos\varphi(\omega)} \qquad (7)$$

$n(\omega)$ قسمت حقیقی و $k(\omega)$ قسمت موهومی ضریب شکست مختلط می‌باشد. $\varphi(\omega)$ از روابط کرامرز کرونینگ به‌دست می‌آید و تغییر فاز بین نور فرودی و سیگنال‌های بازتابی برای یک عدد موج خاص است. ضریب دی‌الکتریک مختلط به‌صورت زیر معرفی می‌گردد:

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) \\ \varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \end{cases} \quad (8)$$

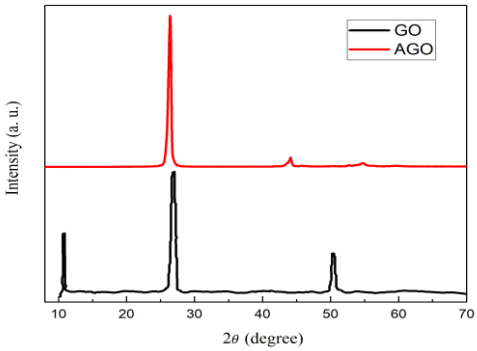
۱- تجزیه و تحلیل نتایج

برای تهیه اکسید گرافن، پودر گرافیت GO (۱ گرم) با $NaNO_3$ (۰.۵ گرم) و ۱۲.۵ میلی‌لیتر H_2SO_4 مخلوط شد، سپس مخلوط محتویات در حمام یخ با دمای $0^{\circ}C$ سرد شد. بعد از آن، $KMnO_4$ (۱ گرم) اضافه شد، سپس به‌مدت ۴ ساعت هم زده شد و تا دمای محیط خنک شد، مخلوط حاصل به ۲۰۰ میلی‌لیتر آب یخ با H_2O_2 (۳۰٪ از ۲ میلی‌لیتر) منتقل شد. محصول نهایی به‌دست‌آمده سانتریفیوژ شده، سپس با آب دیونیزه شسته شد. در نهایت در آون با دمای $80^{\circ}C$ تا ۶ ساعت خشک شد. سپس مواد به‌دست آمده به‌صورت پودر ریز آسیاب شدند [2]. محلول کلوئیدی GO توسط ۰.۰۵ گرم GO در ۲۵ میلی‌لیتر DMF تحت تکنیک لایه‌برداری ملایم اولتراسونیک به‌مدت ۱ ساعت به‌دست آمد که محلول کلوئیدی GO نامیده می‌شود. سپس در ۷۵ میلی‌لیتر اتیلن دیامین (EDA) پراکنده شد و به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای $80^{\circ}C$ رفلاکس شد و با اتیل الکل (۱۰۰ میلی‌لیتر) به‌دلیل حذف EDA واکنش نداده به طور کامل شسته شد. علاوه‌براین، تا دمای محیط سرد شد. محلول گرافن آمین‌دار به‌دست آمده با استفاده از فیلتر غشایی پلی‌تترا فلوئوروواتیلن با اندازه منافذ ۰.۴۵ میکرومتر فیلتر شد و سپس ماده به‌دست آمده به‌طور سیستماتیک با اتیل الکل شسته شد تا شرایط pH=7 به‌دست آید. سپس گرافن آمین‌دار به‌دست آمده در دمای $50^{\circ}C$ در آون به‌مدت ۲۴ ساعت خشک شد. نمودار شماتیک تشکیل مواد گرافن آمین‌دار در شکل ۱ نشان داده شده است[2].



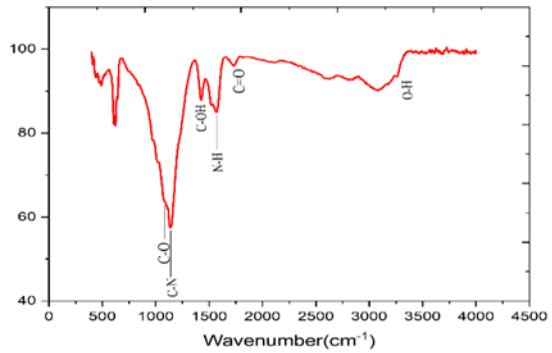
شکل ۱. نمودار شماتیک تشکیل گرافن آمین‌دار

الگوی پراش XRD نانوصفحات گرافن آمین‌دار نشان داده شده در شکل ۲، یک پیک پراش تیز در ۲۶.۴۱ و یک پیک گسترده در حدود ۴۴.۱۱ را نشان می‌دهد که مربوط به صفحات میلر (۰۰۲) و (۱۰۱) و فاصله d معمولی بین صفحات به‌ترتیب حدود 0.335 nm و 0.214 nm می‌باشد[3]. قله پراش GO در $\theta = 10.95$ وجود دارد که با فاصله بین لایه‌ای 8.962 Å مطابقت دارد. این پیک قوی، در الگوی XRD نانوصفحات گرافن آمین‌دار وجود ندارد و به این معنی است که این نانوصفحات در مجموع آزادانه‌تر روی هم قرار می‌گیرند[2]. درصد بلورینگی نانوصفحات گرافن آمین‌دار، 42 % به‌دست آمد. مقدار متوسط اندازه متوسط بلور 19.5 nm به‌دست می آید. خطای انباشتگی، چگالی تنش و میکروکرنش به‌ترتیب nm^{-2} ۰.۹۸۴۱، ۲.۱۷×۱۰^{-۳} و ۸.۲۴×۱۰^{-۳} به‌دست می‌آید.



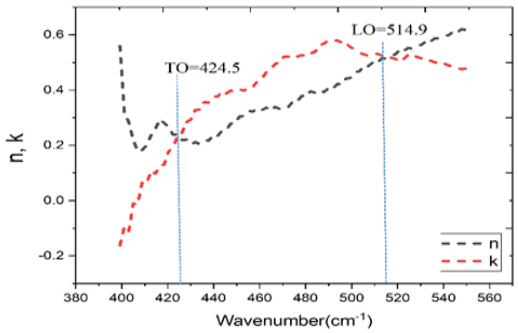
شکل ۲: طیف XRD نانوصفحات گرافن آمین‌دار و گرافن کاهش یافته

طیف مادون قرمز تبدیل نانوصفحات گرافن آمین-دار در شکل ۳ نشان داده شده است. یک پیک در $3340\ cm^{-1}$ با پیوند OH مطابقت دارد. قله-های تقریباً $1078\ cm^{-1}$، $1724\ cm^{-1}$، $1423\ cm^{-1}$، $1567\ cm^{-1}$، $1134\ cm^{-1}$, و $3340\ cm^{-1}$ به‌ترتیب مربوط به C-O، C=O، C- OH، C-N، N-H، O-H هستند. C=O به‌خاطر کربونیل است و C-OH مربوط به گروه کربوکسیل اسید است که به‌خاطر آمینه کردن گرافن اکسید کاهش یافته ظاهر شدند.



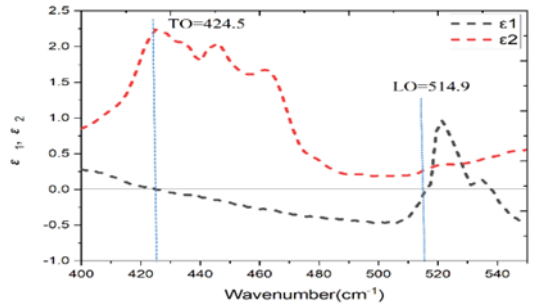
شکل ۳: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه گرافن آمین‌دار

در مطالعه طیف IR، مدهای فونونی نوری می‌توانند برهمکنش نوری با شبکه را توضیح دهد. این برهم‌کنش ها منجر به یک مشخصه نوری، یعنی رزونانس فونون نوری عرضی (TO) می‌شود و رزونانس فونون نوری طولی (LO) که مربوط به افزایش شدید بازتابی است را کاهش می‌دهد. LO و TO را می‌توان از ردیابی ضریب خاموشی و شکست با دو نقطه تقاطع برای نمودارهای n و k محاسبه کرد. این نقاط، با عددموج پایین‌تر و بالاتر، مربوط به TO و LO هستند که به-ترتیب در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ٤: ضریب شکست و ضریب خاموشی گرافن آمین‌دار

قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک برای نانوصفحات گرافن آمین‌دار در شکل ۵ نشان داده شده است.



سکل ۵: قسمت‌های حقیقی و موهومی از تابع دی الکتریک گرافن آمین‌دار

علاوه‌براین، هنگامی که علامت تابع دی‌الکتریک حقیقی از مثبت به منفی تغییر می‌کند، نقطه میانی این دو ناحیه، مد فرکانس TO است. در وضعیت مشابه، نقطه

میانی از داده‌های منفی به مثبت تابع دی‌الکتریک حقیقی مربوط به مد فرکانس LO است[3].

٤. نتیجه گیری

نانوصفحات گرافن آمین‌دار به‌روش سولوترمال از GO تهیه شد. پارامترهای ساختاری مختلف برای این نانوصفحات از XRD به‌دست آمد. سپس پیوندهای مختلف با استفاده از FTIR بررسی شد. درنهایت مدهای فونونی LO و TO با روش‌های مختلف به‌کمک روابط کرامرز کرونینگ و داده‌های FTIR به‌ترتیب $424.5\ cm^{-1}$ و $514.9\ cm^{-1}$ به‌دست آمد.

٥. منابع

[1] L. Pellenz, L.J.S da Silva, L.P. Mazur, G.M. Figueiredo, F.H. Borba, A.A. Souza, SM Souza, A. Silva, J. Water Proc. Eng. 48, 102873, (2022).

[2] A. Jeyaseelan, A.A. Ghfar, M. Naushad, N. Viswanathan, J. Environ. Chem. Eng. 9, 105384, (2021).

[3] Z. Dehghani, F. Ostovari, S. Sharifi, Optik. 274, 170551, (2023).

[4] N.A. Koneva, Y.V. Solov'eva, V.A Starenchenko., E.V. Kozlov, Mater. Res. Soc., 842,1-6, (2009).

[5] M. Hossain, M. N. Hossain, J. Alloys Compd. 876,160070,(2021).

[6] C. Zhang, L. Fu, N. Liu, M. Liu, Y. Wang, Z. Liu, Adv. Mater. 23, 1020–1024, (2011).

[7] Z. Dehghani, M. Nadafan, M.B.M. Shamloo, Z. Shadrokh, S. Gholipour, S. Gholipour, M. H. Rajabi Manshadi, S. Darbari, Y. Abdi, Opt. Laser Technol. 155, 108352, (2022).

Investigation of the structure and optical phonon modes of aminated graphene nanosheets

Z. Dehghani [*,1], S. Jamalian[1], F. Ostovari[2], A. Vejdani Noghreiyan[1]

[1*]Department of Physics, University of Neyshabur, Neyshabur, P. O. Box 9319774400, I.R. Iran
[2]Department of Physics, Yazd University, Yazd, P. O. Box 8915818411, I. R. Iran

Abstract

Amine-functionalized graphene nanosheets were synthesized using the solvothermal method with ethylenediamine as the reagent. In this process, the amine functional groups in ethylenediamine can act as epoxide ring-opening agents and also react with carboxyl and hydroxyl groups, forming an amine through a nucleophilic substitution reaction. This functionalization plays a crucial role in modifying the chemical properties of graphene, enhancing its potential applications in various fields. After preparing these nanosheets, their structural characteristics were extensively examined using X-ray diffraction (XRD) patterns. The results provided precise information regarding the crystalline phase, interlayer spacing, and structural integrity of the synthesized material. Additionally, the optical and vibrational properties were analyzed using the Kramers-Kronig relations. The transverse and longitudinal optical phonon modes were determined at 424.5 cm^{-1} and 514.9 cm^{-1}, respectively. These findings confirm the structural stability and vibrational behavior of the aminated graphene nanosheets, which can be beneficial for applications in sensors, catalysis, and advanced nanomaterials.

Keywords: Aminated graphene nanosheets, Structure, Fourier transform infrared spectrum, Optical phonon modes