

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی هسته‌ای و فیزیک  
پایان نامه کارشناسی ارشد نانو فیزیک

**سنتز ، مشخصه یابی و بررسی خواص فیزیکی**

**نانوکامپوزیت های گرافن**

نگارنده:

مهديه مهرايی فر

استاد راهنما:

دکتر محمد باقر رحمانی

شهریور ۱۳۹۸

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده مهندسی هسته‌ای و فیزیک

گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم مهدیه مهربابی فر به شماره دانشجویی ۹۵۱۴۶۶۴

تحت عنوان: سنتز ، مشخصه یابی و بررسی خواص فیزیکی نانوکامپوزیت های گرافن

در تاریخ ..... توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد

مورد ارزیابی و با درجه ..... مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی : ندارد		نام و نام خانوادگی : دکتر محمدباقر رحمانی

امضاء	نمایندة تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

# تقدیم اثر

صدای خنده یاتان به زندگایم معنای بخشید... همیشه بخندید... با صدای بلند...

آقدر بلند که با دنبال کردن صدایان، تنها در مسیر رضایت شما کام بردارم و به قلب مهربانان

برسم...

ای کاش در لحظه وصال لایق برق شوق چشمانان باشم...

تقدیم با حسرت بوسه بردستان پدرم: به او که نمی دانم از بزرگوایش بگویم یا مردانگی، سخاوت،

سکوت، مهربانی و...

تقدیم به مادر عزیزتر از جانم، که عاشق چشمان پر محبتش هستم.

خواهر و برادرانم که همراهم، همیشگی و بیستوانه های زندگیم بودند.

سنگرم برای بودنان

تشکر و قدر دانی

از استاد فرهیخته و عزیزم جناب آقای دکتر محمد باقر رحمانی که در سایه توجهات ایشان و راهنمایی های سودمندشان توانستم گامی در جهت کسب علم و دانش بردارم کمال تشکر را دارم.  
با احترام فراوان از آقایان مهندس عسکری و مهندس شهیدی که دلوزانه همراهیم کردند  
سپاسگذار محبت هایان خواهم بود.

در پایان از عزیزترین دوست و همراهم شقایق فرضی کاغش و کلیه دوستان مهربانم که یاد آوری  
خاطراتان ناخودآگاه بخندی برچهرام می نشاند تشکر می کنم. دوست دارم این لجندهای بیکه را  
و برایشان آرزوی موفقیت و سربلندی می کنم.

وای معبود من ! باتمام وجودم، شکرگزار تمام نعمت هایت هستم.

# تعهد نامه

اینجانب مهدیه مهرابی فر دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته نانو تکنولوژی گرایش نانو فیزیک، دانشکده مهندسی هسته‌ای و فیزیک صنعتی شاهرود، نویسنده پایان‌نامه سنتز، مشخصه یابی و بررسی خواص فیزیکی نانوکامپوزیت های گرافن تحت راهنمایی جناب آقای دکتر محمد باقر رحمانی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاقی انسانی رعایت شده است.

## تاریخ

امضای دانشجو

## مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

# چکیده

دی‌کالکوزن‌های دوبعدی عناصر واسطه (2D TMD)، یک گروه از مواد با فرمول عمومی  $MX_2$  می‌باشند که شامل بیش از ۴۰ ترکیب هستند. ترکیبات  $MX_2$  در فرم حجیم ساختارهای لایه‌ای دارند (جامدات واندروالسی) که در آن‌ها پیوندهای لایه‌ای محکم و پیوندهای بین لایه‌ای ضعیف است. پس از سنتز موفقیت آمیز گرافن، تحقیقات گسترده‌ای در زمینه‌ی مواد دوبعدی انجام گرفت. در این پایان‌نامه اکسید گرافن، اکسید گرافن کاهش یافته حرارتی، اکسید گرافن کاهش شیمیایی و نانوکامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته با سولفید مولیبدن سنتز و مشخصه‌یابی شدند و خواص حسگری گازی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های ساختاری، ترکیب عنصری، ریخت‌شناسی سطحی نمونه‌های سنتز شده به ترتیب با روش‌های آنالیز XRD، FT-IR، RAMAN، EDAX، FE-SEM و UV-Vis مورد مطالعه قرار گرفت. در این پژوهش با استفاده از پودر گرافیت و پتاسیم پرمنگنات ( $KMnO_4$ ) اکسید گرافن (GO) به روش شیمیایی هامرز بهبود یافته تولید شد. اکسیدگرافن از شکستن پیوندهای ضعیف واندروالسی بین لایه‌های دو بعدی گرافیت حاصل می‌شود. در این فرآیند گروه‌های عاملی بین صفحات ایجاد می‌شوند. برای کاهش اکسید گرافن از کاهش حرارتی در دو دمای  $300^\circ C$  و  $900^\circ C$  و کاهش شیمیایی استفاده شد. در نهایت نمونه کاهش یافته با روش حرارتی با استفاده از روش مایکروویو بهبود داده شد. همچنین کامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته با سولفید مولیبدن با استفاده از روش هیدرترمال تهیه شد. در آنالیز رامان تغییرات نسبت شدت پیک‌های دوقلو RGO نسبت به GO نشان دهنده‌ی کاهش موفقیت آمیز و عالی این روش است. نتایج طیف سنج مادون قرمز نشان دهنده‌ی کاهش شدت قله‌های گروه‌های اکسیژن‌دار و انجام فرآیند اکسایش است. تصاویر میکروسکوپی نمونه‌ها نیز ساختاری دو بعدی از ورقه‌های مجاله شده RGO و نانوگل‌های دی سولفید مولیبدن را نشان می‌دهد. حسگری کامپوزیت سنتز شده در دمای اتاق و  $100^\circ C$  نسبت به حسگری اکسید گرافن کاهش یافته حساسیت بهتری از خود نشان داد.

**کلمات کلیدی:** روش هامرز، اکسید گرافن کاهش یافته، نانو کامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته/دی

سولفید مولیبدن، حسگری گازی

# مقالات استخراج شده

✓ مهربایی فر، مهدیه، رحمانی، محمد باقر، (۱۳۹۸)، " سنتز و مشخصه یابی اکسیدگرافن کاهش

یافته به روش ماکروویو و بررسی اثر دما بر کاهش"، کنفرانس فیزیک، دانشگاه تبریز



# فهرست مطالب

تقدیم اثر.....	۵
فصل اول مقدمه.....	۱
۱-۱- مقدمه.....	۲
۲-۱- کربن.....	۲
۳-۱- از گرافیت تا گرافن.....	۴
۱-۳-۱- گرافن.....	۴
۲-۳-۱- گرافیت و اکسید گرافن.....	۵
۳-۳-۱- اکسید گرافن کاهش یافته.....	۶
۴-۳-۱- کاهش اکسید گرافن.....	۷
۴-۱- روش‌های سنتز.....	۸
۵-۱- کامپوزیت‌ها.....	۹
۶-۱- ویژگی‌ها و کاربردها.....	۱۰
۱-۶-۱- حسگر گازی اکسید گرافن کاهش یافته و کامپوزیت‌های آن.....	۱۰
۷-۱- جمع بندی.....	۱۳

فصل دوم مروری بر مقالات.....	۱۵
۱-۲- مقدمه .....	۱۶
۲-۲- سنتز اکسید گرافن به روش هامرز .....	۱۶
۳-۲- سنتز مشخصه‌یابی اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته.....	۱۷
۴-۲- کاهش حرارتی از اکسید گرافن ورقه‌ای .....	۲۰
۵-۲- کاهش شیمیایی اکسید گرافن برای حسگری گاز آمونیاک در دمای اتاق.....	۲۳
۶-۲- روش دو مرحله‌ای هیدروترمال جهت تهیه نانو کامپوزیت.....	۲۵
۷-۲- سنتز لایه‌های فعال دو بعدی از هیبرید $\text{MoS}_2 - \text{RGO}$ .....	۲۸
۸-۲- سنتز نانو کامپوزیت‌های $\text{MoS}_2 - \text{RGO}$ برای حسگری هیدروژن.....	۳۰
۹-۲- جمع بندی .....	۳۲
فصل سوم روش‌های سنتز و مشخصه‌یابی.....	۳۳
۱-۳- مقدمه .....	۳۴
۲-۳- روش آب-گرمایی .....	۳۴
۳-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM).....	۳۵
۴-۳- پراش پرتو X.....	۳۶
۵-۳- طیف نگار نوری UV-Vis.....	۳۹
۷-۳- طیف سنجی تبدیل فوریه‌ی فرسرخ .....	۴۰
۸-۳- رامان .....	۴۳

۴۳	..... ۹-۳ حسگری گاز
۴۷	..... ۹-۴ جمع‌بندی
۴۹	..... فصل چهارم نتایج تجربی و بحث
۵۰	..... ۱-۴ مقدمه
۵۰	..... ۲-۴ سنتز اکسید گرافن با استفاده از روش هامرز بهبود یافته
۵۳	..... ۶-۴ مشخصه یابی اکسید گرافن
۵۳	..... ۱-۶-۴ طیف نگار تبدیل فوریه مادون قرمز
۵۴	..... ۲-۶-۴ طیف نگار رامان اکسید گرافن
۵۵	..... ۳-۶-۴ ویژگی های اپتیکی طیف جذب UV-vis
۵۶	..... ۴-۶-۴ الگوی پراش پرتو ایکس
۵۷	..... ۵-۶-۴ ریخت شناسی اکسید گرافن
۵۸	..... ۶-۶-۴ طیف نگار EDX
	..... ۳-۴ سنتز اکسید گرافن کاهش یافته (RGO) با روش حرارتی و بررسی تاثیر دما و بهبود
۵۹	..... کاهش با میکروویوو
۶۱	..... ۴-۴ مشخصه‌یابی اکسید گرافن کاهش یافته به روش حرارتی
۶۱	..... ۱-۴-۴ طیف نگار تبدیل فوریه مادون قرمز
۶۲	..... ۲-۷-۴ طیف سنج رامان
۶۳	..... ۳-۷-۴ ویژگی های اپتیکی UV-vis

- ۶۴-۴-۷-۴ ..... تحلیل پراش پرتو ایکس ..... ۶۴
- ۶۶-۴-۷-۵ ..... ریخت شناسی ..... ۶۶
- ۶۹-۴-۷-۶ ..... طیف نگار EDX ..... ۶۹
- ۶۹-۴-۷-۶ ..... اندازه گیری جریان ولتاژ (I-V) ..... ۶۹
- ۷۰-۴-۵-۵ ..... ساخت نمونه حسگری ..... ۷۰
- ۷۱-۴-۵-۱ ..... حسگری گازی ..... ۷۱
- ۷۴-۴-۶-۶ ..... سنتز اکسید گرافن کاهش یافته با روش شیمیایی ..... ۷۴
- ۷۶-۴-۷-۷ ..... مشخصه یابی اکسید گرافن کاهش یافته به روش شیمیایی ..... ۷۶
- ۷۶-۴-۷-۱ ..... طیف نگار مادون قرمز ..... ۷۶
- ۷۶-۴-۷-۲ ..... طیف سنج رامان اکسید گرافن کاهش یافته با روش شیمیایی ..... ۷۶
- ۷۸-۴-۷-۳ ..... ویژگی اپتیکی الگوی مادون قرمز UV ..... ۷۸
- ۷۹-۴-۷-۴ ..... الگوی پراش پرتو ایکس ..... ۷۹
- ۷۹-۴-۷-۵ ..... ریخت شناسی ..... ۷۹
- ۸۰-۴-۷-۶ ..... طیف نگار EDX ..... ۸۰
- ۸۱-۴-۸-۸ ..... سنتز کامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته با دی سولفید مولیبدن ..... ۸۱
- ۸۲-۴-۹-۹ ..... مشخصه یابی کامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته با دیسولفید مولیبدن ..... ۸۲
- ۸۲-۴-۹-۱ ..... طیف نگار رامان کامپوزیت (RGO - MoS<sub>2</sub>) ..... ۸۲
- ۸۴-۴-۹-۳ ..... ویژگی های اپتیکی UV-vis کامپوزیت RGO - MoS<sub>2</sub> ..... ۸۴

۴-۹-۵- ریخت شناسی کامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته با دی سولفید مولیبدن ..... ۸۵

۴-۸- طیف نگار EDX ..... ۸۶

۴-۹- حسگری گازی RGO - MoS<sub>2</sub> ..... ۸۶

۴-۹- جمع بندی ..... ۸۹

فصل پنجم نتایج و پیشنهادات ..... ۹۱

۵-۱- نتیجه گیری ..... ۹۲

۵-۲- پیشنهادات ..... ۹۳

مراجع: ..... ۹۵

# فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ : نانو ساختارهای کربنی بر طبق هیبریداسیون ..... ۴
- شکل ۱-۲ : ساختار لایه‌ای گرافیت شامل پیوندهای محکم اتم‌های کربن با هیبرید  $SP^2$  در حلقه‌های شش ضلعی ..... ۵
- شکل ۱-۳ : شماتیکی از ساختار اکسید گرافن ..... ۷
- شکل ۱-۴ : روش سنتز اکسید گرافن کاهش یافته از اکسایش گرافیت ..... ۸
- شکل ۱-۵ : روش‌های سنتز گرافن ..... ۹
- شکل ۱-۶ : تقسیم بندی حسگرها بر اساس نوع نیم‌رساناها ..... ۱۲
- شکل ۱-۲ : طیف جذب اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته ..... ۱۸
- شکل ۲-۲ : طیف نگاری مادون قرمز اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته ..... ۱۹
- شکل ۲-۳ : الگوی پراش پرتو ایکس اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته ..... ۲۰
- شکل ۲-۴ : الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها اکسید گرافن و گرافیت ..... ۲۱
- شکل ۲-۵ : تصاویر میکروسکوپی الکترونی نمونه ها ..... ۲۲
- شکل ۲-۶ : طیف جذب نمونه‌های GO با RGO ..... ۲۳
- شکل ۲-۷ : حسگری گازی نمونه اکسید گرافن کاهش یافته برای غلظت‌های مختلف گاز هدف آمونیاک ..... ۲۴
- شکل ۲-۸ : تغییرات حساسیت متناسب افزایش غلظت ..... ۲۴
- شکل ۲-۹ : مقایسه پاسخ های ترکیبات آلی مختلف برای نمونه‌ی حسگری ..... ۲۵
- شکل ۲-۱۰ : طرحواره‌ای از سنتز کامپوزیت  $MoS_2 / RGO @ PANI$  ..... ۲۶
- شکل ۲-۱۱ : طیف رامان  $PANI$ ،  $MoS_2 / RGO$  و  $MoS_2 / RGO @ PANI$  ..... ۲۷
- شکل ۲-۱۲ : الگوی پراش پرتو ایکس پلی آنیلین و نانو کامپوزیت ..... ۲۷
- شکل ۲-۱۳ : الگوی از سنتز نانو کامپوزیت  $MoS_2 - RGO$  ..... ۲۸

- شکل ۲- ۱۴: الگوی پراش ایکس کامپوزیت MoS<sub>2</sub> - RGO..... ۲۹
- شکل ۲- ۱۵: الگویی از سنتز اکسید گرافن با استفاده از روش هامرز بهبود یافته و تهیه نانو کامپوزیت..... ۳۰
- شکل ۲- ۱۶: حسگری نمونه‌ها را برای دو غلظت در دماهای مختلف..... ۳۱
- شکل ۲- ۱۷: پاسخ حساسیت کامپوزیت میتنی بر نانوذرات RGO / MoS<sub>2</sub> در دمای ۶۰C برای ۲۰۰ ppm و ۵۰۰ ppm برای گاز های H<sub>2</sub>، NO و NH<sub>3</sub>..... ۳۱
- شکل ۳- ۱: میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل از میدان مدل FESEM; Hitsuhi S-416 مورد استفاده شده در این پایان نامه..... ۳۶
- شکل ۲- ۳: پراش پرتو X از سطح یک بلور..... ۳۸
- شکل ۳- ۳: دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس دامغان مدل Broker D8-Avance (Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda=0.15406$ )) مورد استفاده در این پایان نامه..... ۳۹
- شکل ۳- ۴: دستگاه مدل Shimadzu uv- vis.1800 استفاده شده در این پایان ..... ۴۰
- شکل ۳- ۴: دستگاه تبدیل فوریه مادون قرمز FTIR مدل Rayleigh کشور چین مورد استفاده در این پایان نامه..... ۴۲
- شکل ۳- ۵: دستگاه میکرو رامان مدل Raman-532-Ci با طول موج ۵۳۲nm استفاده شده در این پایان نامه..... ۴۳
- شکل ۳- ۶: شماتیکی از حسگر گازی..... ۴۴
- شکل ۳- ۷: طرحی از خمش نوار، که انرژی نوار رسانش (Ec)، انرژی نوار ظرفیت (Ev)، انرژی تراز فرمی (Ef)، ضخامت لایه بار ( $\Delta$ ) و eV نشان دهنده‌ی سد پتانسیل است. .... ۴۵
- شکل ۳- ۸: دستگاه دست ساز حسگری گازی دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شده در این پایان نامه..... ۴۹
- شکل ۴- ۱: طرحواره‌ای از تهیه اکسید گرافن (GO) با روش هامرز بهبود یافته در این پایان نامه..... ۵۲
- شکل ۴- ۲: طیف مادون قرمز نمونه GO تهیه شده با استفاده از روش هامرز..... ۵۳
- شکل ۴- ۳: طیف رامان (GO) تهیه شد با روش هامرز بهبود یافته در این پایان نامه..... ۵۴
- شکل ۴- ۴: طیف جذب نمونه GO تهیه شده با استفاده از روش هامرز..... ۵۵
- شکل ۴- ۵: الگویی پراش پرتو ایکس (الف) پودر گرافیت (ب) اکسید گرافن تهیه شده با روش هامرز..... ۵۷

- شکل ۴-۶ : تصاویر ریخت شناسی نمونه GO در مقایسه های الف)  $10\ \mu\text{m}$  ب)  $50\ \mu\text{m}$  ج)  $100\ \text{nm}$  د)  $500\ \text{nm}$ ..... ۵۸
- شکل ۴-۷ : الگوی EDAX نمونه GO..... ۵۹
- شکل ۴-۸ - الگوی از مراحل سنتز اکسید گرافن کاهش یافته (RGO) با روش حرارتی در دو دمای مختلف  $300^\circ\text{C}$  و  $900^\circ\text{C}$  و بهبود کاهش با ماکروبوو..... ۶۰
- شکل ۴-۹ : الگوی طیف نگار نمونه های الف) GO ب) Mw-RGO900 ج) MwRGO300..... ۶۱
- شکل ۴-۱۰ : مقایسه طیف رامان نمونه های اکسید گرافن با اکسید گرافن کاهش یافته به روش حرارتی..... ۶۳
- شکل ۴-۱۱ : طیف جذب نمونه های GO و MW - RGO 900 و MW - RGO 300..... ۶۴
- شکل ۴-۱۲ : الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه های Mw - RGO 300 و Mw - RGO 900..... ۶۵
- شکل ۴-۱۳ : تصاویر ریخت شناسی نمونه Mw - RGO 300 تصاویر ریخت شناسی نمونه GO در مقایسه های الف)  $1\ \mu\text{m}$  ب)  $50\ \mu\text{m}$  ج)  $100\ \text{nm}$  د)  $500\ \text{nm}$ ..... ۶۷
- شکل ۴-۱۴ : تصاویر ریخت شناسی نمونه Mw - RGO 900 تصاویر ریخت شناسی نمونه GO در مقایسه های الف)  $1\ \mu\text{m}$  ب)  $50\ \mu\text{m}$  ج)  $100\ \text{nm}$  د)  $500\ \text{nm}$ ..... ۶۸
- شکل ۴-۱۵ : آنالیز EDAX نمونه ی الف) MW-RGO 300 و ب) MW-RGO 900..... ۶۹
- شکل ۴-۱۶ : نمودار جریان - ولتاژ نمونه MW-RGO 300 و MW-RGO 900..... ۷۰
- شکل ۴-۱۷ : طرحواره ی از نمونه حسگری ساخته شده..... ۷۱
- شکل ۴-۱۸ : نمودار حسگری گازی برای نمونه Mw - RGO 900 در دمای  $100^\circ\text{C}$ ..... ۷۲
- شکل ۴-۱۹ : نمودار حسگری گازی برای نمونه Mw - RGO 900 در دمای اتاق..... ۷۳
- شکل ۴-۲۰ : نمودار تغییرات حساسیت با افزایش غلظت نمونه Mw - RGO 900 الف) در دمای اتاق ب) دمای  $100^\circ\text{C}$ ..... ۷۴
- شکل ۴-۲۱ - طرحواره ی از مراحل تهیه اکسید گرافن کاهش یافته با روش شیمیایی در این پایان نامه ..... ۷۵
- شکل ۴-۲۲ : طیف نگار مادون قرمز RGO - H..... ۷۶
- شکل ۴-۲۲ : طیف نگار رامان RGO - H..... ۷۷
- شکل ۴-۲۴ : طیف مادون قرمز RGO - H..... ۷۸



- شکل ۴- ۲۵: پراش پرتو ایکس اکسید گرافن کاهش یافته به روش شیمیایی..... ۷۹
- شکل ۴- ۲۶: تصاویر ریخت شناسی نمونه RGO - H تصاویر ریخت شناسی نمونه GO در مقایسه های الف)  $2\mu\text{m}$  (ب)  $50\mu\text{m}$  (ج)  $200\text{nm}$  (د)  $50\text{nm}$ ..... ۸۰
- شکل ۴- ۲۷: آنالیز EDAX نمونه‌ی RGO - H سنتز شده در این پایان نامه..... ۸۱
- شکل ۴- ۲۸: طرحواره‌ی از سنتز کامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته با دی‌سولفید مولیبدن با استفاده از روش هیدروترمال در این پایان نامه ..... ۸۲
- شکل ۴- ۲۹: الگوی طیف رامان نمونه‌ی کامپوزیت RGO - MoS<sub>2</sub> سنتز شده در این پایان نامه با استفاده از روش هیدروترمال..... ۸۳
- شکل ۴- ۳۰: طیف جذب نمونه‌های مختلف سنتز شده (۱) GO (۲) RGO - H (۳) RGO - MoS<sub>2</sub> (۴) RGO - MW (۵) 300 MW - RGO 900..... ۸۵
- شکل ۴- ۳۱: ریخت شناسی نمونه RGO - MoS<sub>2</sub> در مقیاس  $2\mu\text{m}$ ،  $50\mu\text{m}$ ،  $200\text{nm}$  و  $50\text{nm}$ ..... ۸۶
- شکل ۴- ۳۲: آنالیز EDAX نمونه‌ی RGO - MoS<sub>2</sub> سنتز شده با روش هیدروترمال..... ۸۶
- شکل ۴- ۳۳: نمودار تغییرات مقاومت برحسب زمان نمونه‌ی RGO - MOS<sub>2</sub> سنتز شده نسبت به گاز NH<sub>3</sub> در دمای اتاق برای غلظت‌های ۱۰۰ تا ۱۵۰ ppm..... ۸۷
- شکل ۴- ۳۴: نمودار تغییرات مقاومت برحسب زمان نمونه‌ی RGO - MOS<sub>2</sub> سنتز شده نسبت به گاز NH<sub>3</sub> در دمای ۱۰۰C برای غلظت‌های ۱۰۰ تا ۱۵۰ ppm..... ۸۸
- شکل ۴- ۳۵: نمودار تغییرات حساسیت با افزایش غلظت نمونه‌ی RGO - MoS<sub>2</sub> (الف) در دمای اتاق (ب) در دمای ۱۰۰c..... ۸۹

# فهرست جدول

- جدول ۱-۱: مواد مورد استفاده در تهیه نمونه..... ۵۱
- جدول ۲-۴: گروه‌های اکسیژن دار ایجاد شده در GO تهیه شده باروش هامرز در این پایان نامه..... ۵۲
- جدول ۳-۴: گروه‌های اکسیژن دار باقی مانده بروی صفحات گرافنی بعد از کاهش GO ..... ۶۲
- جدول ۴-۴: مقایسه نسبت شدت قله‌های اکسید گرافن با اکسید گرافن کاهش یافته با روش حرارتی در دو دمای ۳۰۰ و ۹۰۰ C° ..... ۶۳
- جدول ۴-۵: مقایسه فاصله صفحات نمونه‌های تهیه شده..... ۶۶
- جدول ۴-۶: تغییرات مقاومت، حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه Mw – RGO 900 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک در دمای حسگری ۱۰۰°C ..... ۷۲
- جدول ۴-۷: تغییرات مقاومت، حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه Mw – RGO 900 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک در دمای حسگری اتاق..... ۷۳
- جدول ۴-۸: نسبت شدت قله های نمونه‌های MW-RGO 300 و MW-RGO 900 و RGO – H ..... ۷۴
- جدول ۴-۹: تغییرات مقاومت، حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونهی RGO – MOS2 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز NH3 در دمای اتاق..... ۸۹

# فصل اول

مقدمه

طی دهه‌های اخیر، توجه تحقیقات علمی در سرتاسر جهان به سمت مطالعه رفتار مواد در مقیاس نانو جلب شده است و در اکثر زمینه‌های علمی و مهندسی می‌توان اثری از فناوری نانو یافت. هدف از علم نانو، طراحی و ساخت مواد نوین و کاربردی است. امروزه نانو علمی فراگیر است به نحوی که شیمی-دانان، فیزیک‌دانان، پزشکان، مهندسان و طرفداران محیط زیست در جهت ارتقای جامعه از طریق علم نانو با یکدیگر همکاری می‌کنند.

در این فصل اتم کربن و آلترپ‌های آن معرفی می‌شود. از بین آلترپ‌های کربن گرافن به عنوان یک نیم رسانا با گاف نواری صفر و ویژگی‌های منحصر به فرد مورد مطالعه قرار گرفته است. سپس به فرآیند سنتز گرافن<sup>۱</sup> از گرافیت اشاره می‌شود. به صورت مختصر ویژگی‌ها و کاربردهای اکسید گرافن کاهش یافته<sup>۲</sup> بررسی می‌شود. سپس کامپوزیت‌های بر مبنای گرافن با سولفید مولیبدن<sup>۳</sup> و کاربرد این نانو مواد در حسگرهای گازی مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۱-۲- کربن

کربن ششمین عنصر در جدول تناوبی است که توانایی ایجاد پیوندهای پایدار با دیگر اتم‌های کربن، اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و بسیاری از عناصر دیگر در جدول تناوبی مندلیف را دارا است. کربن یکی از فراوان‌ترین عناصر زمین است [۱]. کربن در قالب بسیاری از آلترپ‌ها<sup>۴</sup> (ساختارها) وجود دارد، که می‌تواند بر اساس خصوصیت پیوند شیمیایی مرتبط با هیبریداسیون ( $sp^3$ ،  $sp^2$ ،  $sp^1$ ) طبقه‌بندی شوند. هر آلترپ ویژگی‌های الکترونیکی و مکانیکی خاص خود را دارد [۱].

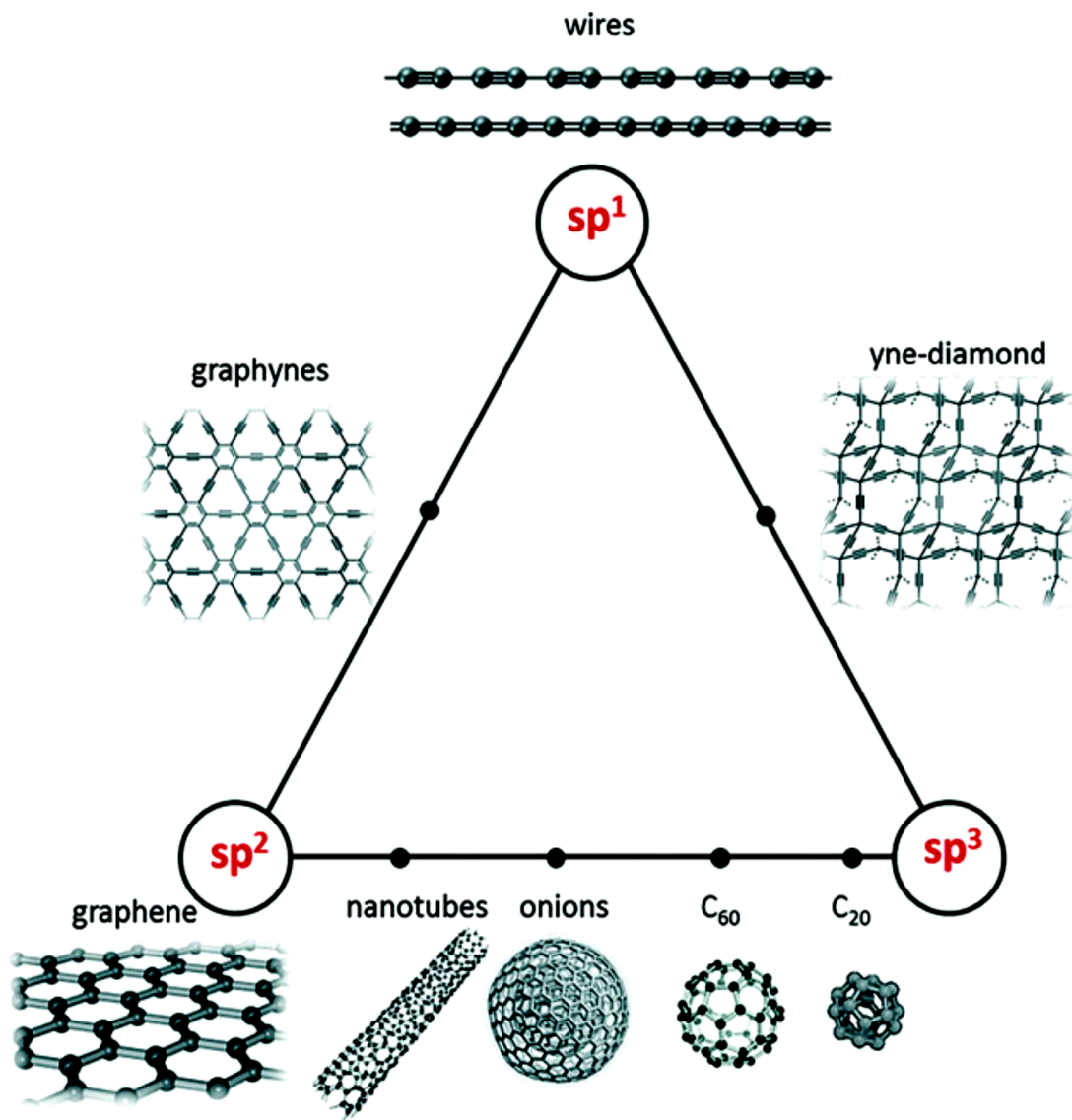
---

<sup>۱</sup> Graphen

<sup>۲</sup> Reduced graphene oxide

<sup>۳</sup> Molybdenum sulfide

<sup>۴</sup> Allotropes



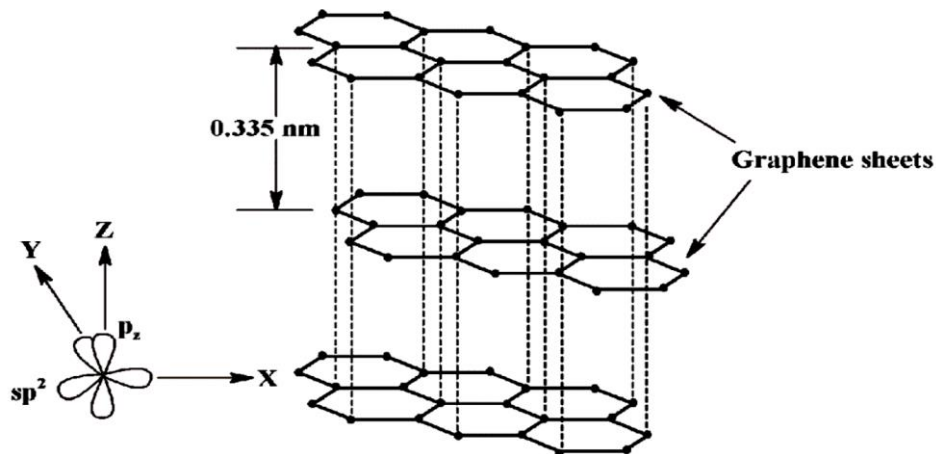
شکل ۱-۱: نانو ساختارهای کربنی بر طبق هیبریداسیون [۱]

برای مثال: گرافن دارای ساختار الکترونی نیم رسانایی و دارای تحرک الکتریکی فوق العاده بالا است، اما الماس عایق و یکی از سخت ترین مواد طبیعی است. از میان نانو ساختارهای کربن، آلترپهای با هیبریداسیون  $sp^3$  (مانند: الماس) و  $sp^2$  (مانند: گرافیت، گرافن، فولرین، نانولوله‌ها) به علت ویژگی‌های منحصر بفرد، در فناوری مورد توجه قرار گرفته اند [۱].

## ۱-۳- از گرافیت تا گرافن

### ۱-۳-۱ گرافن

گرافن یک تک لایه از اتم‌های کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  است که از پیوندهای کربن-کربن با طول  $0.142\text{ nm}$  که به صورت سه پیوند کووالانسی محکم به یکدیگر متصل می‌شوند و یک شبکه بلوری با طرح دو بعدی شش ضلعی را تشکیل می‌دهند، به وجود آمده است [۲]. چهارمین الکترون کربن با الکترون اتم کربن صفحه‌ی مجاور پیوند ضعیف و اندروالسی را تشکیل می‌دهد. همانطور که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است گرافیت دارای ساختار لایه‌ی بلوری سه بعدی (۳D) است، که از روی هم قرار گرفتن ورق‌های گرافن دو بعدی (۲D) ساخته شده است. لایه‌های گرافن در مجاور یکدیگر توسط نیروهای ضعیف و اندروالسی با فاصله  $0.335\text{ nm}$  از یکدیگر قرار گرفته‌اند. بنابراین در ورقه‌های گرافن زمانیکه اوربیتال‌های  $P_z$  به صورت موازی قرار گرفته باشند در سطح دارای کمترین انرژی‌اند و می‌توانند به طور موثر هم‌پوشانی داشته باشند [۲].



شکل ۱-۲: ساختار لایه‌ای گرافیت شامل پیوندهای محکم اتم‌های کربن با هیبرید  $sp^2$  در

حلقه‌های شش ضلعی [۲]

گرافن یک نیم‌رسانا با گاف انرژی صفر است. حامل‌های بار در گرافن مانند فرمیون‌های بدون جرم رفتار می‌کنند بنابراین رفتار آن‌ها با معادله دیراک<sup>۱</sup> بررسی می‌شود [۳]. همچنین ویژگی‌های استثنایی حرارتی و نوری و الکتریکی گرافن نتیجه‌ی جفت شدگی  $\pi$ - $\pi$  آن است [۴].

تلاش‌های فراوانی برای ساختن گرافن صورت گرفته است، سنتز گرافن اولین بار در سال ۲۰۰۴ بواسطه تحقیقات آندره ژیم<sup>۲</sup> و کنستانتین نوسلوف<sup>۳</sup> (برندگان جایزه نوبل فیزیک ۲۰۱۰) از دانشگاه منچستر انجام شد آن‌ها با استفاده از روش نوار اسکاچ در ویفر سیلیکون موفق به جداسازی یک ورق گرافن شدند. امروز گرافن موضوع پژوهش‌های زیادی در جامعه علمی است و به دلیل ویژگی‌های برجسته الکترونیکی، نوری، حرارتی و مکانیکی در بسیاری از کاربردهای صنعتی می‌توان از آن استفاده کرد [۲].

### ۱-۳-۲ گرافیت و اکسید گرافن

اطلاع از ساختار اکسید گرافیت قبل و بعد از هر گونه اصلاح شیمیایی بسیار مهم است. اکسید گرافیت عمدتاً از اتم‌های کربن، اکسیژن و هیدروژن تشکیل شده است. برای اکسیدهای گرافیت معمولاً نسبت کربن به اکسیژن حدود ۱/۵ تا ۲/۵ است. روش سنتز اکسید گرافیت حدود ۱۵۰ سال پیش شناخته شده است [۵]. بر اساس مدل لرف کلینوسکی<sup>۴</sup> از اکسید گرافیت، که به طور گسترده پذیرفته شده است. روی سطح صفحات اکسید گرافیت پیوندهای اکسیژن‌دار هیدروکسیل‌ها<sup>۵</sup> و اپوکسیدهای<sup>۶</sup> بسیار زیادی وجود دارد در حالی که لبه صفحات به طور عمده شامل پیوندهای اکسیژن‌داری کربوکسیل<sup>۷</sup>

---

<sup>۱</sup> Dirac

<sup>۲</sup> Sir Andre Konstantin Geim

<sup>۳</sup> Константин Сергеевич Новосёлов

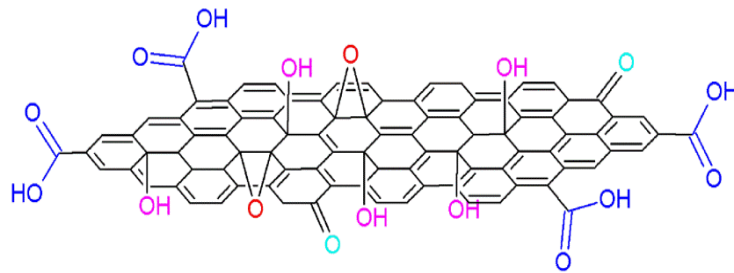
<sup>۴</sup> Lorf-Klinowski

<sup>۵</sup> Hydroxyls

<sup>۶</sup> Epoxides

<sup>۷</sup> Carboxyl

و کربونیل<sup>۱</sup> و غیره است. پیوندهای اکسیژن دار ایجاد شده در ساختار گرافیت نشان دهنده‌ی موفقیت آمیز بودن تهیه اکسید گرافیت است. در فرآیند تهیه گرافن اکسیژن‌های وارد شده در ساختار به صورت کامل حذف نمی‌شوند و نقایص ساختاری محسوب می‌شوند و به همین علت از تشکیل گرافن با کیفیت جلوگیری میکنند [۵].



شکل ۱-۳ : شماتیکی از ساختار اکسید گرافن [۲]

اکسید گرافن<sup>۲</sup> (GO) شکل لایه‌ای اکسید گرافیت، به عنوان یکی دیگر از واسطه‌های مهم دیده شده بین گرافیت و گرافن است. ساختار اکسید گرافن متفاوت ولی از لحاظ شیمیایی شبیه به اکسید گرافیت است. شکل ۱-۳ ساختار اکسید گرافن را نشان می‌دهد.

### ۱-۳-۳- اکسید گرافن کاهش یافته

برای تبدیل اکسید گرافن به گرافن از روش‌های کاهش کاهشی از قبیل: حرارتی، الکتروشیمیایی، شیمیایی، میکروویو استفاده می‌شود. روش‌های کاهش مبتنی بر حذف پیوندهای اکسیژن دار در گرافیت / اکسید گرافیت است. روش‌های مختلف تولید گرافن، منجر به تفاوت ویژگی‌های الکترونی و ریخت-شناسی سطح محصول می‌شود [۵].

<sup>۱</sup> Carbonyl

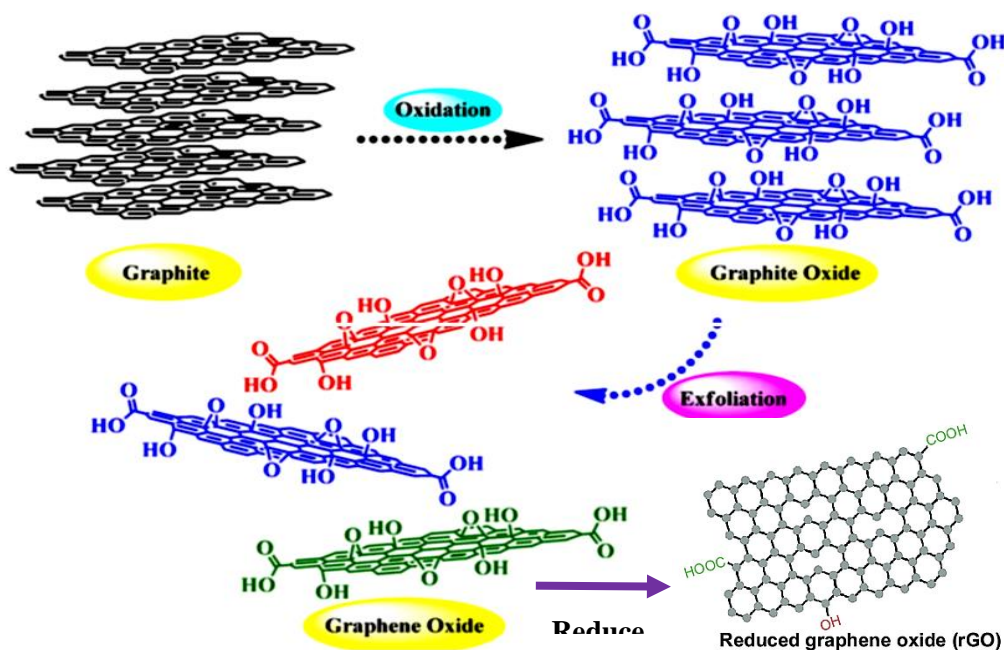
<sup>۲</sup> Graphene oxide



کاهش محتوای عنصر اکسیژن با افزایش نسبت C / O که نشان دهنده‌ی افزایش هدایت جریان الکتریکی و بالا بردن کارایی اکسید گرافن کاهش یافته<sup>۱</sup> (RGO) است بیان می‌شود. این ماده شبه گرافنی شامل ورق‌های ناقص شبکه کربنی  $sp^2$  است اما شباهت زیادی به ساختار گرافن دارد و بسیار پرکاربرد است [۵].

### ۱-۳-۴- کاهش اکسید گرافن

اکسید گرافیت برای اولین بار در ۱۵۰ سال قبل تهیه شد. حذف گروه‌های اکسیژن‌دار موجود در سطح اکسید گرافیت با استفاده از مواد شیمیایی بعد از حدود ۸۰ سال از تهیه اکسید گرافیت اتفاق افتاد. روش‌های زیادی برای سنتز گرافن معرفی شده‌اند. از میان آن‌ها، کاهش شیمیایی اکسید گرافن (GO)، به عنوان یکی از روش‌های امیدبخش در زمینه تولید گرافن با هزینه کم در یک زمان کوتاه و در مقیاس زیاد برای کاربردهای تجاری است. تاکنون بیش از ۵۰ نوع از عامل‌های کاهش دهنده شیمیایی اکسید گرافن معرفی شده است [۵ و ۶].



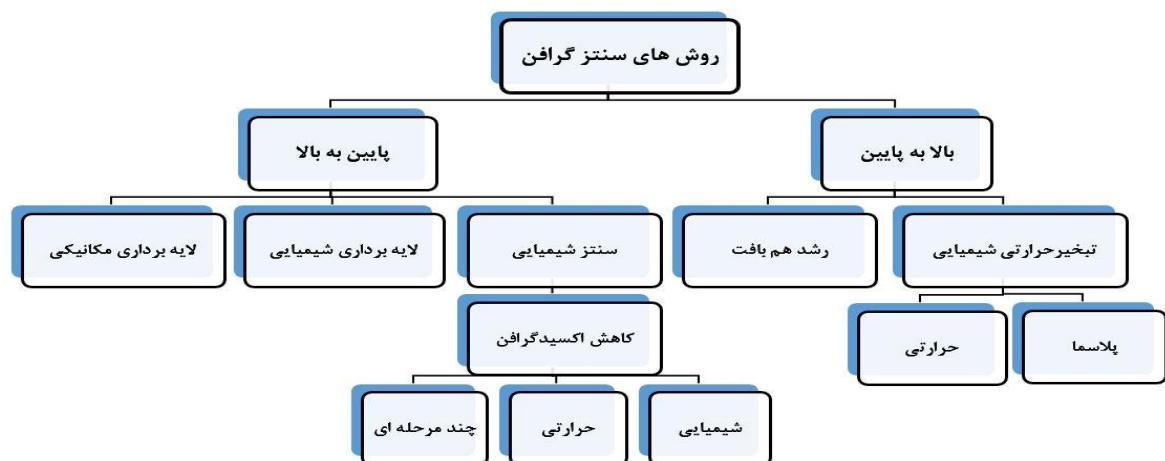
شکل ۱- ۴: روش سنتز اکسید گرافن کاهش یافته از اکسایش گرافیت [۵]

<sup>۱</sup> Reduced graphene oxide

H<sub>2</sub>S اولین عامل کاهنده در سال ۱۹۳۴ شناخته شد و بعد از آن، تعداد زیادی از کاهنده‌ها برای کاهش GO معرفی شدند از میان آن‌ها، هیدرازین<sup>۱</sup> به عنوان کاهنده‌ی RGO با قابلیت بهبود بخشیدن به خواص الکتریکی و ساختاری شبه‌گرافنی شناخته شده است. با این حال، کاهش با هیدرازین از مشکلات خاصی مانند ماهیت سمی بودن هیدرازین که برای محیط زیست و همچنین موجودات زنده مضر است برخوردار بود. محققان به دنبال عوامل جایگزین که با کیفیت هیدرازین برابری کند بودند. این مشکلات سبب معرفی رویکرد «کاهش سبز» در این زمینه شده است [۶]. اولین عامل شناخته شده سازگار با محیط زیست، اسید آسکوربیک<sup>۲</sup> (۲۰۱۰) (یک اسید آلی غیر سمی و ارزان) می‌باشد که بهترین جایگزین برای هیدرازین سمی است [۱]. همچنین روش دیگری که منجر به تولید اکسید گرافن کاهش یافته با یک روش غیر سمی و ساده می‌شود روش کاهش حرارتی است.

#### ۴-۱- روش‌های سنتز

گرافن به دو روش کلی از پایین به بالا و از بالا به پایین تولد می‌شود [۷].



شکل ۱-۵: روش‌های سنتز گرافن [۷]

<sup>۱</sup> Hydrazine

<sup>۲</sup> Ascorbic acid

رویگرد پایین به بالا به دنبال ساخت صفحات گرافن از مولکول‌های ساده کربن مانند متان و اتانول است. از سوی دیگر، رویگرد از بالا به پایین بر مبنای تولید لایه گرافن از گرافیت است. با این حال، از لحاظ عملکرد بالا و هزینه کم، رویگرد بالا به پایین از طریق اکسایش و کاهش شیمیایی، مناسب‌ترین روش مطرح شده است.

علاوه بر این، گرافن به دست آمده از طریق کاهش شیمیایی برای بخش بزرگی از کاربردها مانند: سنسورها، کامپوزیت‌ها، پوشش‌ها، لایه‌های رسانای شفاف، کاربرد زیستی و ذخیره انرژی و غیره بسیار مهم است. در حال حاضر طیف گسترده‌ای از عوامل کاهش‌دهنده برای اکسیدگرافن در مقالات وجود دارد [۷].

## ۱-۵- کامپوزیت‌ها

دو روش برای ساخت نانو کامپوزیت‌های برمبنای گرافن وجود دارد. در روش هیبریداسیون در حین واکنش مواد اولیه با یکدیگر ترکیب می‌شوند و نانو ذرات در حین فرآیند سنتز نانو کامپوزیت تشکیل می‌شوند. در روش بعدی ماده‌های به صورت مجزا تهیه می‌شوند و از ترکیب آن‌ها با یکدیگر کامپوزیت تهیه می‌شوند [۹]. وجود گروه‌های عاملی بروی نانو صفحات GO و RGO باعث شده است که این ماده‌ها به راحتی با سایر نانو مواد از جمله نانو ذرات، نانو لوله‌های کربنی، پلیمرهای هادی و غیره کامپوزیت تشکیل دهند و باعث بهبود خواص الکتریکی و حرارتی و مکانیکی در کامپوزیت‌های برمبنای گرافن می‌گردند [۸].

نانو کامپوزیت‌های برمبنای گرافن کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلفی از جمله: حسگرها، بیوحسگرها، الکترودهای شفاف، ابررساناها با انرژی بالا، سلول‌های خورشیدی، میکروسیستم‌ها، رساناهای قابل انعطاف و باتری‌های یونی لیتیومی و غیره دارند [۸].

## ۱-۶- ویژگی‌ها و کاربردها

گرافن در بین آلتروپ‌های مختلف کربن با توجه به ویژگی‌های الکترونیکی، مکانیکی و حرارتی فوق‌العاده خود مورد توجه خاصی قرار گرفته است. گرافن دارای مشخصات منحصر به فردی از جمله: تحریک پذیری حامل‌های بار (در دمای اتاق  $10000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )، هدایت حرارتی عالی ( $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) و  $5000$  و  $10$  برابر بیشتر از مس)، شفافیت نور بالا (تقریباً  $97.7\%$ )، مساحت سطحی بالا ( $\text{g}^{-1}$ )  $2630 \text{ m}^2$ )، مدول یانگ<sup>۱</sup> بالا (تقریباً  $1 \text{ Ta}$ )، استحکام ذاتی ( $130 \text{ GPa}$ ) است. گرافن اخیراً در زمینه نانو الکترونیک تغییر و تحول چشمگیری ایجاد کرده است و سهم برجسته آن نه تنها در نانو الکترونیک، بلکه در علوم پزشکی، نانو و رباتیک نمایان است [۹]. حضور گروه‌های عاملی در لبه و دو طرف صفحات اکسید گرافن و مشتقات آن موجب حل شدن بهتر این ماده در آب و دیگر حلال‌های آلی شده است. دارا بودن خاصیت آب دوستی اکسید گرافن باعث ایجاد پتانسیل زیادی در کاربردهایی از جمله تصویر برداری مولکولی شده است [۱۰]. همچنین اکسید گرافن به علت داشتن الکترون‌های آزاد رسانایی دارای الکتریکی بسیار خوبی هستند. این ماده در ابزارهای الکتریکی، زیستی، داروسازی به دلیل دارا بودن بودن پیوند کوالانسی با بافت‌های زنده بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]. هدایت الکتریکی گرافن مستقیماً به کیفیت گرافن بستگی دارد. به عنوان مثال هرچه کیفیت گرافن بالاتر باشد چگالی عیوب شبکه کمتر و در نتیجه رسانای آن بیشتر می‌شود. بطور کلی عیوب بعنوان مکان‌های پراکندگی عمل می‌کنند و انتقال بار از طریق محدود شدن مسیر آزاد میانگین الکترون کاهش می‌شود [۱۱].

### ۱-۶-۱- حسگر گازی اکسید گرافن کاهش یافته و کامپوزیت‌های آن

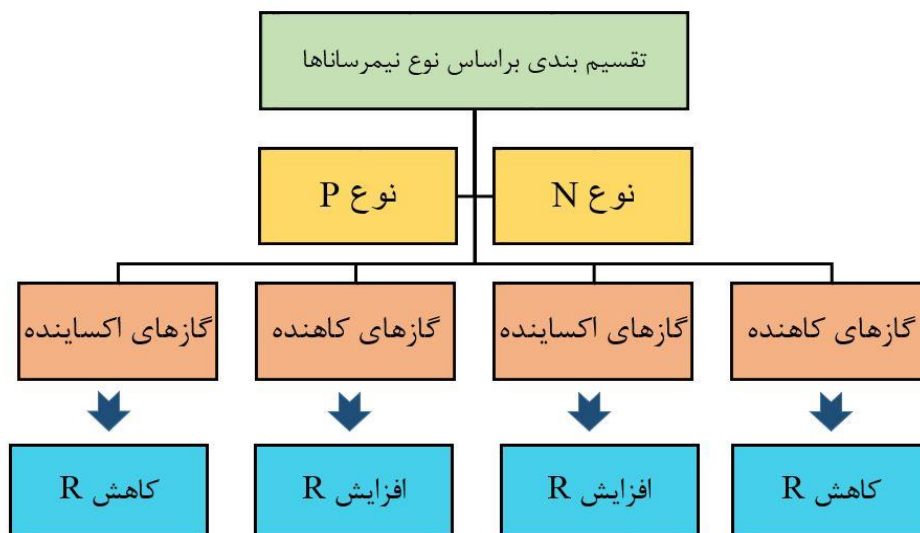
شناسایی نوع و میزان انواع گازها با دقت بالا و هزینه کم در محیط اطرافمان به ویژه گازهای آلاینده، خطرناک و زیست تخریب بسیار مورد اهمیت است. به برخی از این گازها از جمله اکسید

---

<sup>۱</sup> Young's modulus

نیترژن (NO)، دی اکسید نیترژن (NO<sub>2</sub>)، منو اکسید کربن (CO)، دی اکسید کربن (CO<sub>2</sub>)، سولفید هیدروژن (H<sub>2</sub>S)، دی اکسید سولفید (SO<sub>2</sub>)، آمونیاک (NH<sub>3</sub>)، اوزون (O<sub>3</sub>) و گازهای آلی از جمله: متان (CH<sub>4</sub>)، پروپان (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) و غیره هستند [۱۲].

نانو مواد به دلیل خواص برجسته‌ای از جمله نسبت سطح به حجم بسیار بالا، در تشخیص گازها بسیار مورد توجه هستند [۱۳]. این ویژگی‌ها بطور بالقوه می‌تواند منجر به ساخت حسگرهای نوینی با عملکرد استثنایی شود و همچنین کاهش اندازه تجهیزات و به حداقل رساندن مصرف انرژی را در پی داشته باشد [۱۳]. تقسیم حسگرها براساس نوع نیمه رساناها در شکل زیر بیان شده است:



شکل ۱-۶: تقسیم بندی حسگرها بر اساس نوع نیمه‌رساناها

مواد دو بعدی از جمله گرافن با توجه به ویژگی‌های ریخت‌شناسی سطحی به خصوص نسبت بالای سطح به حجم آن در زمینه حسگرها مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این حال نوار انرژی آن صفر یا نزدیک صفر است و این می‌تواند یک مانع برای استفاده از آن به عنوان حسگری باشد. از این رو، بسیاری از محققین گرافن آلاینش یافته را معرفی کردند.

ساده‌ترین راه این است که از اکسید گرافن (GO) استفاده شود. ورقه‌های GO به راحتی می‌توانند از اکسید گرافیت تهیه شوند. اکسید گرافیت را می‌توان از در معرض قرار دادن با اکسید کننده‌های قوی بدست آورد. با این روش ساختار لایه‌ای گرافیت حفظ می‌شود و با این حال فاصله بین سطوح گرافیت از یکدیگر افزایش می‌یابد. هنگامی که اکسید گرافیت در محلول‌های پایه پراکنده می‌شود، مواد پودری در آب لایه لایه شده و منجر به تولید تکه‌های GO تک لایه می‌شود. مسیر اصلی ساخت اکسید گرافیتی و پس از آن ورقه‌های GO، روش هامرز<sup>۱</sup> است، که به منظور به دست آوردن ورقه‌های GO با عیوب کمتر و افزایش تولید محصول آن را بهبود داده اند [۱۴].

مواد حساس هنگامی که در معرض گازهای مختلف مورد نظر قرار می‌گیرند، می‌توانند ویژگی‌های الکتریکی و نوری خود را تغییر دهند. این حسگری به صورت تغییرات در سیگنال ایجاد می‌شود. لنتس و همکاران [۶] سازوکار انتقال بار بین گرافن و گازهای مختلف را تجزیه و تحلیل کردند. آنها دریافتند که  $H_2O$  و  $NO_2$  به عنوان گیرنده و  $NH_3$ ،  $CO$  و  $NO$  به عنوان دهنده‌ی الکترون در هنگام جذب سطحی در ورقه گرافن عمل می‌کنند.

چین و همکارانش [۱۳] حسگری GO کاهش یافته را برای تشخیص گاز آمونیاک مطالعه کردند و دریافتند که حسگر پس از تشخیص  $NH_3$  به آهستگی بازیابی می‌شود. ا. ون کاتسان و همکارانش [۱۵] کامپوزیت  $RGO/MoS_2$  را تهیه و رفتار حسگری نمونه را برای گاز  $H_2$ ،  $NH_3$  و  $NO$  در دمای  $^{\circ}C$  ۶۰ بررسی کردند. کامپوزیت  $RGO/MoS_2$  پاسخ خوبی در حدود برای غلظت ۲۰۰ نسبت به گاز  $H_2$  داشت. آن‌ها بهبود حسگری در حساسیت و گزینندگی کامپوزیت در دمای عملیاتی را به علت شکل گیری ساختار یک پارچه نانو ذرات دی سولفید مولیبدن در بین منافذ لایه‌های RGO بیان کردند.

---

<sup>۱</sup> Hummers

## ۱-۷- جمع بندی

در این فصل به صورت مختصر به بررسی نحوی قرار گرفتن اتم‌های کربن در گرافیت و گرافن پرداخته شد. سپس فرآیند کامل تهیه گرافن با استفاده از اکسایش گرافیت و تهیه اکسید گرافن و در نهایت روش‌های کاهش اکسید گرافن بیان شد. همچنین ویژگی‌ها و کاربردهای اکسید گرافن کاهش-یافته از جمله کامپوزیت‌ها و حسگرها بیان شد. در فصل دوم بررسی گزارش‌های منتشر شده در زمینه‌ی تهیه اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته با دو روش حرارتی و شیمیایی پرداخته می‌شود. سپس معرفی مختصری بر حسگرها از جمله حسگر اکسید گرافن کاهش یافته و کامپوزیت‌ها ارائه می‌شود.





# فصل دوم

## مروری بر مقالات

## ۲-۱- مقدمه

در این فصل به مرور مقالات سنتز اکسید گرافن، اکسید گرافن کاهش یافته و کامپوزیت‌های آن با پلیمرها و سولفید فلزات و همچنین بررسی کاربرد حسگری گازی نمونه‌ها پرداخته می‌شود. در بخش اول سنتز اکسید گرافن با استفاده از روش هامرز و روند بهبود آن مرور می‌شود. در بخش دوم به بررسی تاثیر حرارت بر کاهش اکسید گرافن می‌پردازیم و در بخش سوم به بررسی انواع کاهش دهنده‌های شیمیایی در فرآیند کاهش پرداخته می‌شود. در بخش چهارم برخی کامپوزیت‌های گرافن با پلیمرها و اکسیدهای فلزی مرور می‌شوند و در بخش نهایی به بررسی کاربرد حسگری اکسید گرافن و کامپوزیت‌های مبتنی بر آن می‌پردازیم.

## ۲-۲- سنتز اکسید گرافن به روش هامرز

رایج‌ترین روش جهت تهیه اکسید گرافن (GO) روش هامرز بهبود یافته است. در روش هامرز (Hummers) از سدیم نیترات  $\text{NaNO}_3$ ، پتاسیم پرمنگنات  $\text{KMnO}_4$ ، اسید سولفوریک  $\text{H}_2\text{SO}_4$  جهت انجام واکنش اکسیداسیون استفاده می‌شود. در طی تحقیقات پژوهشگران متوجه شده‌اند که با حذف  $\text{NaNO}_3$ ، افزایش مقدار  $\text{KMnO}_4$  و انجام واکنش با ترکیب نسبت حجمی ۹:۱ از  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_3\text{PO}_4$  فرآیند اکسیداسیون بهبود می‌یابد و مقدار زیادتری اکسید گرافن آب دوست در مقایسه با روش Hummers تهیه می‌شود. علاوه بر این، GO تولید شده به روش هامرز بهبود یافته بیشتر اکسید شده است. از کاهش اکسید گرافن تهیه شده از هر دو روش با هیدرازین مشخص شد که هدایت الکتریکی هر دو ماده یکسان است. اصلی‌ترین مانع جهت دستیابی به گرافن تک یا چند لایه غلبه بر نیروهای واندروالسی بین لایه‌ای است. به همین دلیل در جهت لایه برداری تلاش‌های فراوانی صورت گرفته است. اختلال ساختاری در گرافیت و اکسید گرافن با افزایش فاصله بین دو لایه از  $0.335 \text{ nm}$  به  $0.625 \text{ nm}$  بیان شده است [۸]. مرسوم‌ترین منبع گرافیت مورد استفاده واکنش‌های شیمیایی از جمله اکسیداسیون، گرافیت ورقه شده موجود در معادن طبیعی است.

GO آماده شده از گرافیت ورقه شده می‌تواند به راحتی در آب پراکنده شود و در مقیاس بزرگ برای تهیه لایه‌های بزرگ گرافیتی، به عنوان یک اتصال دهنده برای محصولات کربن و یا به عنوان بخشی از کاند باتری‌های لیتیوم مورد استفاده قرار گیرد. برخلاف روش هامرز در روش هامرز بهبود یافته جدید گاز سمی تولید نمی‌شود و کنترل دما به راحتی امکان پذیر است [۱۶].

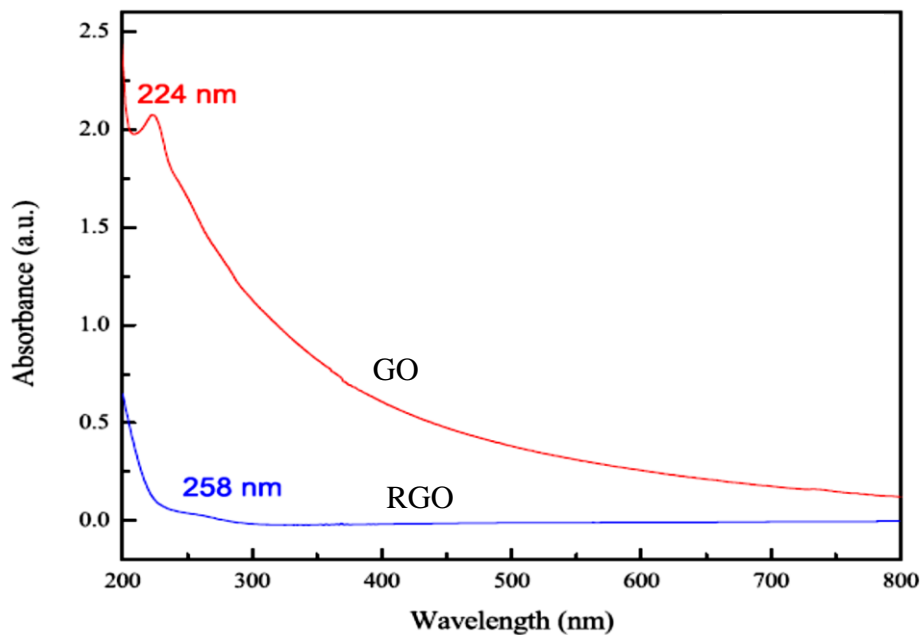
## ۳-۲- سنتز و مشخصه‌یابی اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته

ام اسلام و همکاران اکسید گرافن را با استفاده از روش هامرز بهبود یافته (بدون استفاده از سدیم نیترات ( $\text{NaNO}_3$ ) تهیه کردند [۱۷]. سپس برای از بین بردن گروه‌های اکسیژن‌دار ایجاد شده در بین ورقه‌ها با استفاده از هیدرازین منوهیدرات کاهش شیمیایی اکسید گرافن انجام شد. روش تهیه نانو ورقه‌های اکسید گرافن به این شرح گزارش شده است که ابتدا ترکیبی از اسید فسفوریک و اسید سولفوریک ( $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$ ) با نسبت حجمی مشخص (۱:۹) آماده شد. ۳ g پودر گرافیت در دمای اتاق به محلول اسیدی اضافه شد و به مدت ۱ ساعت بر روی همزن قرار گرفت. ۱۸ g پتاسیم پرمنگنات ( $\text{KMnO}_4$ ) به آرامی (به علت حرارت زیاد بودن واکنش) به آن اضافه شد در این مرحله تا حدود  $40^\circ\text{C}$  افزایش و به مدت ۱۲ ساعت انجام واکنش ادامه یافت. سپس ۳ mL از  $\text{H}_2\text{O}_2$  ۳۰ درصد به همراه ۴۰۰ قطعات یخ (جهت خنک سازی) به مدت ۳۰ دقیقه به محصول واکنش اضافه شد. در نهایت ترکیب حاصل با  $\text{HCl}$  و آب مقطر با سانتریفیوژ شستشو شد و در دمای  $70^\circ\text{C}$  در کوره خلا فرآیند خشک‌سازی صورت گرفت. در ادامه فرآیند کاهش شیمیایی و تبدیل GO به RGO به صورت زیر انجام شد [۱۷].

کاهش GO با استفاده از هیدرازین هیدرات که یک کاهش دهنده قوی و سمی است انجام گرفت. ابتدا ۲۰۰ mg نانو ورقه‌های GO در ۱۰۰ mL آب پراکنده شد و به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق بر روی التراسونیک جهت ایجاد پراکندگی بهتر قرار گرفت. سپس با اضافه کردن ۱ mL هیدرازین هیدرات

و قرار دادن در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت تحت سیستم رفلکس فرآیند کاهش انجام شد. پس از اتمام واکنش، کاهش محصول بدست آمده را با آب مقطر شستشو داده و در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  خشک شد [۱۷].

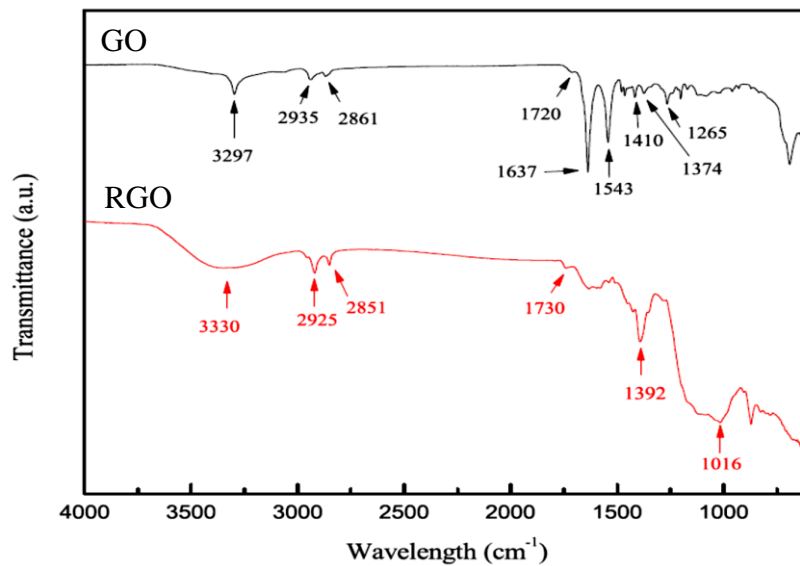
شکل ۱-۲ مربوط به طیف جذب دستگاه طیف سنجی (UV-Vis) نمونه‌های GO و RGO است. طیف جذب GO یک قله در  $224\text{ nm}$  را نشان می‌دهد که به علت گروه‌های اکسیژن دار، پس از کاهش با هیدرازین قله به  $258\text{ nm}$  انتقال یافت که این نشان دهنده‌ی موفقیت آمیز کاهش اکسیدگرافن و تهیه RGO است. در طیف RGO یک انتقال مشاهده می‌شود که احتمالاً به علت بازسازی حلقه‌های آروماتیک و ترمیم پیوندهای بین صفحات و حذف گروه‌های اکسیژن دار در طی فرآیند کاهش اکسید گرافن است [۱۷].



شکل ۱-۲ : طیف جذب اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته [۱۷]

شکل ۲-۲ آنالیز FTIR طیف نگار نمونه‌ها را نشان می‌دهد که گروه‌های اکسیژن دار نانو ورقه‌ها GO و کاهش یا عدم حضور آن‌ها در نانو ورقه‌های RGO بررسی شد. بر روی صفحات نازک GO مولکول‌های اپوکسی و هیدروکسیل و در لبه‌های ورقه‌ها گروه‌های کربوکسیل و کربونیل قرار دارند. در مقالات دیگر

از وجود گروه‌های مولکولی دیگری مانند کیتون<sup>۱</sup> و فنول<sup>۲</sup> بر روی صفحات و گروه‌های لاکتون<sup>۳</sup>، فنول، پیرون<sup>۴</sup> و کیتون در لبه صفحات گزارش شده است. قله جذب در محدودی  $3297\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کشش گروه‌های هیدروکسیل (-OH) در نانو صفحات GO که باعث ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آب و لایه‌های گرافیت می‌شود است. که نشان دهنده‌ی ماهیت آب دوستی نمونه GO است. در نمونه RGO کاهش شدید این قله بیان کننده غیر آب دوستی ماده است [۱۷].



شکل ۲-۲: طیف نگاری مادون قرمز اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته [۱۷].

شکل ۲-۳ الگوی پراش XRD نمونه‌های GO و RGO را نشان می‌دهد. قله بلورین شش گوشه‌ی از گرافیت در حدود  $26/6^\circ$  با فاصله بین صفحات  $0/34\text{ nm}$  واقع است که بعد از اکسایش این قله ناپدید شده و یک قله دیگری در زاویه  $10^\circ$  با فاصله بین ورقه‌های حدود  $0/57\text{ nm}$  در راستای صفحات (۰۰۱) دیده شد که نشان دهنده‌ی اکسایش موفقیت آمیز اکسیدگرافن و افزایش فاصله بین لایه‌ها (d) بوده

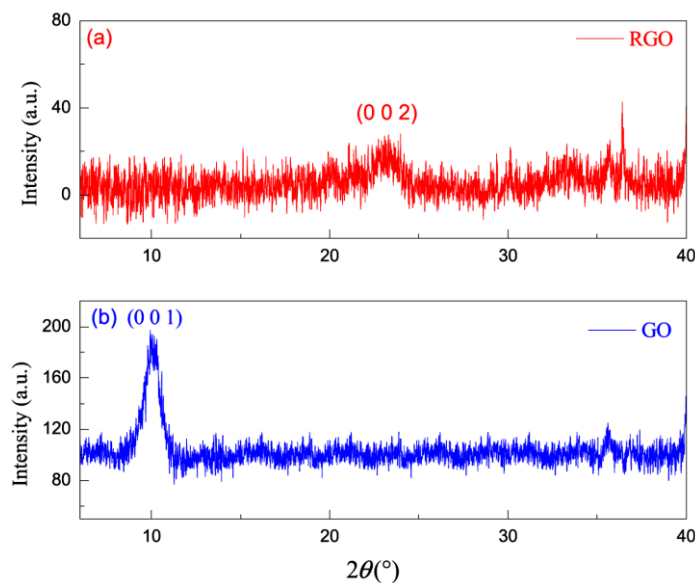
<sup>۱</sup> Keaton

<sup>۲</sup> Phenol

<sup>۳</sup> Lactone

<sup>۴</sup> Peyron

است. این افزایش به علت ایجاد گروه‌های اکسیژن دار مانند اپوکسی، کربونیل، هیدروکسیل، کربوکسیل و غیره در بین نانو صفحات و در واقع ایجاد نقص ساختاری است. بعد از فرآیند کاهش قله RGO در حد فاصله زاویه  $21/9^\circ$  تا  $24/4^\circ$  در راستای صفحه (002) با فاصله بین لایه ها در حدود  $0/40$  nm دیده شد. که اندازه بلورک‌ها از رابطه شرر در حدود  $12/8$  nm بدست آمد. بعد از کاهش بازسازی ساختاری پیوندهای کربن‌ها در صفحات گرافنی باعث ایجاد این قله شد، که پهن بودن آن مربوط به وجود نقایص است. تفاوت فاصله d بین لایه‌های گرافیتی و ورقه‌های RGO در حدود  $0/06$  nm است [۱۷].



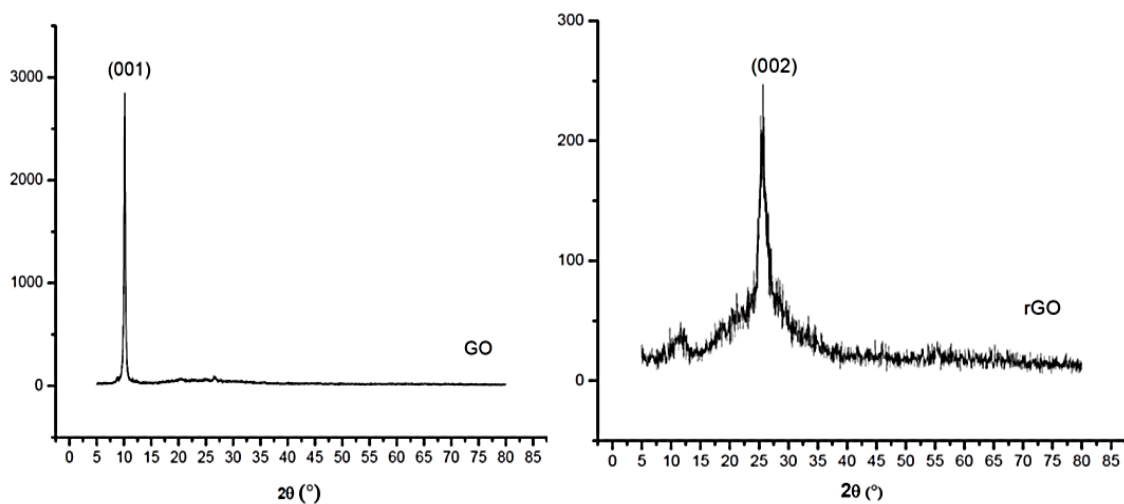
شکل ۲-۳: الگوی پراش پرتو ایکس اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته [۱۷].

## ۲-۴- کاهش حرارتی از اکسید گرافن ورقه‌ای

هاریماسلیم و همکاران [۱۸] روش سنتز شیمیایی اکسید گرافن با استفاده روش هامرز بهبود یافته و لایه برداری و در نهایت کاهش حرارتی آن را بررسی کردند. در این گزارش ۳ g پودر گرافیت و ۱۸ g پتاسیم پرمنگنات را در محلول اسیدی متشکل از اسید فسفوریک و اسید سولفوریک به نسبت حجمی (۱:۹) اضافه شد. ترکیب حاصل برای مدت ۴ تا ۵ ساعت بروی هم زن با کنترل دمای  $35^\circ\text{C}$ -

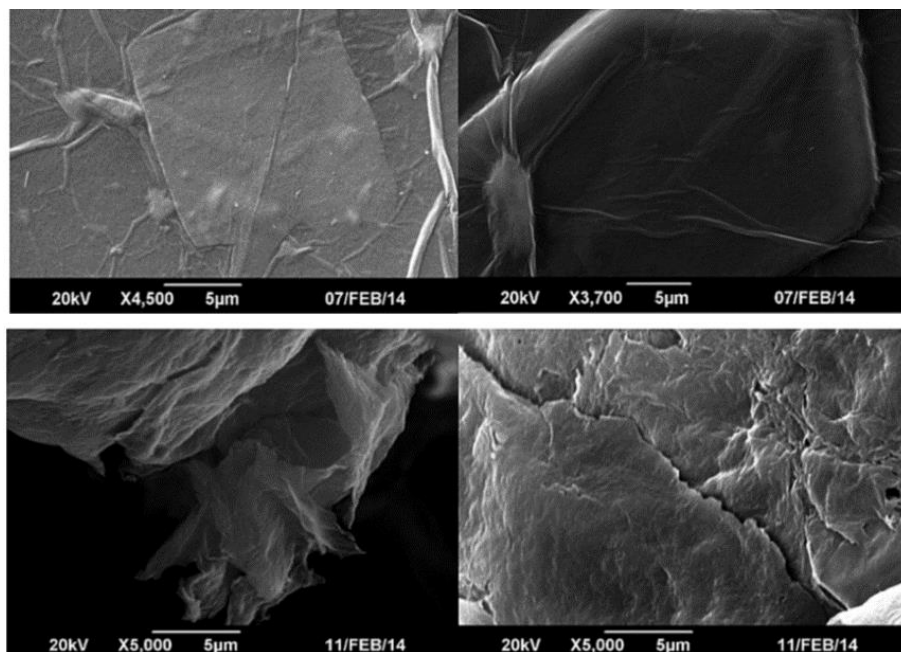
۴۰ قرار گرفت. سپس به مدت ۱۲ ساعت این واکنش تا سرد شدن ادامه یافت. با اضافه کردن ۴۰۰ ml آب مقطر یخ زده به همراه ۵ ml آب اکسیژنه ( $H_2O_2$ ) رنگ مسی محلول قبلی به رنگ زرد تبدیل شد و با 1 مولار HCl تا زمانیکه به pH مد نظر برسد شستشو داده شد. جهت لایه برداری اکسید گرافن برای مدت ۳۰ دقیقه در شرایط عادی در آب پراکنده شد و به مدت ۲۴ ساعت تحت خلا خشک گردید. کاهش حرارتی GO در دمای  $500^{\circ}C$  برای مدت ۲ ساعت انجام شد [۱۸].

آنالیز پراش پرتو x جهت تعیین ساختار بلوری و پارامترهای شبکه GO و RGO استفاده شد (شکل ۲-۴). در طی فرآیند اکسایش قله شدید در گرافیت با راستای صفحه (۰۰۲) با زاویه  $26/47^{\circ}$  و فاصله صفحات  $3/4 A^{\circ}$  به تدریج ناپدید شد و در راستای صفحه‌ی (۰۰۱) با زاویه  $11/8^{\circ}$  و فاصله صفحات  $7/5 A^{\circ}$  در اکسید گرافن تغییر یافت. پس از کاهش حرارتی اکسید گرافن و تهیه RGO ساختار بلوری با پیدایش دوباره قله در راستای (۰۰۲) در زاویه  $25/5^{\circ}$  درجه و ناپدید شدن قله (۰۰۱) در  $11/8^{\circ}$  ترمیم گردید [۱۸].



شکل ۲- ۴: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها اکسید گرافن و گرافیت [۱۸].

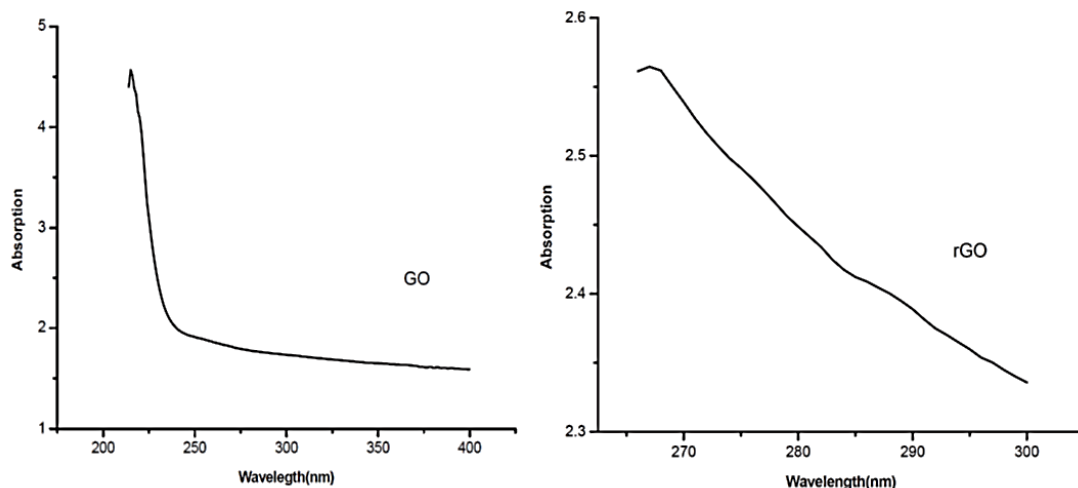
در شکل ۲-۵ تصاویر میکروسکوپی الکترونی نشان می‌دهد که صفحات گرافیت به صورت لایه‌های فشرده بر روی یکدیگر قرار گرفته‌اند که بعد از اکسایش فاصله‌ی این ورقه‌ها از یکدیگر بیشتر شد [۱۸].



شکل ۲-۵: تصاویر میکروسکوپی الکترونی نمونه‌ها [۱۸].

شکل ۲-۶ طیف جذب نمونه‌ها را نشان می‌دهد. ابتدا محلول حاوی ۱۰mg از نمونه GO و RGO به طور جداگانه در ۱۰ ml آب مقطر حل شد و سپس طیف آن‌ها ثبت شد. علت این انتقال طول موج بعد از کاهش در GO را می‌توان حذف اکسیژن‌های موجود ورقه‌های گرافن بعد از عملیات حرارتی بیان کرد. همچنین مشخص شد که نانو ورقه‌های GO آب دوست و نانو ورقه‌های RGO غیر آب دوست هستند و در آب برای مدت زمان کوتاهی پایدارند [۱۸].



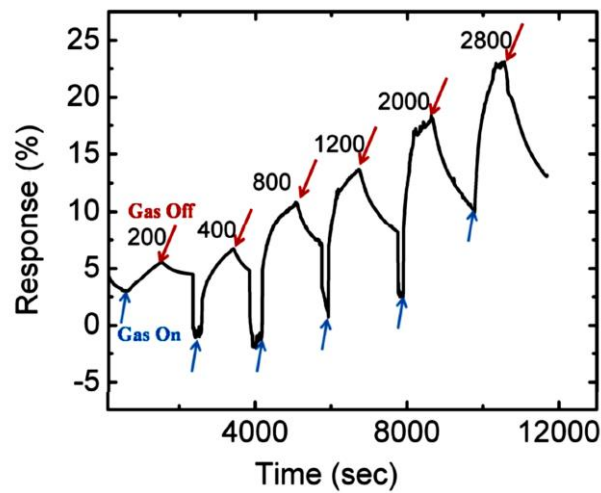


شکل ۲-۶: طیف جذب نمونه‌های GO با RGO [۱۸].

## ۲-۵- کاهش شیمیایی اکسید گرافن برای حسگری گاز آمونیاک در دمای اتاق

رامان قوش و همکاران در پژوهش خود تهیه اکسید گرافن با روش هامرز و کاهش آن توسط سدیم بروهیدرید را گزارش کردند [۱۹]. سپس نمونه را برای آشکارسازی گاز آمونیاک در دمای اتاق مورد آزمایش قرار دادند. قطعه حسگر بروی زیرلایه سرامیکی تهیه و با استفاده از پلاتین اکتروگذاری شد. اثر مدت زمان کاهش شیمیایی بر عملکرد حسگری بررسی شد. آزمایش حسگری در دمای اتاق و برای آمونیاک انجام شد. جهت آزمایش نمونه حسگری به مدت ۱۵ دقیقه در معرض گاز هدف آمونیاک قرار گرفت. در هر مرحله جهت بازیابی نمونه به مدت ۲۰ دقیقه در معرض گاز بی‌اثر  $N_2$  قرار داده شد. در اینجا برای شش غلظت مختلف از گاز آمونیاک از ۲۰۰ تا ۲۸۰۰ ppm تغییرات مقاومت بررسی شد.

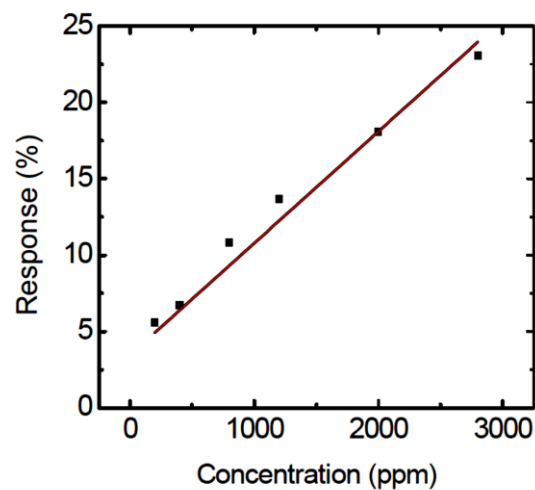
در شکل ۲-۷ نتایج حسگری گازی نمونه گزارش شده است که با افزایش غلظت گاز پاسخ حسگری افزایش یافته است. نمونه‌ی حسگر برای غلظت ۲۰۰ ppm پاسخ ۵۵٪ و ۲۸۰۰ ppm پاسخ ۲۳٪ برای گاز آمونیاک گزارش شد [۱۹].



شکل ۲-۷: حسگری گازی نمونه اکسید گرافن کاهش یافته برای

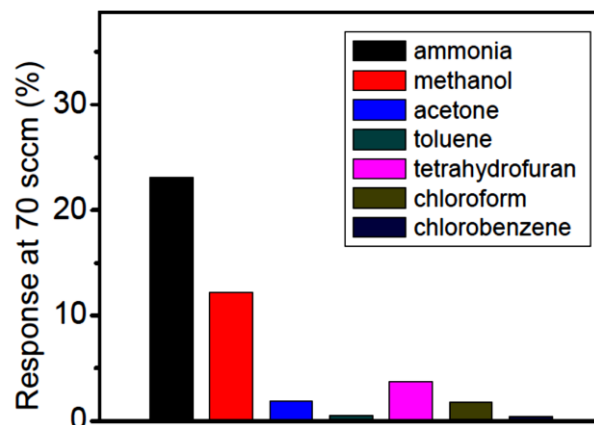
غلظت‌های مختلف گاز هدف آمونیاک [۱۹]

در شکل ۲-۸ پاسخ قطعه حسگری در غلظت‌های مختلف گاز نشان داده شده است. این تغییرات با افزایش غلظت به صورت خطی افزایش یافته است. در این نمونه کاهش حرارتی در ۹۰ دقیقه انجام شد [۱۹].



شکل ۲-۸: تغییرات حساسیت متناسب افزایش [۱۹]

در شکل ۲-۹ مقایسه پاسخ‌های ترکیبات آلی مختلف برای نمونه‌ی حسگری نشان داده شده است. اندازه‌ی گزینندگی فیلم RGO با تغییر مقدار مقاومت لایه حسگر در حضور چندین ترکیب آلی فرار (VOCS) مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه در معرض ۷۰ sccm از تتراهیدرافوران (THF) استون، کلروفرم، کلروبنزن، تولوین و متانول در دمای اتاق قرار داده شد. حسگر گزینندگی خوبی نسبت به گاز آمونیاک نشان داد [۱۹].



شکل ۲-۹: مقایسه پاسخ‌های ترکیبات آلی مختلف برای نمونه‌ی حسگری [۱۹]

## ۲-۶- روش دو مرحله‌ای هیدروترمال جهت تهیه نانو کامپوزیت

شان لی و همکارانش ۴۰ mg اکسید گرافن را در ۴۰ ml آب مقطر به مدت ۱ ساعت در التراسونیک جهت تهیه سوسپانسیون، حل شد. ۰/۲۱۱ g آمونیوم هپتامولیدات تتراهیدرات و ۰/۱۸۲ g تیوره در ۲۰ ml آب مقطر اضافه شد و به آرامی در محلول GO اضافه گردید. محلول ۳۰ دقیقه بر روی التراسونیک و سپس در یک راکتور فشار بالا در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد. بعد از شستشوی محلول، به مدت ۱۰ ساعت در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  خشک شد. در این مرحله کامپوزیت  $\text{MoS}_2$  / RGO تهیه شد.

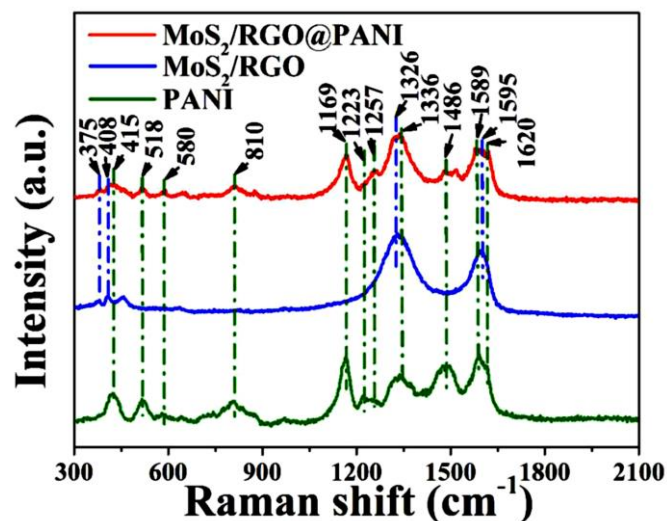
جهت تهیه کامپوزیت (MoS<sub>2</sub> / RGO @ PANI)، ابتدا ۱۲۵ mg از MoS<sub>2</sub> / RGO در ۴۰ ml آب دیونیز حل شد. محلول برای مدت ۳۰ دقیقه در التراسونیک جهت تهیه سوسپانسیون قرار گرفت. ۱/۴۲ ml آنیلین و ۳/۸۶ ml اسید هیدروکسید در ۱۷ ml آب دیونیز شده برای مدت ۳۰ دقیقه اضافه شد [۲۰]. محلول حاصل به آرامی به صورت قطره‌ای به سوسپانسیون MoS<sub>2</sub> / RGO اضافه شد به مدت ۱ ساعت جهت پراکنده شدن آنیلین در بین نانو ذرات MoS<sub>2</sub> / RGO بر روی التراسونیک قرار گرفت. پس ۱۳ ml از ۱٪ APS، مولار به سرعت اضافه شد و برای مدت ۴ ساعت به صورت مداوم هم زده شد. پس از اتمام واکنش محصول MoS<sub>2</sub> / RGO @ PANI به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. (شکل ۲-۱۰). [۲۰].



شکل ۲-۱۰: طرحواره‌ای از سنتز کامپوزیت MoS<sub>2</sub> / RGO @ PANI [۲۰].

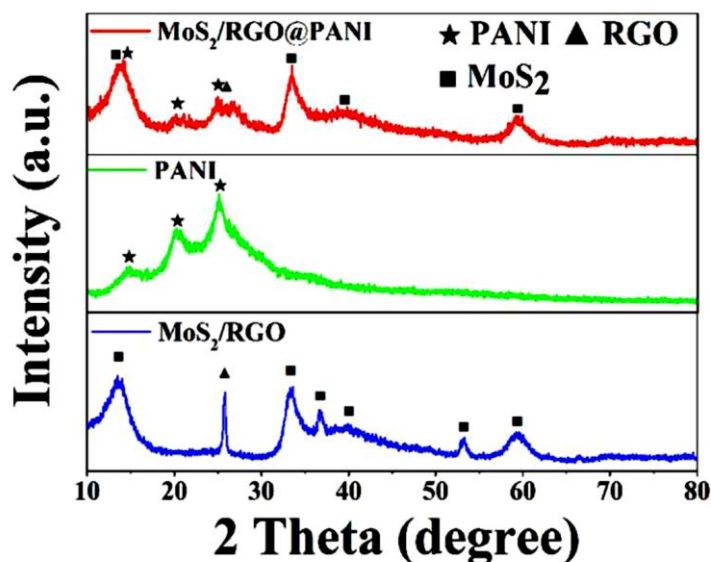
در شکل ۲-۱۱ قله‌های رامان در MoS<sub>2</sub> / RGO در ۳۷۵ و ۴۰۸ cm<sup>-1</sup> مشخص شد که مربوط به حالت E<sub>2g</sub> و A<sub>1g</sub> از MoS<sub>2</sub> است. دو قله دیگر در ۱۳۲۶ و ۱۵۹۵ cm<sup>-1</sup> مربوط به گروه D و گروه G از RGO است.

بعد از ترکیب PANI قله‌های جدید در ۵۱۸، ۴۱۵، ۵۸۰، و ۸۱۰ cm<sup>-1</sup> و غیره که نشان دهنده‌ی حضور نانو سیم‌های PANI در بین لایه‌های کامپوزیت MoS<sub>2</sub> / RGO است شکل گرفت [۲۰].



شکل ۲-۱۱: طیف رامان MoS<sub>2</sub>/RGO@PANI و MoS<sub>2</sub>/RGO, PANI [۲۰].

در شکل ۲-۱۲ الگوی پراش XRD برای نمونه‌های MoS<sub>2</sub>/RGO@PANI و MoS<sub>2</sub>/RGO, PANI نشان داده شده است. قله‌های پراش برای نمونه MoS<sub>2</sub>/RGO در زاویه‌های ۱۴/۱، ۳۳/۱، ۳۶/۷، ۳۹/۶، ۵۳/۱ و ۵۸/۹° به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۲)، (۱۰۰)، (۱۰۲)، (۱۰۳)، (۱۰۶) و (۱۱۰) می‌باشد.



شکل ۲-۱۲: الگوی پراش پرتو ایکس پلی آنیلین و نانو کامپوزیت

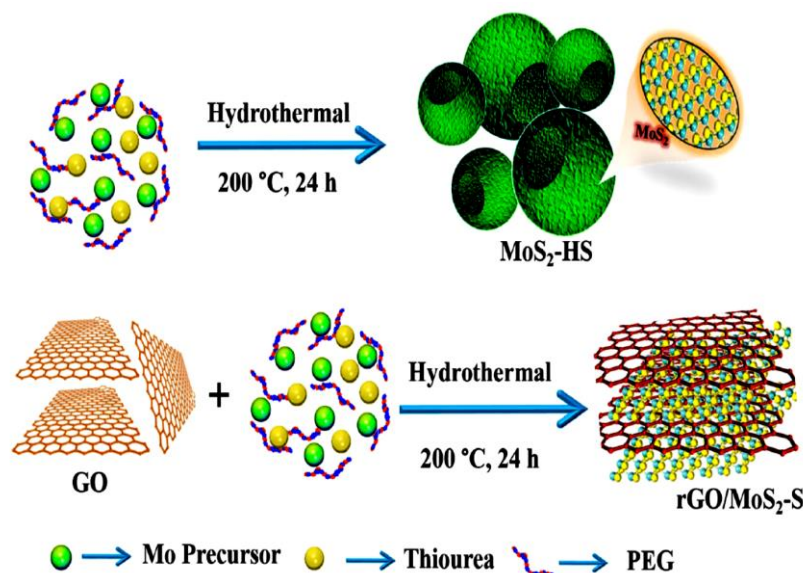
قله موجود در راستای صفحه‌ی (۰۰۲) مربوط به زاویه ۲۶/۵° در RGO است. قله‌های پراکندگی از PANI در زاویه ۱۴/۴، ۲۰/۳ و ۲۵/۳° مربوط به راستای صفحات (۰۱۱)، (۰۲۰) و (۲۰۰) می‌باشد

قله‌های PANI، MoS<sub>2</sub> / RGO @ PANI و MoS<sub>2</sub> / RGO به وضوح در الگوی کامپوزیت @ PANI

MoS<sub>2</sub> / RGO شکل گرفته اند [۲۰]

## ۲-۷ سنتز لایه‌های فعال دو بعدی از هیبرید MoS<sub>2</sub> – RGO

سواگاتیکا کاملی و همکاران سنتز گروه‌های تو خالی دی سولفید (MoS<sub>2</sub>) و اکسید گرافن کاهش یافته و کامپوزیت (MoS<sub>2</sub> – RGO) را گزارش کردند و ویژگی‌های آن‌ها را مورد بررسی قرار دادند [۲۱]. اکسید گرافن را با استفاده از روش هامرز بهبود یافته سنتز کردند و برای کاهش آن ۱۰ mg اکسید گرافن را در ۳۰ ml آب دیونیز شده حل کردند و به مدت ۳۰ دقیقه داخل التراسونیک قرار دادند. سپس محلول را در داخل راکتور با دمای ۲۰۰°C به مدت ۲۵ ساعت جهت انجام فرآیند کاهش قرار دادند. برای سنتز MoS<sub>2</sub> از فرآیند هیدرترمال یک مرحله‌ی استفاده گردید. به این صورت که ۰/۶ g آمونیوم هپتا مولیبدن و ۰/۷۵ g تیوره و ۰/۷ (PEG) در ۳۰ ml آب دیونیز اضافه شد و برای مدت ۴۵ دقیقه در التراسونیک قرار داده شد.

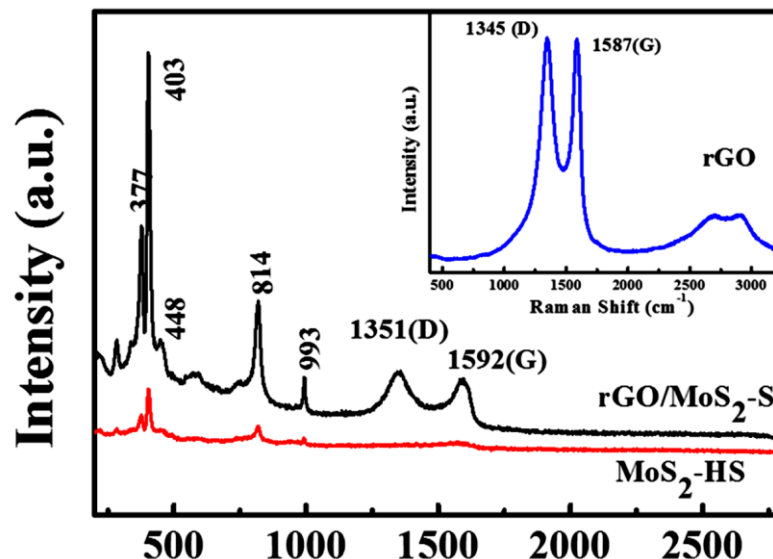


شکل ۲-۱۳: الگوی از سنتز نانو کامپوزیت MoS<sub>2</sub> – RGO [۲۱].

سپس محلول حاصل را در اتوکلاو برای مدت ۲۴ ساعت تحت  $200^{\circ}\text{C}$  درجه قرار دادند. محصول را با آب و اتانول شستشو و برای ۱۲ ساعت تحت دمای  $80^{\circ}\text{C}$  خشک نمودند. سنتز کامپوزیت  $\text{MoS}_2$  - RGO را نیز مشابه سنتز  $\text{MoS}_2$  انجام دادند [۲۱].

در شکل ۲-۱۴ الگوی رامان نمونه‌ها آورده شده است. قله‌های نمایان شده در  $377$ ،  $403$ ،  $448$ ،  $814$  و  $993\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{MoS}_2$  است. همچنین حضور قله‌های  $1351$  و  $1592\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حالت کششی اکسیژن در  $\text{MoO}_3$  است که ممکن است به علت اکسیدشدن  $\text{MoS}_2$  بعد از قرار گرفتن در معرض هوا باشد.

در مورد کامپوزیت  $\text{MoS}_2$  - RGO قله‌های مشخص در RGO و  $\text{MoS}_2$  آشکار شدند. در نمونه‌ی کامپوزیت قله‌های G و D در  $1351$  و  $1592\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد که نسبت شدت این دو قله به یکدیگر حدود  $1/0.5$  است. همچنین در طیف رامان RGO قله G در  $1345\text{ cm}^{-1}$  و قله D در  $1587\text{ cm}^{-1}$  و نسبت شدت  $1/0$  از یکدیگر قرار دارند [۲۱].

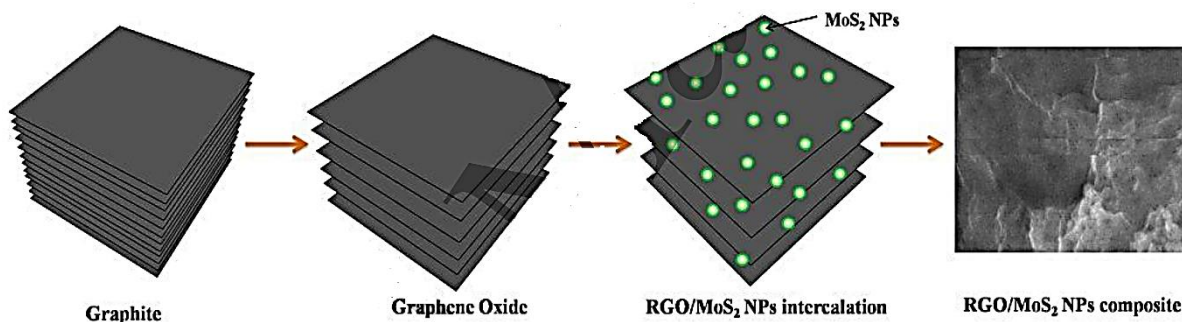


شکل ۲-۱۴: الگوی طیف رامان کامپوزیت  $\text{MoS}_2$  - RGO [۲۱].

## ۲-۸ - سنتز نانو کامپوزیت های MoS<sub>2</sub> - RGO برای حسگری هیدروژن

ون کاتسان و همکاران [۱۵] حسگری گاز هیدروژن را با استفاده از لایه نازک کامپوزیت MoS<sub>2</sub> - RGO - مورد بررسی قرار دادند. سنتز اکسید گرافن با استفاده از روش هامرز بهبود یافته انجام شد. برای تهیه نانو ذرات MoS<sub>2</sub> ، ۰/۳ g آمونیوم هپتا مولیبدات تترا هیدرات در ۱۰۰ ml آب برای مدت ۳۰ دقیقه پراکنده و در طول فرآیند حل شدن ۲ ml اسید هیدروکلریک HCl اضافه می شود. تغییر رنگ محلول از قرمز به سیاه نشان دهنده ی تشکیل نانو ذرات MoS<sub>2</sub> است در نهایت محلول در دمای ۶۰°C برای مدت ۱۲ ساعت خشک سازی می شود. در شکل ۲-۱۵ الگویی از شکل گیری فرآیند MoS<sub>2</sub> - RGO نشان داده است. برای تهیه لایه حساس ۱ mg نانو ذرات MoS<sub>2</sub> به ۰/۵ ml از محلول آبی GO اضافه و به مدت ۱ ساعت بروی التراسونیک پراکنده می شود. در نهایت ۳ ml از این محلول بروی الکتروود قرار گرفته و در دمای ۴۰۰°C باز پخت شد [۱۵].

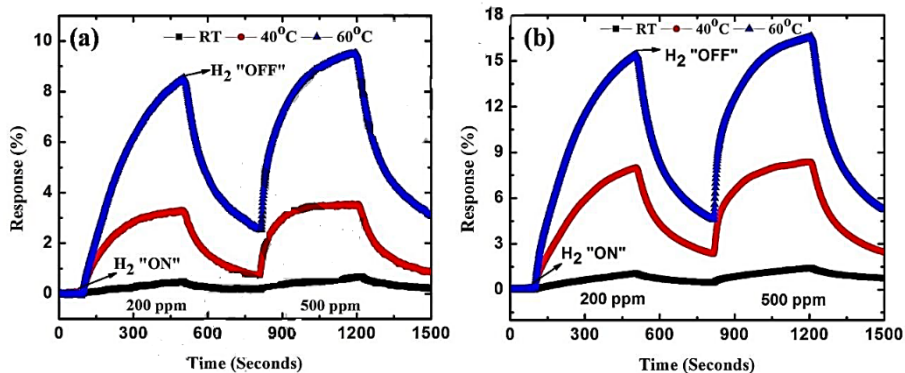
کامپوزیت MoS<sub>2</sub> - RGO پاسخ بسیار خوبی در حدود ۱۵٪ برای ۲۰۰ ppm گاز هدف H<sub>2</sub> در دمای ۶۰°C از خود نشان داد. علاوه بر این کامپوزیت MoS<sub>2</sub> - RGO انتخاب پذیری عالی نسبت به H<sub>2</sub> در مقایسه با NH<sub>3</sub> و NO نشان داد. مطابق نتایج حاصل از این پژوهش پاسخ MoS<sub>2</sub> - RGO برای گاز H<sub>2</sub> نسبت به NH<sub>3</sub> حدود ۲/۹ و نسبت به NO حدود ۳/۵ برابر است. علت گزینندگی و حساسیت بهبود یافته حسگری MoS<sub>2</sub> - RGO مربوط به ساختار یکپارچه نانو ذرات در MoS<sub>2</sub> در بین نانو کانال ها و نانو منافذ لایه های RGO است [۱۵].



شکل ۲-۱۵: الگویی از سنتز اکسید گرافن با استفاده از روش هامرز بهبود یافته و تهیه نانو کامپوزیت [۱۵].



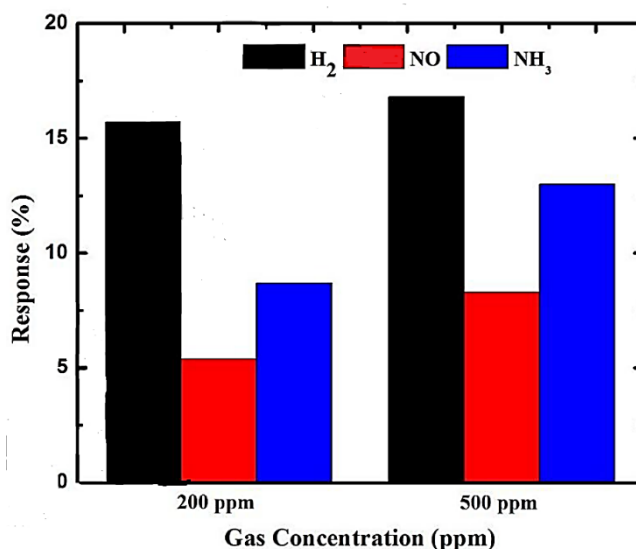
ویژگی حسگری گازی  $\text{MoS}_2 - \text{RGO}$  با قرار گرفتن در معرض غلظت‌های مختلف گازهای هدف در دمای اتاق تا  $60^\circ\text{C}$  با بررسی تغییرات مقاومت مورد مطالعه قرار گرفت. گاز هدف به مدت  $400\text{s}$  در محفظه تزریق شد و به مدت  $300\text{s}$  ثانیه خارج شد. کل دوره‌ای حسگری  $700\text{s}$  برای هر غلظت در نظر گرفته شد. در شکل ۲-۱۶ حسگری نمونه‌ها برای دو غلظت در دماهای مختلف نشان داده شده است. حسگر  $\text{MoS}_2 - \text{RGO}$  در مقایسه با نمونه‌ها دیگر پاسخ و بازیابی بهتری از خود نشان داد [۱۵].



شکل ۲-۱۶: حسگری نمونه‌ها را برای دو غلظت در دماهای مختلف [۱۵].

در شکل ۲-۱۷ پاسخ کامپوزیت مبتنی بر نانوذرات  $\text{RGO} / \text{MoS}_2$  در دمای  $60^\circ\text{C}$  برای  $200\text{ ppm}$

و  $500\text{ ppm}$  برای گازهای  $\text{H}_2$ ،  $\text{NO}$  و  $\text{NH}_3$  نشان داده شده است [۱۵].



شکل ۲-۱۷: پاسخ حساسیت کامپوزیت مبتنی بر نانوذرات  $\text{RGO} / \text{MoS}_2$  در دمای  $60^\circ\text{C}$  برای  $200\text{ ppm}$  و  $500\text{ ppm}$  برای گازهای  $\text{H}_2$ ،  $\text{NO}$  و  $\text{NH}_3$  [۱۵].

## ۲-۹- جمع بندی

در این فصل به بررسی و مطالعه روش‌های سنتز اکسید گرافن با استفاده از روش هامرز بهبود یافته و کاهش آن با استفاده از روش‌های شیمیایی و حرارتی پرداخته شد و در ادامه به بررسی تهیه کامپوزیت‌ها بر مبنای اکسید گرافن کاهش یافته مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت به مطالعه کاربردهای کامپوزیت‌ها در زمینه حسگری اشاره شد.

فصل سوم

روش‌های سنتز و مشخصه‌یابی

### ۳-۱- مقدمه

در سال‌های اخیر نانوساختار به دلیل کاربردهای فراوان در زمینه‌های مختلف نظیر الکترونیک، اپتیک، کاتالیزوری و غیره توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. اندازه، ساختار و برهمکنش‌های بین اتمی و مولکولی تعیین‌کننده خواص منحصر به فرد این مواد است. بنابراین، درک بهتر و بررسی ساختارها و مشخصه‌یابی آنها اجتناب‌ناپذیر است. مشخصه‌یابی مواد نانومتری عبارت است از تعیین مشخصات متنوع نانو ساختارها اعم از اندازه ذرات، شکل ذرات، توزیع، و بررسی خواص نوری، مکانیکی، مغناطیسی، سطحی و شیمیایی و غیره می‌باشد. برای تعیین هر یک از خصوصیات ذکر شده از ابزار و روش‌ها استفاده می‌شود که اطلاعات دقیق و مفیدی از ساختار، اندازه و خواص مواد به دست آید. در این بخش به معرفی بعضی از روش‌های رشد و مشخصه‌یابی نانو ساختارهای بکار رفته در این پایان نامه مانند روش آب-گرمایی، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۱</sup> (FESEM)، پراش پرتو ایکس<sup>۲</sup> (XRD)، طیف نگار نوری<sup>۳</sup> (UV-Vis)، طیف نگار رامان<sup>۴</sup> (Raman)، طیف نگار تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>۵</sup> (FT-IR) و حسگر گازی پراخته می‌شود.

### ۳-۲- روش آب-گرمایی

در بین روش‌های از پایین به بالا روش آب-گرمایی<sup>۶</sup> به علت سادگی و مقرون به صرفه بودن به عنوان یکی از پرکاربردترین روش‌ها برای تهیه نانو ساختارها مورد توجه قرار گرفته است. به طور کلی، در این روش ابتدا واکنش دهنده‌ها در حلال مناسب حل می‌شوند. در صورت نیاز برای حل شدن یا توزیع بهتر پیش ماده‌ها در محلول، از امواج اولتراسونیک استفاده می‌شود. سپس محلول مواد اولیه درون

---

<sup>۱</sup> Scanning Electron Microscope

<sup>۲</sup> X-Ray Diffraction

<sup>۳</sup> Ultraviolet-visible spectroscopy

<sup>۴</sup> Raman Spectroscopy

<sup>۵</sup> Fourier-transform infrared spectroscopy

<sup>۶</sup> Hydrothermal

اتوکلاو ریخته و تا دمای مناسب حرارت‌دهی می‌شود. در اثر این حرارت‌دهی فشار درون اتوکلاو بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیش ماده‌ها فراهم می‌شود. پس از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش شیمیایی درون اتوکلاو، حرارت‌دهی متوقف و محصول نهایی در صورت نیاز برای خشک‌سازی تحت حرارت قرار می‌گیرد. مزایای روش آب-گرمایی بازدهی بالا، کنترل‌پذیری مطلوب، آسان بودن روش، تولید محصول با توزیع اندازه یکنواخت، مصرف انرژی کمتر، آسیب‌رسانی کمتر به محیط زیست است. فناوری هیدروترمال روش قدرتمندی در تولید نانومواد به حساب می‌آید. در این تحقیق از این روش آب-گرمایی به منظور سنتز نانو کامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته با سولفید مولیبدن استفاده شد [۲۱].

### ۳-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FESEM)

امروزه روش‌های مختلفی جهت شناسایی و آنالیز مواد وجود دارد که یکی از پرکاربردترین آن‌ها روش‌های میکروسکوپی است. از معروف‌ترین و پرکاربردترین میکروسکوپ‌های الکترونی می‌توان به میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان اشاره کرد. این میکروسکوپ بر مبنای برهم کنش پرتوی الکترونی با ماده است. در این روش نمونه با پرتوهای الکترونی روبش شده و این باعث جدا شدن الکترون‌ها و فوتون‌هایی به سمت آشکار ساز می‌شود و در این قسمت به سیگنال تبدیل می‌شود و توسط آشکار ساز دریافت و در نهایت به تصویر و یا دیگر اطلاعات مورد نیاز تبدیل می‌شود [۲۲].

جهت تجزیه و تحلیل ساختاری و خصوصیات شیمیایی نمونه‌ها از طیف نگار پرتو ایکس<sup>۱</sup> (EDAX) استفاده می‌شود. این روش بطور کلی بر این اساس می‌باشد که هر عنصر دارای ساختار اتمی منحصر به فرد خود است که مجموعه قله‌های منحصر به فرد را در طیف پرتو ایکس آن می‌سازد. برای برانگیختن پرتو ایکس مشخصه از نمونه، یک دسته پرتو پر انرژی الکترون به نمونه متمرکز می‌شود. پرتو اعمال

---

<sup>۱</sup> Energy Dispersive Spectroscopy

شده احتمال دارد یک الکترون در تراز درونی را تحریک کند و آن را از تراز خارج کند، و باعث ایجاد جای خالی شود. سپس یک الکترون با انرژی بالاتر از ترازهای بیرونی، جای خالی را پر می‌کند. تعداد و انرژی پرتو ایکس گسیل شده از نمونه را به کمک یک طیف نگار پراش انرژی اندازه‌گیری می‌کنند. از آن جا که انرژی پرتو ایکس بیان کننده اختلاف انرژی بین دو لایه و همچنین ساختار اتمی عنصری است که از آن گسیل شده است، امکان اندازه‌گیری ترکیب عناصر نمونه ایجاد می‌شود [۲۳]. شکل ۳-۱- نمایی از میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدان مورد استفاده در این پایان نامه را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱: میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل اثر میدان مدل

FESEM; Hitachi S-416 مورد استفاده شده در این پایان نامه

### ۳-۴- پراش پرتو X

در صورتی الکترون‌های وابسته به اتم‌های یک بلور توسط پرتو ایکس به نوسانات متناوب تحریک شوند، تعداد زیادی منابع نوری با فرکانس یکسان با پرتو فرودی شده، ایجاد می‌کند. موج‌های پراکنده شده با یکدیگر تداخل نموده و در صورتی که فاز بین دو پرتو متوالی مضرب درستی از  $2\pi$  یا اختلاف

راه آنها مضرب درستی از طول موج باشد (رابطه ۱-۲)، بیشینه‌ی شدت حاصل می‌شود. بدین ترتیب نقاط تاریک و روشن حاصل می‌شود. نقاط روشن دارای شدت‌های مختلف می‌باشد که مقدار آن به عامل پراکندگی اتم‌ها یعنی به تعداد و توزیع الکترونی در اتم‌ها و به عامل ساختار که مربوط به پیکربندی یاخته اولیه است بستگی دارد [۲۴]. شکل ۲-۳ نقش پراش پرتو X از سطح یک بلور را نشان می‌دهد. نمونه‌ها در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با طول موج  $1/54\text{\AA}$  به سطح نمونه فرود می‌آید. از آنجا که نگهدارنده نمونه قابل چرخش است تابش فرودی می‌تواند با زوایای مختلف سطح را جاروب کند. به کمک الگوی پراش بدست آمده می‌توان پارامترهای مهمی از نانوساختارها نظیر نوع ساختار بلوری با توجه به موقعیت قله‌ها و مقایسه آن با کارت‌های استاندارد ( $JCPDS^1$ ) و راستای رشد ترجیحی را یافت.

شکل ۳-۳ نمونه‌ای از دستگاه پراش پرتو ایکس به کار گرفته شده در این پایان نامه را نشان می‌دهد. همچنین به کمک این داده‌ها می‌توان اندازه بلورکها، چگالی دررفتگی‌ها، کرنش‌ها، فاصله بین صفحات بلوری و ثابت‌های شبکه‌ای ماده مورد نظر را به شرح زیر محاسبه کرد.

به منظور تعیین ثابت‌های شبکه‌ای یک بلور (بسبلور) لازم است از فاصله بین صفحات بلوری (d) اطلاع داشته باشیم. برای این مقصود می‌توان از قانون براگ به صورت [۲۵]:

$$2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (1-2)$$

استفاده کرد. در این رابطه  $d_{hkl}$  فاصله بین صفحات مجاور در راستای  $hkl$ ،  $\theta_{hkl}$  زاویه پراش،  $n$  مرتبه پراش و  $\lambda$  طول موج پرتو  $x$  است. اکنون با معلوم شدن  $d$  و با استفاده از رابطه زیر که برای ساختارهای شش گوشه [۲۶]:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \left[ \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{4}{3} \frac{l^2}{c^2} \quad (2-2)$$

<sup>1</sup>Joint Committee of Powder Diffraction Society

و همچنین ساختار مکعبی

$$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3-2)$$

می توان  $a$  و  $c$  ثابتهای شبکه ای ماده مورد نظر را یافت.

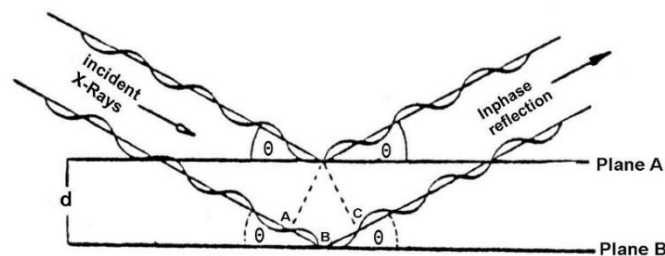
علاوه بر ثابتهای شبکه ای می توان به کمک فرمول ویلیامسون - هال [۲۷].

$$\beta \cos \theta = \left(\frac{0.9\lambda}{D}\right) + 2A\varepsilon \sin \theta \quad (4-2)$$

ابعاد بلورکها را به ازای هر قله پراش را پیدا کرد. در این فرمول  $\lambda$  طول موج اشعه  $x$  تابیده شده (nm)،  $\theta$  زاویه براک موقعیت زاویه ای قله پراش (برحسب درجه)،  $A$  عدد ثابت (معمولا ۱) و  $\beta$  پهناي قله در نیمه بیشینه آن ( $FWHM^1$ ) و بر حسب رادیان قله پراش است. با استفاده از شیب خطی نمودار  $\sin \theta$  و  $\beta \cos \theta$  میزان کرنش ( $\varepsilon$ ) لایه و چگالی دررفتگی لایهها ( $\delta$ ) به ترتیب با رابطه های زیر محاسبه می شوند [۲۷].  $D$  در این روابط اندازه بلورک است.

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (5-2)$$

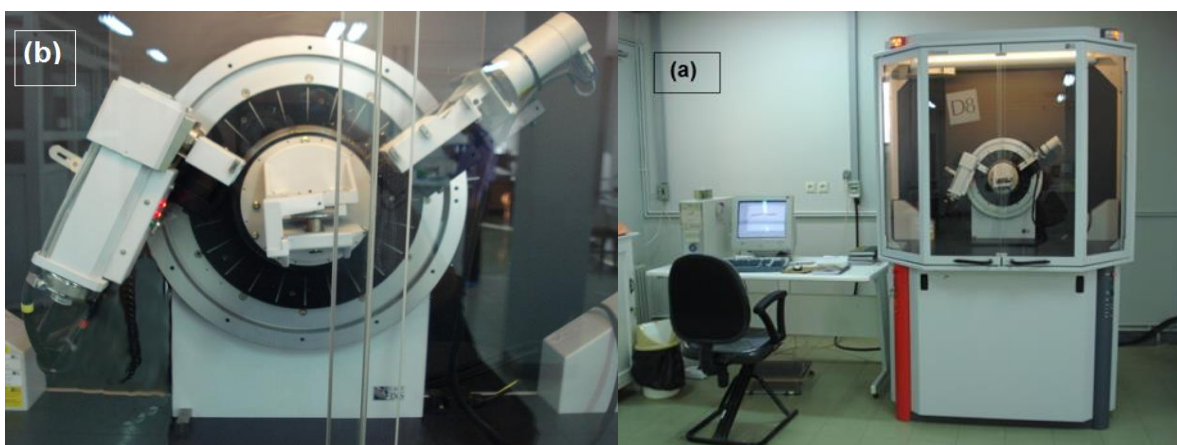
$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (6-2)$$



شکل ۳-۲: پراش پرتو X از سطح یک بلور

<sup>1</sup> Full Width of Half Maximum





شکل ۳-۳ : دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس دانشگاه دامغان مدل-Bruker D8

Avance ((Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda=0.15406$ )) مورد استفاده در این پایان نامه

در این پایان نامه از دستگاه مدل Bruker D8-Avance ((Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda=0.15406$ )) استفاده شده است.

شکل ۳-۳ تصویر دستگاه را نشان می‌دهد.

### ۳-۵- طیف نگار نوری UV-Vis

طیف نگار مرئی-فرابنفش یکی از روش‌های مورد استفاده در علوم تجربی برای دریافت اطلاعات علمی و عملی، با استفاده از برهم‌کنش نور و ماده می‌باشد. در طیف سنجی باریکه‌ای از نور به ماده‌ی مورد نظر تابانده شده و با بررسی نور بازتابشی یا جذبی یا نشری به دریافت اطلاعات پرداخته می‌شود. یکی از کاربردهای استفاده از طیف نگار برای بررسی خواص اپتیکی و اندازه نانو ذرات است. خروجی طیف سنج نموداری از شدت نور جذبی بر حسب طول موج است، در مورد نانو ذراتی که دارای یک قله جذبی در ناحیه‌ی مرئی می‌باشند، اگر قله جذبی اپتیکی به سمت طول موج‌های بلندتر و فرکانس‌های کمتر باشد، یعنی ذرات اندازه‌ی بزرگتری دارند که در اصطلاح "انتقال به قرمز" می‌باشد و اگر به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر باشد که برای لبه‌ی جذب انتقالی به سمت انرژی‌های بالاتر وجود دارد، این

وضعیت "انتقال به آبی" نام دارد، یعنی ذرات اندازه‌ی کوچکتری دارند. طبق تعریف عبور  $T$  کسری از تابش فرودی است که توسط محلول عبور داده می‌شود. عبور اغلب به صورت درصد گزارش می‌شود. جذب (A) طبق معادله‌ی زیر تعریف می‌شود.

$$A = -\log_{10} T$$

(۷-۳)



شکل ۳-۴: دستگاه مدل Shimadzu uv- vis.1800 استفاده شده در این پایان

به کمک طیف عبور و جذب اپتیکی و روابط فیزیکی وابسته، می‌توان به برخی از خصوصیات ماده از جمله ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب، گاف نواری، دنباله نواری و همچنین ضخامت نمونه پی برد. تصویر دستگاه مدل Shimadzu uv- vis.1800 که در این پایان نامه مورد استفاده قرار گرفته، در شکل ۳-۴ آورده شده است.

### ۷-۳- طیف سنجی تبدیل فوریه‌ی فرسرخ

طیف سنجی تبدیل فوریه‌ی فرسرخ یکی از پرکاربردترین روش‌ها در شناسایی کیفی مولکول‌های

---

<sup>۱</sup>Transmission

مختلف، تعیین ساختار مولکولی گونه‌های مختلف (مخصوصاً گونه‌های آلی) و شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار یک گونه می‌باشد. دستگاه‌های تبدیل فوریه (FT-IR) قادرند کل محدوده‌ی طیفی را با استفاده از سیستم تداخل سنج به طور همزمان به نمونه تابانده و سپس آن را تجزیه و تحلیل نمایند. طیف سنجی فروسرخ بر اساس جذب تابش و بررسی قله‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی، شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود، زیرا طیف‌های این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی قله‌های بیشینه و کمینه دارند که می‌توانند برای اهداف مقایسه‌ای به کار گرفته شوند. در مولکول‌ها دو نوع ارتعاش وجود دارد که اصطلاحاً ارتعاش‌های کششی<sup>۱</sup> و خمشی نامیده می‌شوند.

ارتعاش کششی به دو صورت متقارن<sup>۲</sup> و نامتقارن<sup>۳</sup> تقسیم بندی می‌شود. هرگاه یک نیم دوره‌ی تناوب ارتعاش کششی نامتقارن رخ دهد، گشتاور دو قطبی در یک جهت تغییر می‌یابد و در نیم تناوب دیگر، گشتاور دو قطبی در جهت مخالف جابه جا می‌گردد. بدین ترتیب گشتاور دو قطبی با بسامد ارتعاشی مولکول، نوسان می‌نماید. این نوسان باعث ارتقاء انرژی مولکول به نوار جذبی مادون قرمز می‌گردد، به همین علت آن را فعال فروسرخ می‌نامند. در حالت ارتعاش کششی متقارن، دو اتم در یک نیم تناوب ارتعاشی، در جهات مختلف حرکت می‌کنند که در این صورت تغییر نهایی در گشتاور دو قطبی مولکول به وجود نمی‌آید، به همین علت آن را غیر فعال مادون قرمز می‌نامند. در این حالت، تغییر در فواصل درون مولکولی، بر قابلیت قطبی شدن پیوندها اثر می‌گذارد. لذا در قطبش پذیری مولکول تغییر حاصل می‌شود و این حالتی است که در طیف سنجی رامان مورد توجه قرار می‌گیرد. بر هم کنش تابش فروسرخ با یک نمونه باعث تغییر انرژی ارتعاشی پیوند در مولکول‌های آن می‌شود و

---

<sup>۱</sup> Stretching

<sup>۲</sup> Symmetric

<sup>۳</sup> antisymmetric

روش مناسبی برای شناسایی گروه های عاملی و ساختار مولکولی است. شرط جذب انرژی فرسرخ توسط مولکول، طوری است که گشتاور دو قطبی در حین ارتعاش تغییر نماید. در طیف الکترومغناطیسی ناحیه ی بین  $0.8$  میکرومتر تا  $40.0 \mu m$  مربوط به ناحیه ی فرسرخ است. ولی ناحیه ای که جهت تجزیه ی شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد، بین  $0.8$  تا  $50 \mu m$  است. برای شناسایی کیفی یک نمونه ی مجهول، نوع گروه های عاملی و نوع پیوندهای موجود در مولکول های آن، طیف فرسرخ نمونه را رسم نموده و با مراجعه به جداول مربوطه که موقعیت ارتعاش پیوندهای مختلف و طیف IR اجسام را نشان می دهند، طول موج یا عدد موج گروه ها و پیوند ها را شناسایی می کنند.

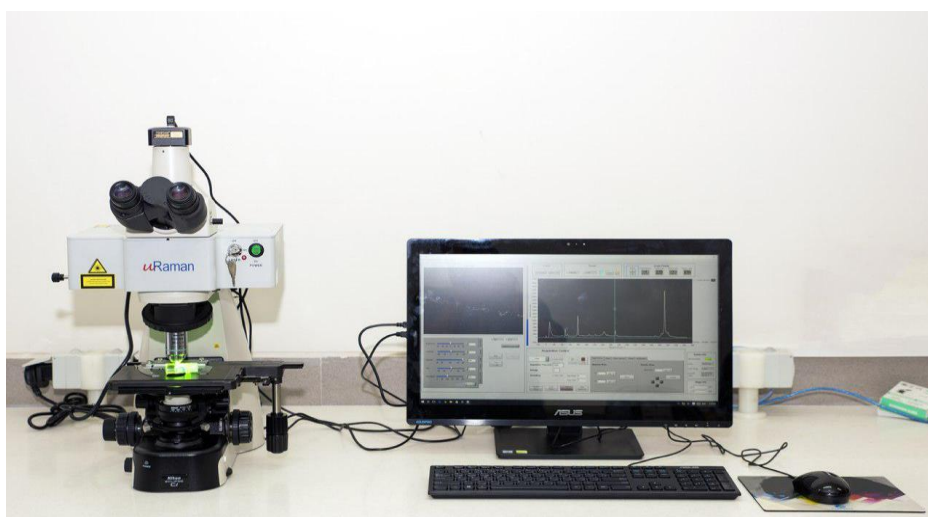
برخی اطلاعاتی که می توان از طیف سنجی تبدیل فوریه فرسرخ (FT-IR) بدست آورد شامل موارد: شناسایی کیفی و کمی ترکیبات آلی حاوی نانو ذرات، تعیین نوع گروه عاملی و پیوندهای موجود در مولکول های آن است [۲۸]. در شکل ۳-۴ تصویر دستگاه FTIR مدل Rayleigh کشور چین، مورد استفاده در این پایان نامه آورده شده است.



شکل ۳-۴ : دستگاه تبدیل فوریه مادون قرمز FTIR مدل Rayleigh کشور چین مورد استفاده در این پایان نامه

### ۳-۸- رامان

طیف نگار رامان تکنیک طیف سنجی مولکولی است. هنگامی که تابش الکترومغناطیسی از محیط شفاف عبور می‌کند، گونه‌های موجود قسمتی از باریکه را در همه جهات پراکنده می‌کنند. در سال ۱۹۲۷ رامان کشف شد. طول موج مربوط به بخش کوچکی از تابش پراکنده شده توسط مولکول‌های خاص با طول موج تابش اولیه تفاوت دارد، یعنی پراکندگی ناکشسان<sup>۱</sup> رخ داده است. میزان تفاوت در طول موج‌ها با توجه به ساختار مولکولی ماده تغییر می‌کند. این طیف نگار براساس تجزیه و تحلیل این تفاوت‌ها، ساختار مولکولی ترکیبات مختلف را تعیین می‌کند [۲۹]. شکل زیر دستگاه میکرو رامان مدل Raman-532-Ci با طول موج ۵۳۲ nm ساخت شرکت Avantes استفاده شده است.



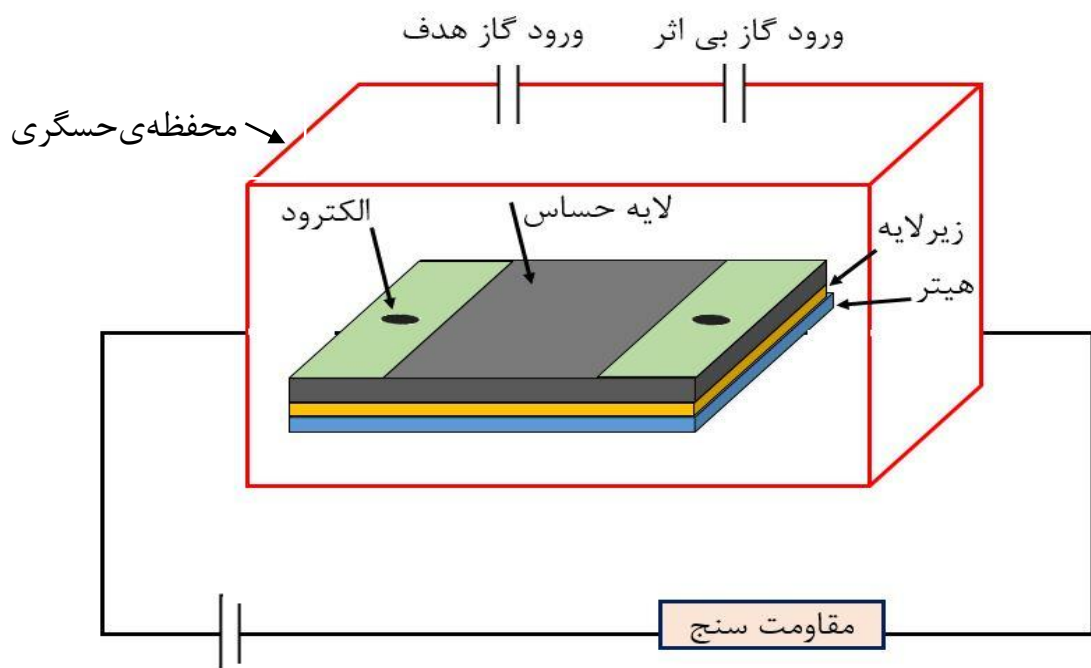
شکل ۳-۵: دستگاه میکرو رامان مدل Raman-532-Ci با طول موج ۵۳۲ nm استفاده شده در این پایان

### ۳-۹- حسگری گاز

تشخیص گازهای سمی و بخارهای آلی، برای محیط زیست و امنیت انسانی، برای کنترل انتشار، در بخش صنعت و تشخیص پزشکی دارای اهمیت بسیار است. پلیمرهای رسانا، نانولوله‌های کربنی و اکسید فلزی، در بسیاری از اشکال (لایه‌ای ضخیم یا نازک، نانوذرات، نانوسیم‌ها و غیره) به طور گسترده‌ای برای

<sup>۱</sup> inelastic scattering

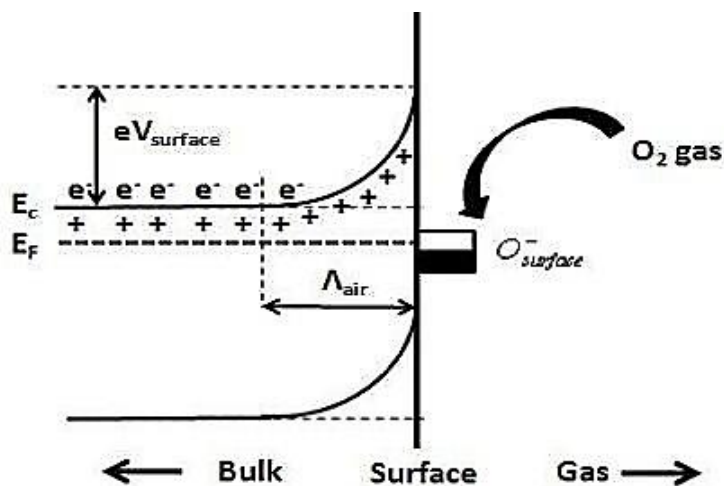
حسگری گاز مورد استفاده قرار گرفته اند. حسگرهای گاز مقاومتی دستگاه الکترونیکی است که محور عملکرد آن بر مبنای تغییرات مقاومت الکتریکی است. بنابراین، حسگرهای گاز مقاومتی برای تشخیص گازهای مختلف محیط و همچنین تغییر غلظت آنها مناسب هستند. برنامه‌های امنیتی و دفاعی داخلی کشورها به سیستم‌های نظارتی قابل حمل برای سلاح شیمیایی سمی نیاز دارند. همچنین در مورد تشخیص مواد غذایی فاسد (و فعال کردن عملکرد نفس) و برای کشف بیماری‌های بدون علامت از طریق تنفس است. در شکل ۳-۶ یک قطعه‌ی حسگر را نشان می‌دهد که بطور کلی شامل: زیر لایه، لایه حساس تهیه شده، الکترودها و هیتر است. که در یک سیستم حسگری قرار دارد.



شکل ۳-۶: شماتیکی از حسگر گازی

عملکرد حسگر به شدت وابسته ساختار و ریخت شناسی لایه حساس است. یکی از موارد مورد توجه در ساخت قطعه حسگری با کارایی بالا، کاهش ابعاد اندازه‌ی ذرات لایه حساس می‌باشد. با کاهش اندازه ذرات، نسبت حجم به سطح افزایش می‌یابد و مکان‌های فعال جهت جذب و به دام انداختن مولکول‌های گاز افزایش می‌یابد [۳۰].

در شکل ۳-۷ تغییرات نوار رسانش نیمرسانا قطعه حسگری را زمانیکه حسگر در معرض هوا قرار می‌گیرد نشان داده است. مولکول‌های  $O_2$  جذب سطحی لایه حسگر می‌شوند. به علت الکترون خواهی بالای اکسیژن، الکترون‌های نوار رسانش لایه حساس را به دام می‌اندازند در نتیجه یون‌ها اکسیژن ایجاد می‌شوند که باعث ایجاد خمش در نوار رسانش می‌شود. این خمش باعث ایجاد یک ناحیه خالی از الکترون که با ضخامت طول ناحیه خمش برابر است ایجاد می‌کند که با نام ناحیه بار فضای معرفی می‌شود و سپس مقاومت حسگر افزایش می‌یابد [۳۱].



شکل ۳-۷: طرحی از خمش نوار، که انرژی نوار رسانش ( $E_c$ )، انرژی نوار ظرفیت ( $E_v$ )، انرژی تراز فرمی ( $E_f$ )، ضخامت لایه بار ( $\Delta$ ) و  $eV$  نشان دهنده‌ی سد پتانسیل است [۳۱]

اکسیدهای فلزی، بهترین مشخصه‌ها از لحاظ پاسخ و حساسیت در میان دیگر مواد از خود نشان داده‌اند. همچنین هزینه کم ساخت و سهولت آن‌ها باعث استفاده به صورت گسترده‌ای در زمینه‌ی دستگاه‌های سنجش گاز شده است. با این حال، سنسورهای گاز مبتنی بر اکسید فلزها در برابر حرارت معمولاً در دمای بالا (بالاتر از ۱۰۰) کار می‌کنند، که منجر به مصرف انرژی زیادی می‌شوند (نقص دیگری از سنسورهای گاز مبتنی بر اکسید فلز، عدم انتخاب‌گزینی آنها است [۹]).

در تحقیقات انجام شده مشخص شده است که سنسورهای گاز مبتنی بر پلیمر قادر به کار در دمای اتاق (هستند، با این حال حساسیت آنها تحت تاثیر رطوبت نسبی قرار دارند و می‌تواند منجر به تخریب حسگری نیز شود. از این رو، تلاش‌های تحقیقاتی زیادی در زمینه مواد جدید که قادر به شناسایی گازها در دمای اتاق و در شرایط محیطی استاندارد و انتخابی و حساسیت بالا صورت گرفته است.

ویژگی‌های برجسته مورفولوژیکی گرافن و ویژگی الکترونیکی جذاب آن توجه پژوهشگران را در سراسر جهان را به خود جلب کرد. غلظت‌های کوچک گازهای هدف که بر روی سطح گرافن جذب می‌شود می‌توانند تغییر قابل توجهی از مقاومت را در آن ایجاد کنند. مقدار ppm گاز هدف را با استفاده از فرمول (۴-۱) محاسبه شد.

$$ppm = \frac{v_g}{(v_g + v)} * 10^6 \quad (4-1)$$

که  $v_g$  معرف حجم گاز مورد نظر و  $v$  حجم گاز هدف  $v$  حجم محفظه است. از رابطه (۴-۲) گاز ایدآل محاسبه می‌شود که در آن  $R$  ثابت گازها،  $P$  فشار اتمسفر و  $T$  دمای محیط حسگری است.

$$Pv_g = nRT \quad (4-2)$$

در رابطه ی بالا  $n$  عدد آووگادرو برابر با مقدار  $۶/۰۲۲ * ۱۰^{۲۳}$  ذره در گاز است. برای محاسبه جرم گاز هدف می‌توان از رابطه (۴-۳) استفاده کرد که در آن  $M$  جرم مولی گاز هدف و  $m$  جرم گاز است.

$$n = \frac{M}{\mu} \quad (4-3)$$



در شکل (۸-۳) نمای از دستگاه حسگر گازی مورد استفاده در این پایان نامه را نشان می‌دهد. برای سنجش ابتدا با ید غلظت گاز برحسب ppm محاسبه شود. عملکرد حسگر را می‌توان برحسب پارامترهای مختلف از جمله حساسیت، زمان پاسخ، زمان برگشت و غیره بدست آورد. حساسیت کوچکترین غلظت گاز هدف است که می‌توان در زمان تشخیص سنجیده شود که بصورت  $\frac{R_a}{R_g}$  تعریف می‌شود در صد حساسیت (S) از رابطه زیر مشخص می‌شود:

$$S = \frac{R_a - R_g}{R_a} * 100 \quad (۴-۳)$$

در شکل ۸-۳ شماتیکی از دستگاه حسگری دست ساز مورد استفاده در این پایان نامه مشاهده می‌شود.



شکل ۸-۳ : دستگاه دست ساز حسگری گازی دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شده در این پایان نامه

#### ۹-۴- جمع‌بندی

در این فصل به بررسی و مطالعه‌ی انواع دستگاه‌های آنالیز شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف نگار نوری (UV-Vis)، طیف نگار رامان (Raman)، طیف نگار تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، بحسگر گازی و روش سنتز آب گرمایی اشاره شد. همچنین روابط لازم برای تحلیل داده‌های بدست آمده بیان شد.



فصل پہلے ہمارم

نتیجہ تجربی و بحث

#### ۴-۱- مقدمه

در این فصل نتایج حاصل از پژوهش‌های آزمایشگاهی، بحث و تحلیل داده‌ها، گردآوری شده است. ابتدا به سنتز اکسید گرافن کاهش یافته با استفاده از روش هامرز بهبود یافته و سپس کاهش آن با دو روش حرارتی و شیمیایی و نهایت تهیه کامپوزیت بر مبنای گرافن اشاره می‌شود. همچنین کاربرد حسگری گازی نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. در ادامه، نتایج اندازه‌گیری‌های مورد نظر برای بررسی خواص ساختاری، مورفولوژی و نوری نمونه‌ها مورد بحث و بررسی قرار گرفتند.

بخش اول فعالیت‌های آزمایشگاهی مربوط به سنتز اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته شیمیایی و حرارتی در دمای ۳۰۰ °C و ۹۰۰ °C و نانو کامپوزیت بر مبنای اکسید گرافن کاهش یافته است که جهت بررسی خواص حسگری مورد بحث قرار گرفتند. در بخش‌های بعدی به بررسی آنالیزهای بدست آمده از نمونه‌ها و در ادامه به مقایسه دو روش کاهش اکسید گرافن پرداخته شده است.

در نهایت حسگری یکی از نمونه‌های اکسید گرافن کاهش یافته و کامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته با دی سولفید مولیبدن مورد مطالعه قرار گرفت. حسگری نمونه‌ها در دمای اتاق و دمای ۱۰۰°C انجام شد. حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه‌ها در دو دمای سنجش محاسبه و مورد مقایسه قرار گرفت.

#### ۴-۲- سنتز اکسید گرافن با استفاده از روش هامرز بهبود یافته

مواد مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک با درصد خلوص آزمایشگاهی تهیه شده است. در جدول ۴-۱ لیست مواد مورد استفاده در این پژوهش و مقادیر آنها برای یک بار سنتز به همراه فرمول شیمیایی آنها بیان شده است.

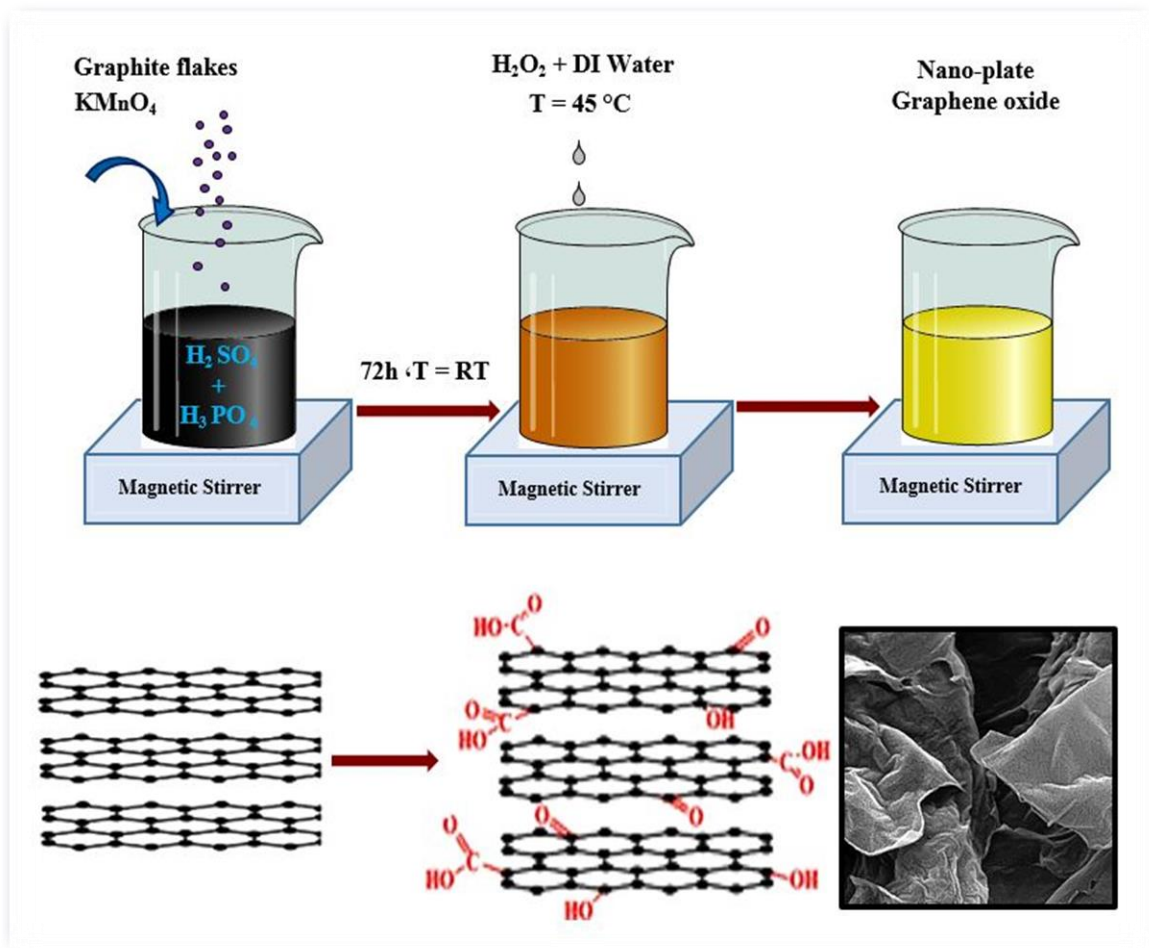
جدول ۲- ۱: مواد مورد استفاده در تهیه نمونه‌ها

مقدار	فرمول شیمیایی	مواد مورد استفاده
۰/۳ gr	C	گرافیت
۱/۸ gr	KMnO <sub>4</sub>	پتاسیم پرمنگنات
۳۶ ml	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	اسید سولفوریک
۴ml	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	اسید فسفریک
۴۰ ml	H <sub>2</sub> O	آب دیونیزه یخ‌زده
۱۰۰ml	HCl	اسید هیدروکلریک ۱۰٪
۲/۷ml	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	آب اکسیژنه ۳۰٪
۲/۷ml	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	هیدرازین هیدرات ۸۰٪
۰/۱۸۲g	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	تیوره
۰/۲۱۱g	((NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O)	آمونیم هپتا مولیبدات تترا هیدرات
٪۱(w)	CaCL	کلسیم کلرید

در این پایان نامه سنتز اکسید گرافن به روش هامرز بهبود یافته انجام شد [۱۴ و ۱۸]. ابتدا محلولی از اسید سولفوریک ۳۶ ml و اسید فسفریک ۴ ml را به نسبت حجمی (۹: ۱) تهیه شد. پودر گرافیت به آرامی به محلول بالا اضافه گردید تا بصورت کامل حل شود. پتاسیم پرمنگنات (KMnO<sub>4</sub>) را به آرامی در مدت ۱ ساعت با کنترل دما در محدودی ۴۰°C اضافه گردید و در صورت افزایش بیش از حد دما، از حمام یخ استفاده گردید. محلول به مدت ۳ شبانه‌روز برای کامل شدن واکنش بروی هم زن قرار گرفت. رنگ محلول بعد از گذشت ۳ روز از سیاه به رنگ مسی تغییر یافت.

سپس، هیدروژن پراکسید (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) به آرامی به محلول اضافه گردید در حین اضافه کردن H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> افزایش دما با اضافه کردن قطعات یخ زده‌ی آب مقطر کنترل می‌گردد. سپس محلول حاصل جهت

حذف یون‌ها و اسیدهای اضافی به صورت کامل با آب مقطر و HCl با استفاده از سانتریفیوژ چندین بار شستشو شد. مرحله شستشو اهمیت بسیاری دارد. در نهایت محلول قهوه‌ای تیره نهایی به مدت ۹۰ ساعت در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  خشک سازی شد. در این مرحله اکسید گرافن تهیه می‌شود. پودر اکسید گرافن در زیر دستگاه پرس به قرص تبدیل شد و مقاومت الکتریکی آن با دستگاه پروب چهار سوزنی بررسی گردید که رسانندگی نمونه اکسید گرافن صفر اندازه‌گیری شد. این کار با گزارش دیگران در تطابق است [۱۴ و ۱۸].

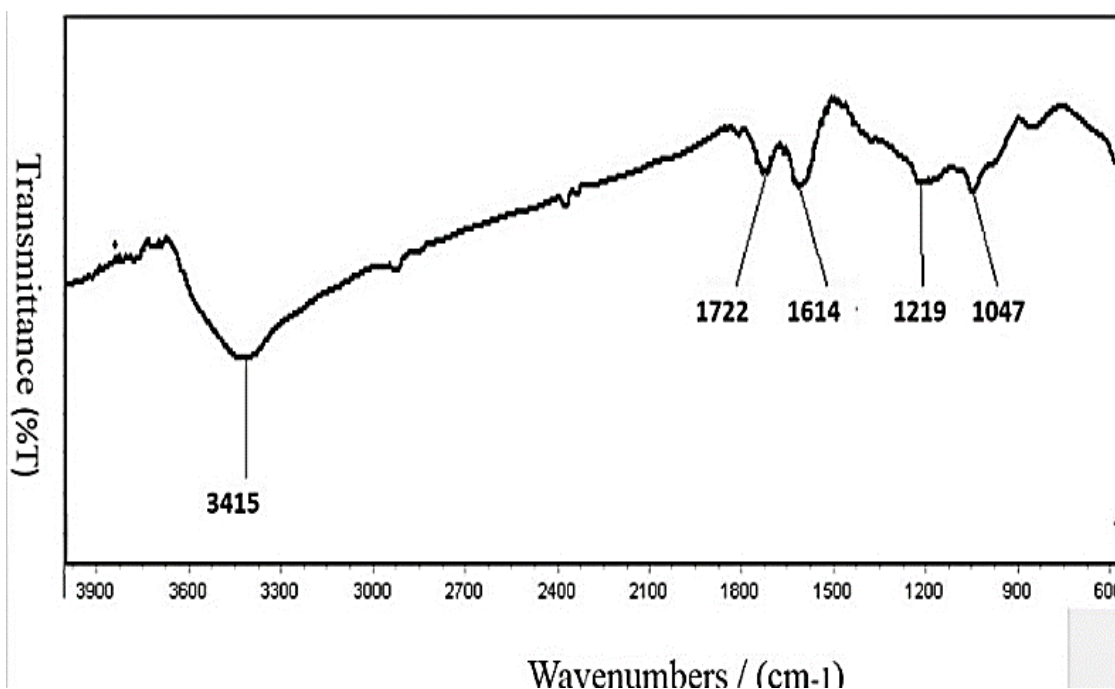


شکل ۴ - ۱: طرحواره‌ی از سنتز اکسید گرافن با استفاده از روش هامرز تهیه شده در این پایان نامه

## ۴-۶- مشخصه یابی اکسید گرافن

### ۴-۶-۱- طیف نگار تبدیل فوریه مادون قرمز

آنالیز طیف نگار مادون قرمز به عنوان یک روش پر قدرت برای تعیین ساختار و شناسایی ترکیبات آلی، پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این گزارش هدف از انجام این آنالیز، شناسایی گروه‌های اکسیژن‌دار ایجاد شده بعد از اکسایش در نانو ورقه‌ها GO است. همانطور که در شکل ۴-۲ مشاهده می‌شود، بیشتر مولکول‌های آلی در محدوده ۲۰۰۰ تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش دارند. که در واقع علت آب دوستی نانو ورقه‌های GO وجود پیوندهای قطبی گروه هیدروکسیل (O-H) موجود در این محدوده است. پیوندهای هیدروکسیل در محدوده ناحیه  $3700\text{ cm}^{-1}$ — $2300\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. این گروه‌ها باعث ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آب و گرافیت می‌شود که حضور این قله ماهیت آب دوستی نمونه را مشخص می‌کند. همچنین وجود گروه‌های اکسیژن‌دار مختلف نشان دهنده‌ی اکسایش گرافیت می‌باشد [۱۷ و ۳۲]



شکل ۴-۲ - طیف مادون قرمز نمونه GO تهیه شده با استفاده از روش هامرز

در طیف GO، حضور قله‌های هیدروکسیل در  $3415\text{ cm}^{-1}$  و اپوکسی در  $1219\text{ cm}^{-1}$  که در سطح ورقه‌ها قرار می‌گیرند مشاهده می‌شود. همچنین گروه‌های اکسیژن‌دار کربونیل با قله جذبی  $1722\text{ cm}^{-1}$  و کربوکسیل با قله جذبی  $1047\text{ cm}^{-1}$  که در لبه‌ی وجود دارند، ظاهر شد. که این نشان دهنده‌ی اکسایش موفقیت آمیز گرافیت است [۱۷۳۲].

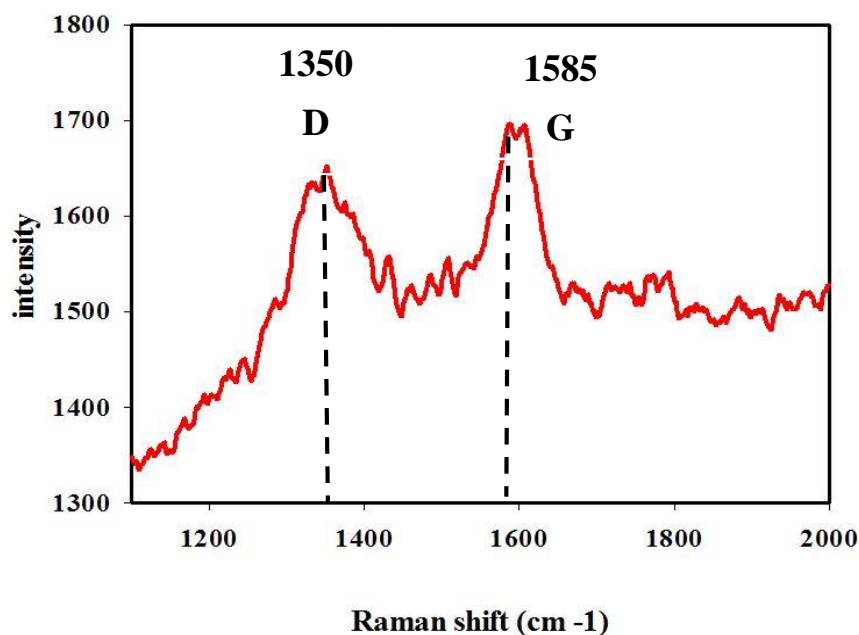
جدول ۴-۲: گروه‌های اکسیژن‌دار ایجاد شده در GO تهیه شده باروش هامرز

GO	هیدروکسیل	کربوکسیل	گرافیتی $Sp^2$	اپوکسی	کربونیل
پیوند	O-H	C=O	C=C	C-O-C	C-O
پیک جذبی	۳۴۱۵	۱۷۲۲	۱۶۱۴	۱۲۱۹	۱۰۴۷
محل پیوندها	سطحی	لبه	اکسیدنشده	سطحی	لبه

#### ۴-۶-۲- طیف نگار رامان اکسید گرافن

طیف نگار رامان یک ابزار قدرتمند برای بررسی ساختار و کیفیت ذاتی نانو کربن‌های از قبیل نانو تیوپ‌های کربنی و گرافن است. طیف رامان نمونه اکسید گرافن در شکل زیر دو قله اصلی را نشان می‌دهد. قله نوار D که تقریباً در  $1350\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد و ناشی از حالت تنفسی حلقه‌های آروماتیک نشان دهنده‌ی عیوب و نقایص ساختاری از اتصال گروه‌های اکسیژن‌دار در شبکه‌ی کربنی  $sp^3$  است. همچنین قله نوار G در  $1585\text{ cm}^{-1}$  که مشخصه‌ی پیوندهای کربن-کربن با هیبریداسیون  $sp^2$  می‌باشد، که از پراکندگی مرتبه‌ی اول از حالت‌های فونون دوگانه‌ی تبهگن شده‌ی ( $E_{2g}$ ) گرافیت در مرکز منطقه‌ی بریلیون و نیز پیوند کششی جفت‌های کربنی  $sp^2$  در حلقه‌ها و زنجیره‌ها ناشی می‌شود دانست. بطور کلی شدت نوار D به G بسیار مهم است از جمله بیانگر میزان اکسایش نمونه خواهد بود [۱۷۳۲].

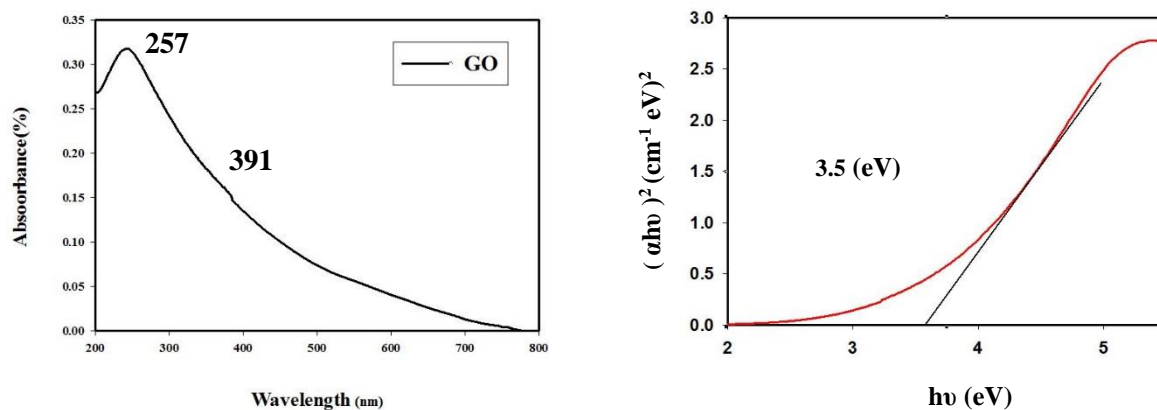




شکل ۴-۳: طیف رامان (GO) تهیه شده با روش هامرز بهبود یافته در این پایان نامه

#### ۴-۶-۳- ویژگی های اپتیکی طیف جذب UV-Vis

طیف مادون قرمز - فرابنفش برای بررسی انتقال و جذب استفاده شد. GO با توجه به ویژگی آب دوستی با نسبت وزنی مشخص در  $10 \text{ ml}$  آب مقطر  $3$  بار تقطیر شده و با استفاده از ارتعاشات التراسونیک حل گردید و از محلول آنالیز گرفته شد.



شکل ۴-۴- طیف جذب نمونه GO تهیه شده با استفاده از روش هامرز

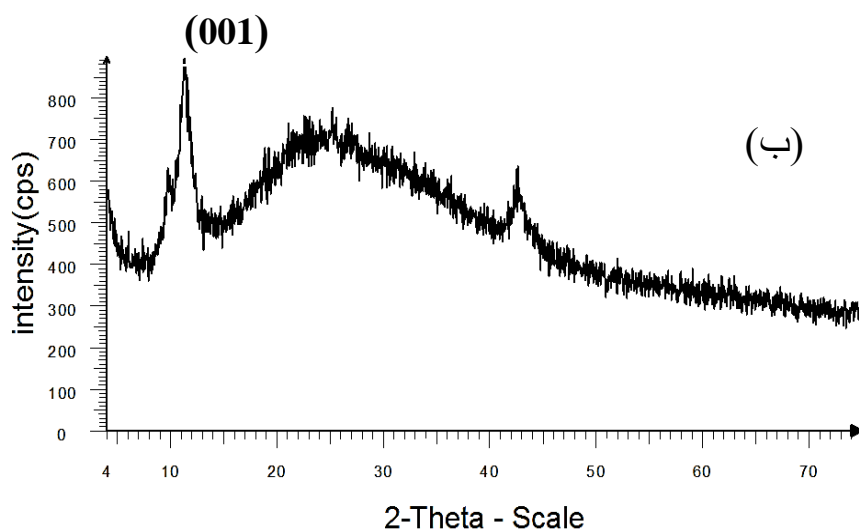
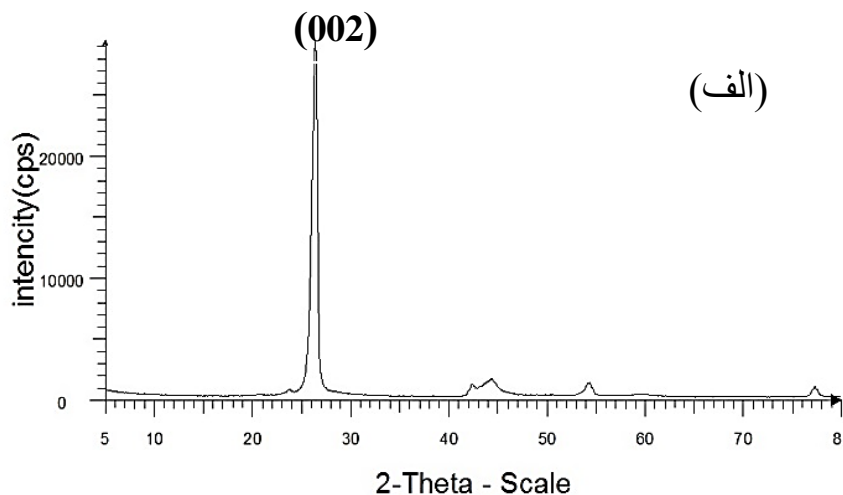
همانطور که در شکل ۴-۴ مشاهده می‌شود، GO دارای ۲ قله جذب در ۲۵۷ nm و ۳۹۱ nm است. قله موجود در ۲۵۷ nm مربوط به پیوند C-C است و قله دیگر در حدود ۳۹۰ nm مربوط به C=O است. در شکل ۴-۴ طیف جذبی UV-Vis نشان داده شده است. همچنین جهت محاسبه گاف نواری نمودار ۴-۴-ب رسم شد. نمونه اکسیدگرافن ۳/۵ eV را به خود اختصاص داد.

#### ۴-۶-۴- الگوی پراش پرتو ایکس

دستگاه تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD) یک ابزار قدرتمند برای ارزیابی و بررسی خواص بلوری، فاصله بین لایه‌ها، اندازه بلورک‌ها و تکمیل فرآیند واکنش است. در شکل ۴-۵ الگوی پراش پرتو ایکس برای گرافیت و اکسیدگرافن نمایش داده شده است. قله بلورین شش گوشه گرافیت زاویه  $26.6^\circ$  و در راستای (۰۰۲) ثبت شده است که نشان دهنده‌ی فاصله‌ی صفحات (d) گرافن مقداری در حدود ۰/۳۷ nm می‌دهد.

همانطور که مشاهده می‌شود پس از اکسایش گرافیت قله مربوط به گرافیت حذف و قله پراش جدیدی در حدود  $11^\circ\text{C}$  و در راستای صفحات (۰۰۱) ایجاد شده است. قله جدید نشان دهنده‌ی فاصله صفحات در حدود ۰/۶۳ nm است که روند تغییرات بیان کننده‌ی قرار گرفتن گروه‌های عاملی اکسیژن-دار مانند: اپوکسی، کربونیل، هیدروکسیل، کربوکسیل و غیره در لایه‌لایه صفحات و افزایش نقایص ساختاری پیوند  $\text{Sp}^3$  ورقه‌های گرافیت و در نهایت منجر به افزایش فاصله نانو ورقه‌های گرافیتی شده است. این تغییرات نشان دهنده‌ی موفقیت آمیز بودن اکسایش گرافیت است [۱۷ و ۱۸ و ۳۲].

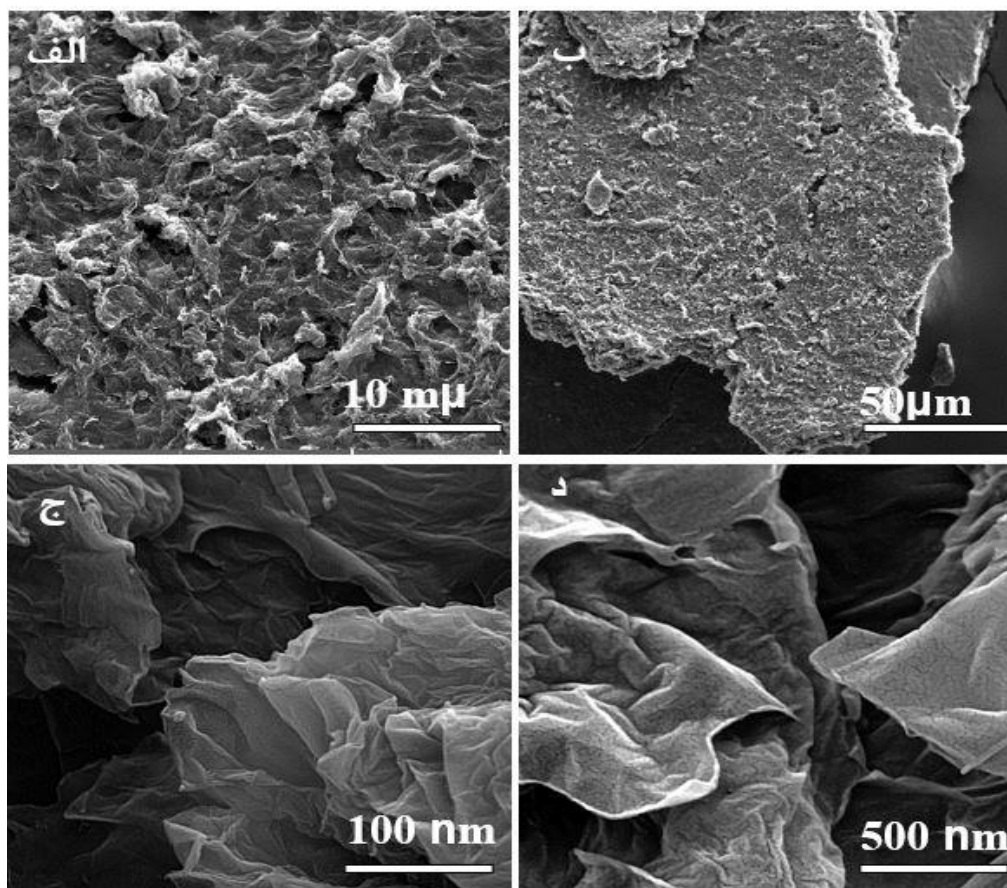
هدف از انجام اکسایش بیشتر کردن فاصله بین صفحات دو بعدی با ساختار شش ضلعی جهت بدست آوردن گرافن است که در این مرحله فاصله‌ی صفحات از یکدیگر بیشتر شده است.



شکل ۴-۵- الگوی پراش پرتو ایکس (الف) پودر گرافیت (ب) اکسید گرافن تهیه شده با روش هامرز

#### ۴-۶-۵- ریخت شناسی اکسید گرافن

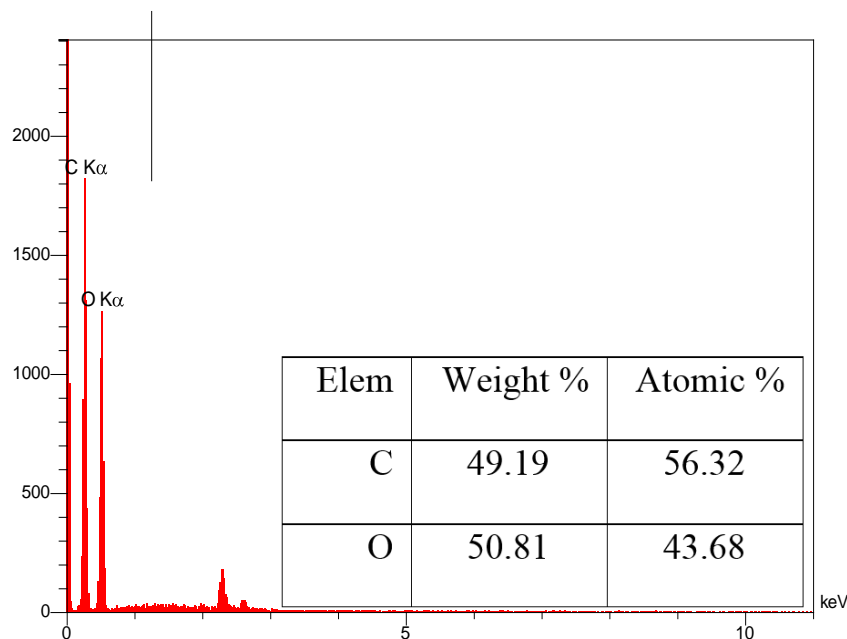
در شکل (۴-۶) تصاویر میکروسکوپی نانو ورقه‌های اکسید گرافن در مقیاس‌های مختلف نشان داده شده است. ورقه‌های گرافنی بصورت فشرده و با فاصله بسیار نزدیک در گرافیت بروی هم انباشته شده اند که بعد از واکنش اکسایش به علت قرار گرفتن گروه‌های اکسیژن دار در بین صفحات فاصله‌ی این ورقه‌های دو بعدی از یکدیگر بیشتر شده است [۱۷ و ۱۸ و ۳۲].



شکل ۴-۶: تصاویر ریخت شناسی نمونه GO در مقایسه های الف) ۱۰ μm ب) ۵۰ μm ج) ۱۰۰ nm د) ۵۰۰ nm

#### ۴-۶-۶ طیف نگار EDX

در شکل ۴-۷ تجزیه و تحلیل عناصر مختلف نمونه ها با طیف نگار EDAX ثبت شد در نمونه ی GO حضور عنصر کربن مربوط به ساختار کربنی گرافیت است. همچنین عنصر اکسیژن بعد از فرآیند اکسایش گرافیت، با صفحات گرافیت پیوند تشکیل می دهند و در ساختار صفحات به عنوان یک نقص حضور پیدا می کنند. با اندازه گیری قله ها نسبت وزنی عنصر C به O برابر ۰/۹۶ و نسبت اتمی آنها برابر با ۱/۲۸ است.



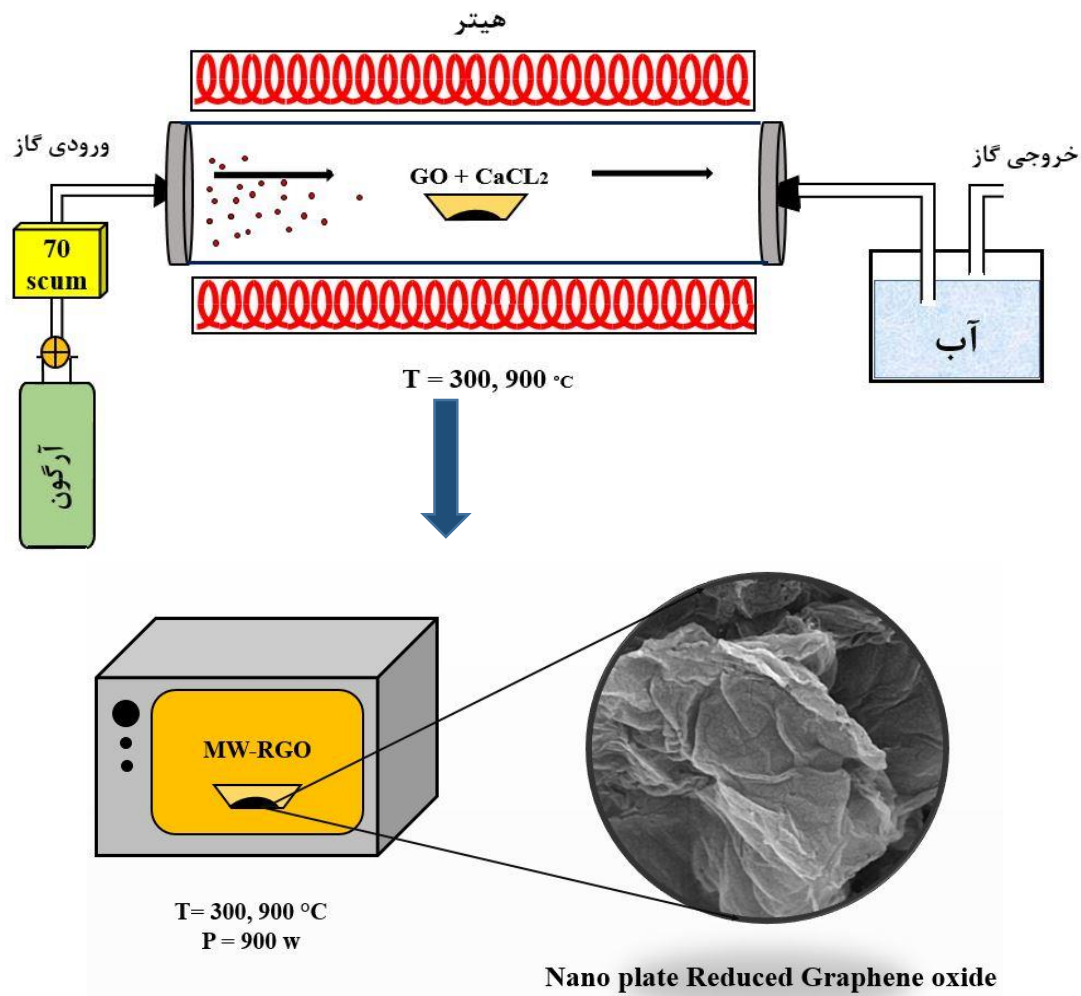
شکل ۴-۷: الگوی EDAX نمونه GO

### ۳-۴- سنتز اکسید گرافن کاهش یافته (RGO) با روش حرارتی و بررسی تاثیر

#### دما و بهبود کاهش با مایکروویوو

کاهش حرارتی اکسید گرافن یک روش کارآمد در جهت تولید پودر RGO با کارایی بالا می‌باشد. در این روش زمانی که اکسید گرافن تحت دماهای بالا قرار می‌گیرد مولکول‌های آب و اکسیژن موجود در بین و لبه‌ی صفحات از بین می‌روند و فرآیند کاهش رخ می‌دهد [۸]. روش سنتز اجرا شده بر مبنای پژوهش دامیان واپیری و همکارانش می‌باشد [۳۵].

قبل از انجام عملیات کاهش GO لایه لایه گردید به این طریق که محلول GO (۵,۷ میلی گرم بر میلی گرم) بدست آمده در بخش قبلی را با نرخ مشخص ۰/۱ ml/min به محلول کلسیم کلرید ( $\text{CaCl}_2$ ) آبی ۱٪ وزنی با هدف ایجاد حمام انعقاد و لایه لایه کردن اکسید گرافن اضافه گردید. بعد از انجام لایه برداری اکسید گرافن، محلول حاصل را در دمای اتاق جهت خشک سازی قرار گرفت.



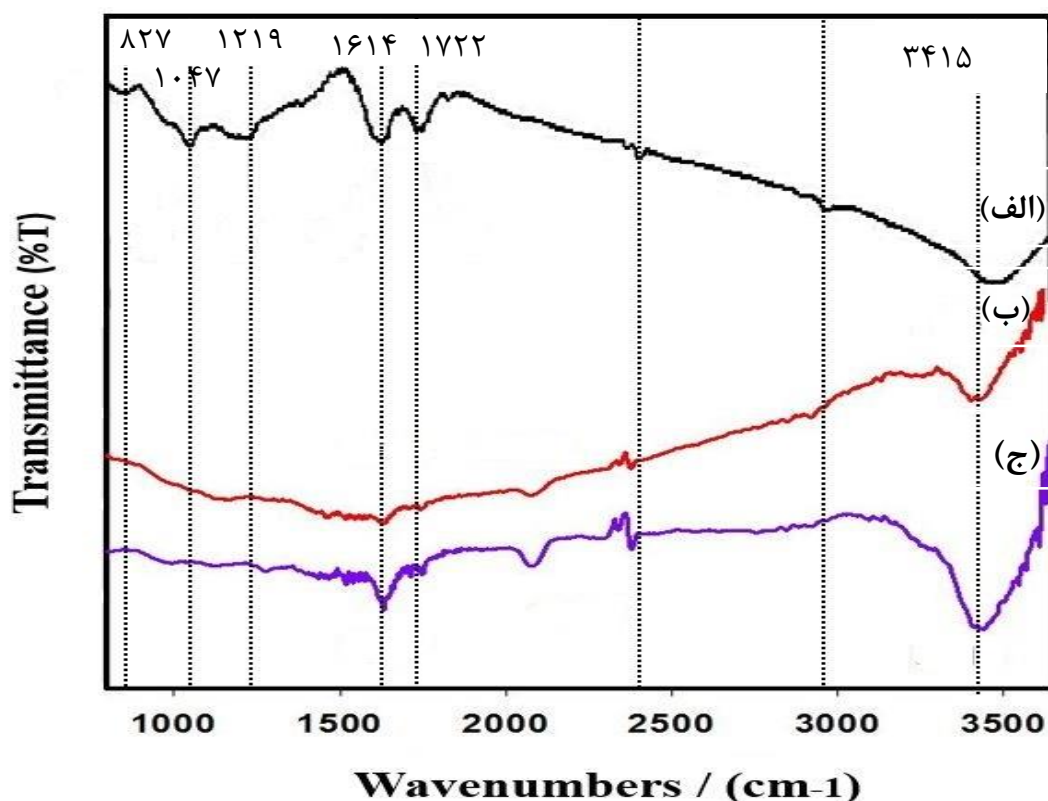
شکل ۴-۸- الگوی از مراحل سنتز اکسید گرافن کاهش یافته (RGO) با روش حرارتی در دو دمای مختلف ۳۰۰ °C و ۹۰۰ °C و بهبود کاهش با ماکروویو

برای تهیه اکسید گرافن کاهش یافته RGO پودر اکسید گرافن لایه به لایه شده را با روش حرارتی زیر کاهش یافت. پودر در دمای ۳۰۰ °C در خلا تحت اتمسفر با گاز Ar به مدت ۱ ساعت قرار گرفت و عملیات کاهش به صورت خفیف انجام می شود همچنین آهنگ رسیدن به دما و کاهش دما ۱ ساعت و شار گاز آرگون در ۷۰ sccm تثبیت شد. برای بهبود کاهش پودر حاصل تحت اشعه ماکروویو برای ۱۰ دقیقه با توان ۹۰۰ w و دمای ۲۵۰ °C درجه قرار گرفت و در نهایت GO به RGO تبدیل شد (شکل ۴-۸). فرآیند کاهش مشابه روش بالا را برای دمای ۹۰۰ °C انجام می دهیم. نمونه‌ی بدست آمده در ۳۰۰ °C و ۹۰۰ به ترتیب با Mw-RGO 300 و Mw-RGO 300 نامگذاری شد [۳۳ و ۳۴ و ۳۵].

#### ۴-۴- مشخصه‌یابی اکسید گرافن کاهش یافته به روش حرارتی

##### ۴-۴-۱- طیف نگار تبدیل فوریه مادون قرمز

در شکل ۴-۹ طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه و اکسید گرافن کاهش یافته نشان داده شده است. گروه‌های اکسیژنی موجود در ساختار اکسید گرافن و اکسید گرافن کاهش یافته در جدول زیر به صورت خلاصه بیان شده است. در شکل زیر حضور قله‌ی  $1725\text{ cm}^{-1}$  بیان‌کننده‌ی پیوند کوشی میان کربن و اکسیژن است که بعد از فرآیند کاهش GO به صورت قابل توجهی کاهش یافته است. پهنای قله‌ی  $3415$  که مربوط به پیوندهای هیدروکسیل است کاهش پیدا کرده است که نشان‌دهنده کاهش شدید آب دوستی نمونه‌ها است. همچنین قله‌های  $1047$  و  $1219$  و  $1731\text{ cm}^{-1}$  اکسید گرافن بعد از فرآیند کاهش تقریباً حذف شده‌اند.



شکل ۴-۹: الگوی طیف نگار نمونه‌های (الف) GO (ب) Mw-RGO900 (ج) MwRGO300

در نمونه Mw-RGO 900 نسبت به نمونهی Mw-RGO 900 بیشتر بوده است که نشان دهندهی موثر بودن دما بر فرآیند کاهش است [۱۷ و ۳۲].

جدول ۳-۴: گروه‌های اکسیژن‌دار باقی مانده بروی صفحات گرافنی بعد از کاهش GO

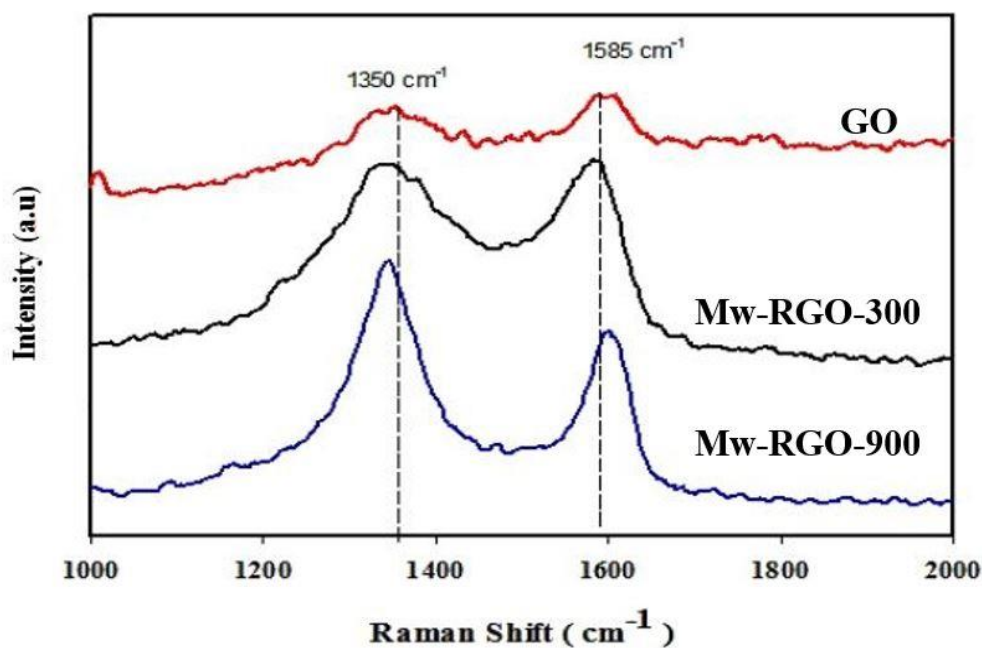
کربونیل	اپوکسی	گرافیتی $Sp^2$	کربوکسیل	هیدروکسیل	
C-O	C-O-C	C=C	C=O	O-H	پیوند
۱۰۴۷	۱۲۱۹	۱۶۱۴	۱۷۲۲	۳۴۱۵	پیک جذبی GO
حذف	حذف	۱۶۱۴	حذف	۳۴۲۷	طیف جذب RGO-300
حذف	حذف	۱۶۲۵	حذف	۳۴۱۰	طیف جذب RGO-900
لبه	سطحی	اکسیدنشده	لبه	سطحی	محل پیوندها

#### ۴-۷-۲- طیف سنج رامان

همانطور که در بخش‌های قبلی اشاره شد نسبت  $I_D/I_G$  نشان دهندهی میزان حضور گروه‌های اکسیژن‌دار در شبکه کربنی است که با افزایش این نسبت عیوب شبکه کربنی کاهش می‌یابد. همانطور که در شکل (۴-۱۰) مشاهده می‌شود نسبت شدت قله‌ها در نمونهی MW – RGO 900 برابر با ۱/۳۴ و در نمونهی MW – RGO 300 برابر با ۰/۹۸۶ است که در مقایسه با GO که مقدار ۰/۹۶۹ اندازه گیری شده است، افزایش یافته است. با توجه به جدول ۴-۴ می‌تون به اثر مهم دما در فرآیند کاهش اکسیدگرافن پی برد [۳۳ و ۱۴].

افزایش دما نسبت شدت قله باند D به پیک G افزایش یافته است که نشان دهندهی بهبود حذف عیوب (گروه‌های عاملی) و بازیابی ساختار کربنی شبکه  $SP^2$  می‌باشد [۳۴]





شکل ۴-۱۰: مقایسه طیف رامان نمونه های اکسید گرافن با اکسید گرافن کاهش یافته به روش حرارتی

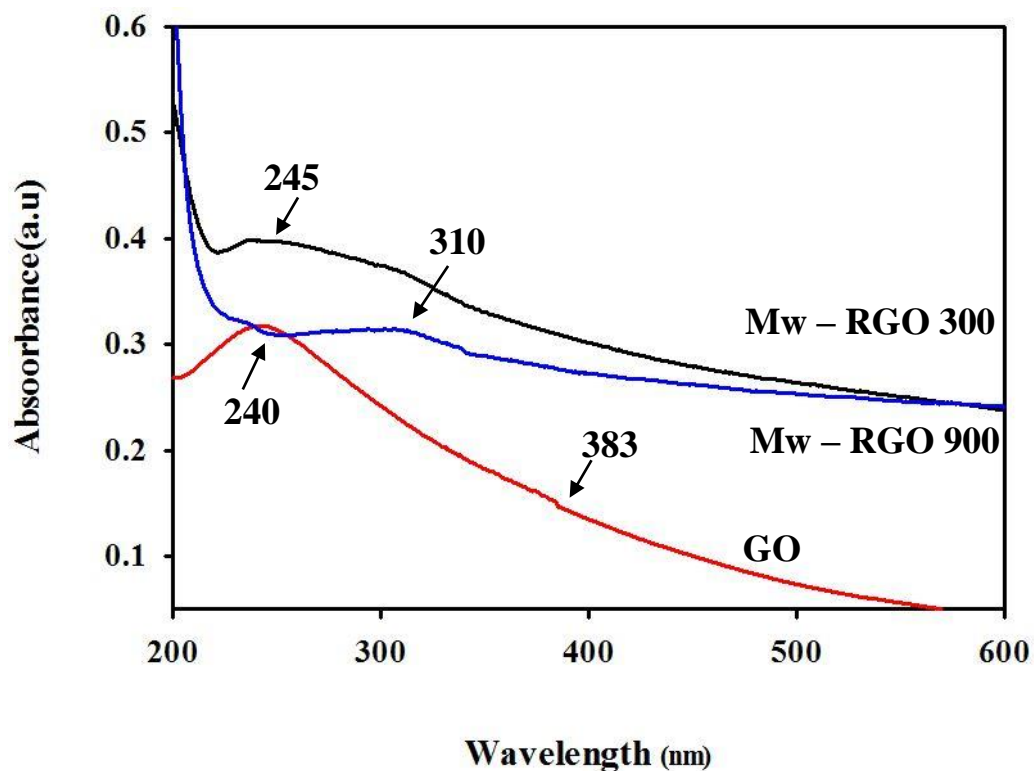
جدول ۴-۴ مقایسه نسبت شدت قله های اکسید گرافن با اکسید گرافن کاهش یافته به روش حرارتی در دو دمای ۳۰۰ و ۹۰۰ C°

نمونه	$I_D/I_G$
GO	۰/۹۶۹
RGO -T - 300	۰/۹۸۶
RGO -T - 900	۱/۳۴

#### ۴-۷-۳- ویژگی های اپتیکی UV-vis

در شکل ۴-۱۱ طیف جذب اکسید گرافن کاهش یافته در دمای ۳۰۰ و ۹۰۰ C° نشان داده شده است. بعد از کاهش حرارتی قله ۲۴۰ nm به سمت طول موج بیشتر انتقال پیدا کرده است و قله nm

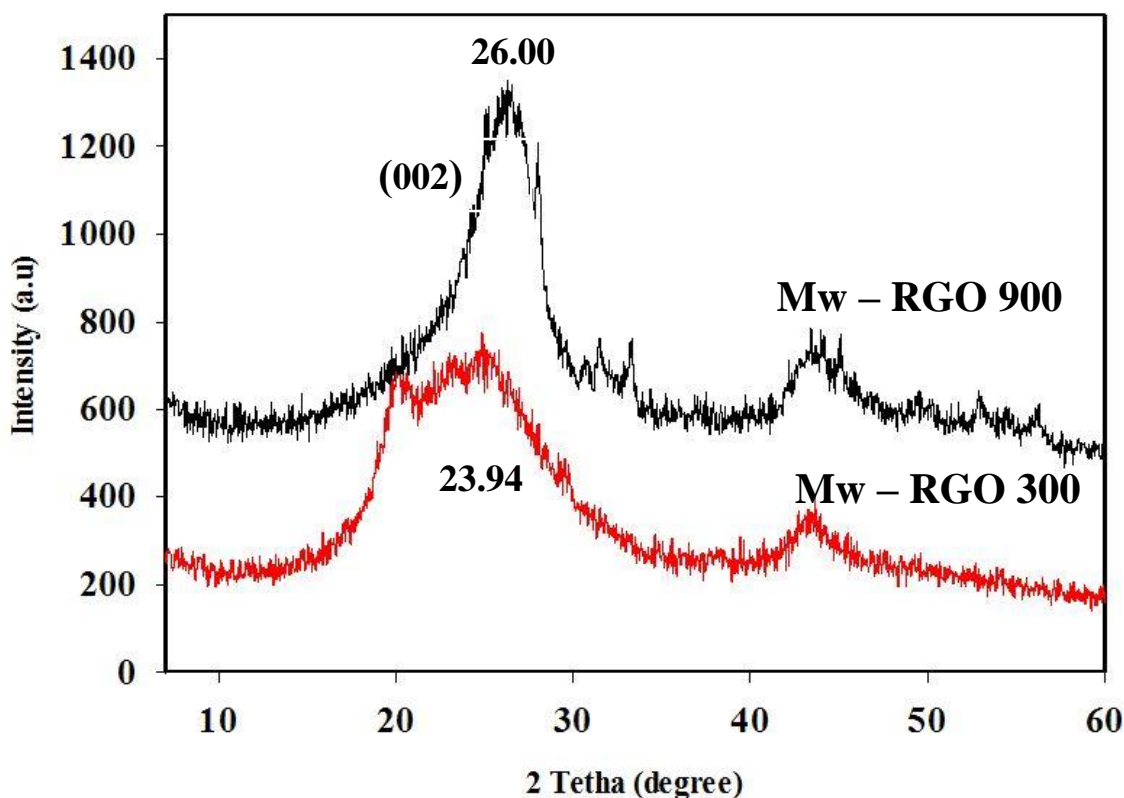
۳۸۳ تقریباً حذف شده است. این انتقال نشان دهنده‌ی حذف گروه‌های اکسیژن‌دار و بازسازی حلقه‌های آروماتیک در صفحات گرافنی است که تبدیل موفقیت آمیز اکسید گرافن به اکسید گرافن کاهش یافته را نشان می‌دهد. از مقایسه انتقال قله  $240\text{ nm}$  به سمت طول موج های بیشتر در نمونه  $\text{MW-RGO}$  300 و 900 تاثیر دما بر بهبود فرآیند کاهش مشخص شد. که نشان دهنده‌ی موثر بودن افزایش دما بر بهبود فرآیند کاهش است [۱۷ و ۱۸].



شکل ۴-۱۱: طیف جذب نمونه‌های GO و MW-RGO 900 و MW-RGO 300

#### ۴-۷-۴- تحلیل پراش پرتو ایکس

مطابق با گزارشات در آنالیز اکسید گرافن کاهش یافته قله بزرگ در زاویه حدود  $27^\circ$  مشاهده می‌شود که متناسب با فاصله صفحات تقریباً  $0.35\text{ nm}$  است. که این فاصله در اکسید گرافن کاهش یافته بیشتر از اکسید گرافن است.



شکل ۴-۱۲: الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه های Mw - RGO 900 و Mw - RGO 300

در شکل ۴-۱۲ مشاهده می شود قله مربوط به اکسید گرافن که در صفحات (۰۰۱) قرار داشت دیده نمی شود، که نشان دهندهی حذف گروه های اکسیژن دار و تشکیل اکسید گرافن کاهش یافته و لایه لایه شدن نانو ورقه ها است.

شدت قله در نمونه Mw - RGO 900 بیشتر از نمونهی Mw - RGO 300 است که نشان دهندهی حذف بهتر گروه های اکسیژن دار نسبت به نمونه  $300^{\circ}\text{C}$  است. در جدول ۴-۵ زاویه، راستای صفحات و فاصله ی بین صفحات در فرآیند تبدیل گرافیت به اکسید گرافن کاهش یافته بیان شده است [۳۲، ۱۷، ۱۸].

چگالی درفتگی و کرنش نمونه ها در جدول زیر محاسبه شده است. در نمونهی RGO -T - 900 نسبت به نمونهی RGO -T - 300 چگالی در رفتگی و کرنش کاهش یافته است.

کاهش عیوب در نمونه‌ی RGO-T-900 نشان دهنده‌ی از حذف مقدار زیادی از گروه‌های اکسیژن دار موجود در بین و لبه‌ی نانو صفحات گرافنی است و همچنین اثر مهم دما بر فرآیند کاهش و نزدیک شده به ویوگی‌های شبه گرافن است.

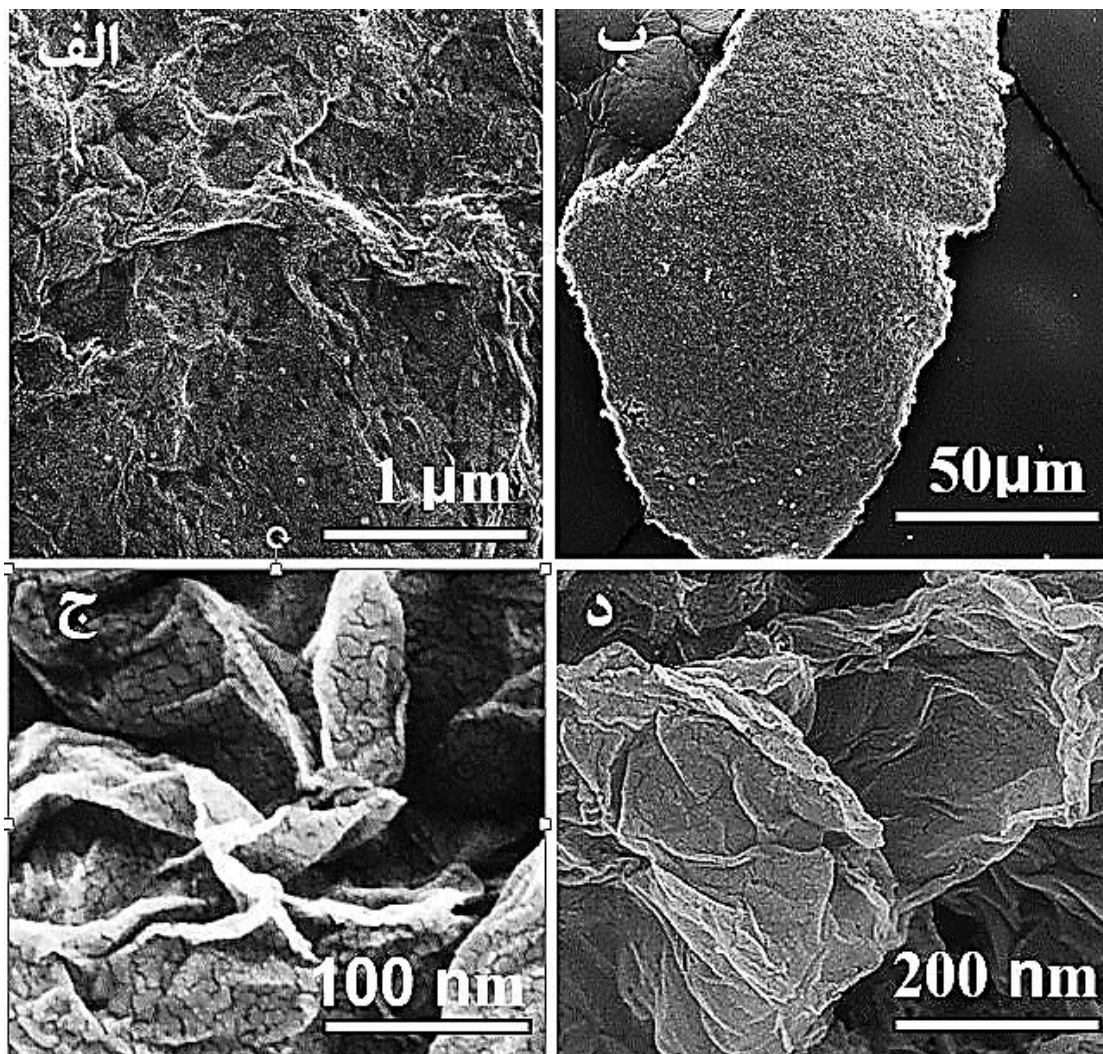
جدول ۴-۵: مقایسه راستای اندازه بلورک، چگالی در رفتگی و کرنش نمونه‌ها ی تهیه شده

	G	GO	RGO – 300	RGO – 900
زاویه	۲۶°	۱۱°	۲۳/۹۴°	۲۶°
راستای صفحات	(۰۰۱)	(۰۰۲)	(۰۰۱)	(۰۰۱)
اندازه‌ی بلورک	۴/۳۱۵۱	۱/۹۴۰۲	۹/۳۸۹۸	۳/۸۶۷۸
چگالی در رفتگی	۰/۰۵۳۷	۰/۰۱۱۳	۰/۲۶۵۷	۰/۰۶۶۸
کرنش	$۸/۱۰۳۳ \times ۱۰^{-۳}$	$۳/۶۹۱ \times ۱۰^{-۳}$	۰/۰۱۷۹	$۸/۹۶۲۱ \times ۱۰^{-۳}$

#### ۴-۷-۵ ریخت شناسی

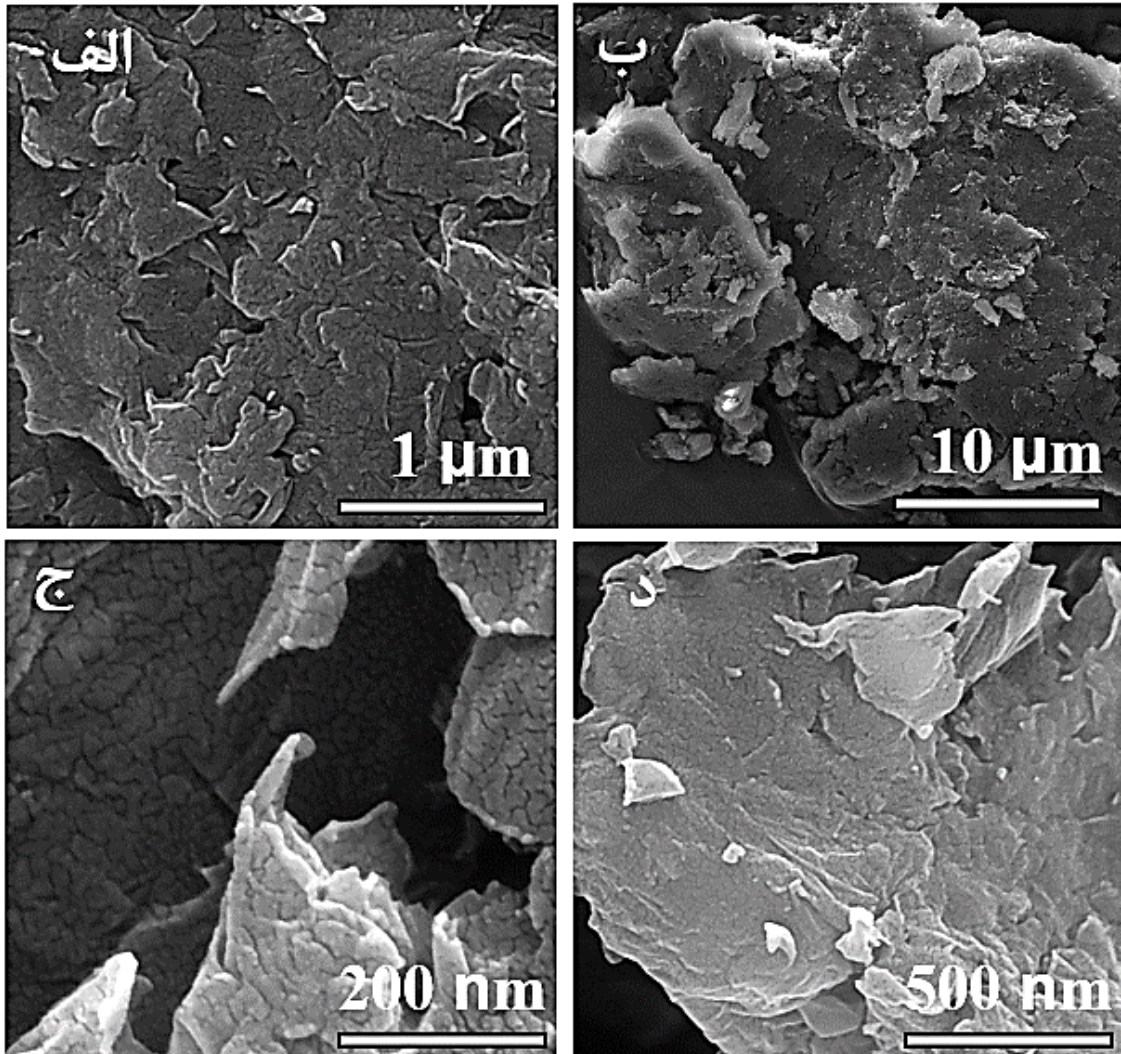
شکل ۴-۱۳ و ۴-۱۴ تصاویر ریخت شناسی از نانو صفحات دو بعدی RGO 300 - Mw و Mw - RGO 900 را در مقایسه‌های  $۱\mu\text{m}$ ،  $۵۰\mu\text{m}$ ،  $۱۰۰\text{nm}$  و  $۵۰۰\text{nm}$  نشان می‌دهد. همانطور که تصاویر نشان می‌دهد صفحات اکسید گرافن کاهش یافته روی هم انباشته شده‌اند.

علت چروک بودن صفحات وجود گروه‌های فعال اکسیژن دار مانند اپوکسی، هیدروکسیل، کربونیل، کربوکسیل است. نتایج بدست آمده مشابه کار مقالات است [۳۲، ۱۷، ۸].



شکل ۴-۱۳: تصاویر ریخت شناسی نمونه Mw-RGO 300 تصاویر ریخت شناسی نمونه GO در مقایسه‌های  
 الف) ۱ μm ب) ۵۰ μm ج) ۱۰۰ nm د) ۵۰۰ nm

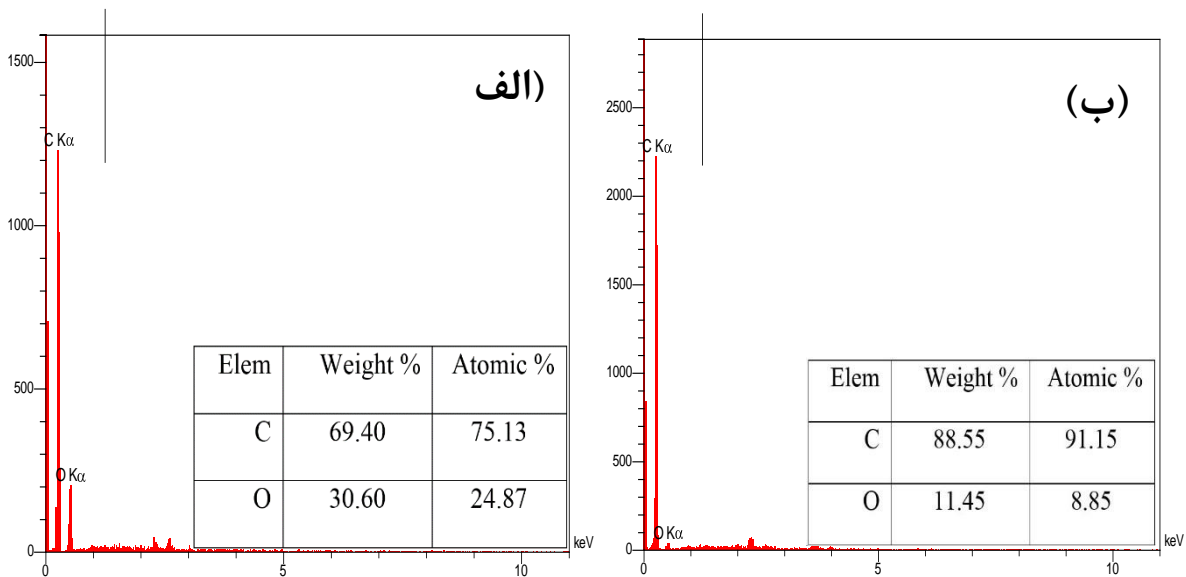




شکل ۴-۱۴: تصاویر ریخت شناسی نمونه Mw-RGO 900 تصاویر ریخت شناسی نمونه GO در مقایسه‌های  
 الف) ۱ μm ب) ۵۰ μm ج) ۱۰۰ nm د) ۵۰۰ nm

#### ۴-۷-۶- طیف نگار EDX

شکل ۴-۱۵ طیف نمونه‌ی MW-RGO 300 و MW-RGO 900 نشان می‌دهد. عنصر اکسیژن بعد از فرآیند کاهش GO تحت حرارت، کاهش یافته است که نشان دهنده‌ی کاهش نقایص ساختاری نمونه‌ها است. نمونه‌ی MW-RGO 300 با اندازه‌گیری قله‌ها نسبت وزنی C به O برابر ۲/۲۹ و نسبت اتمی آن‌ها برابر با ۳/۰۲ است. همچنین در نمونه‌ی MW-RGO 900 نسبت وزنی برابر ۷/۷۳ و نسبت اتمی ۱۰/۲۹ است. در مقایسه‌ی نسبت اتمی و وزنی نمونه MW-RGO 900 بیشتر است که نشان دهنده‌ی موثر بودن دما بر فرآیند کاهش می‌باشد.

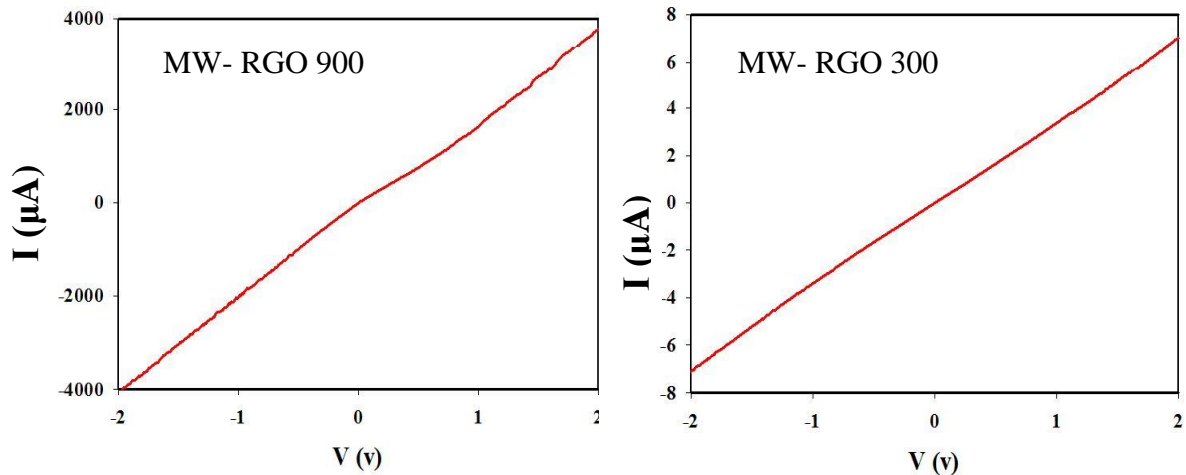


شکل ۴ - ۱۵: آنالیز EDAX نمونه‌ی (الف) MW-RGO 300 و (ب) MW-RGO 900

#### ۴-۷-۶- اندازه‌گیری جریان ولتاژ (I-V)

در شکل ۴-۱۷ تغییرات جریان بر حسب ولتاژ (منحنی  $I - V$ ) برای نمونه‌ها در دمای اتاق تحت روشنایی رسم شده است. که نمونه MW-RGO 900 از رسانندگی بالاتری نسبت به MW-RGO 300

برخورد دار است. در شکل ۴-۱۷ تقارن و خطی بودن نمودارها نشان دهنده‌ی اتصال اهمی در نمونه‌ها است. با استفاده از شیب منحنی جریان - ولتاژ می‌توان مقاومت و رسانندگی نمونه‌ها را محاسبه کرد.



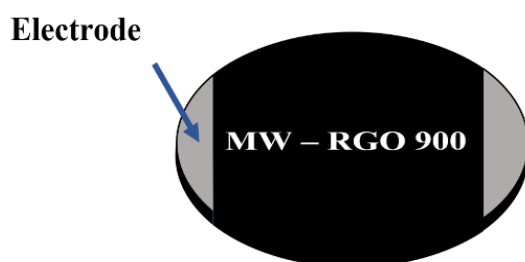
شکل ۴-۱۶: نمودار جریان - ولتاژ نمونه MW-RGO 300 و MW-RGO 900

#### ۴-۵- ساخت نمونه حسگری

برای ساخت نمونه حسگری ۰/۵ mg از پودر اکسید گرافن کاهش یافته بصورت قرصی با ضخامت مشخص تهیه شد. با استفاده از چسب نقره الکتروود گذاری آن صورت گرفت. نمونه درون محفظه‌ی با حجم مشخص قرار گرفت و در دمای اتاق (RT) و  $100^{\circ}\text{C}$  سنجش گاز هدف انجام گرفت.

با ورود گاز هدف به داخل ظرف مقاومت نمونه به مدت ۲۰ دقیقه افزایش یافت و بعد از ثابت شدن مقاومت جهت خروج گاز هدف از داخل ظرف از گاز بی اثر نیتروژن  $\text{N}_2$  به مدت ۲۰ دقیقه استفاده شد تا مقاومت نمونه به همان مقدار اولیه برگردد. مقدار غلظت گاز هدف برحسب ppm با استفاده از فرمول بیان شده در فصل سوم محاسبه شد.





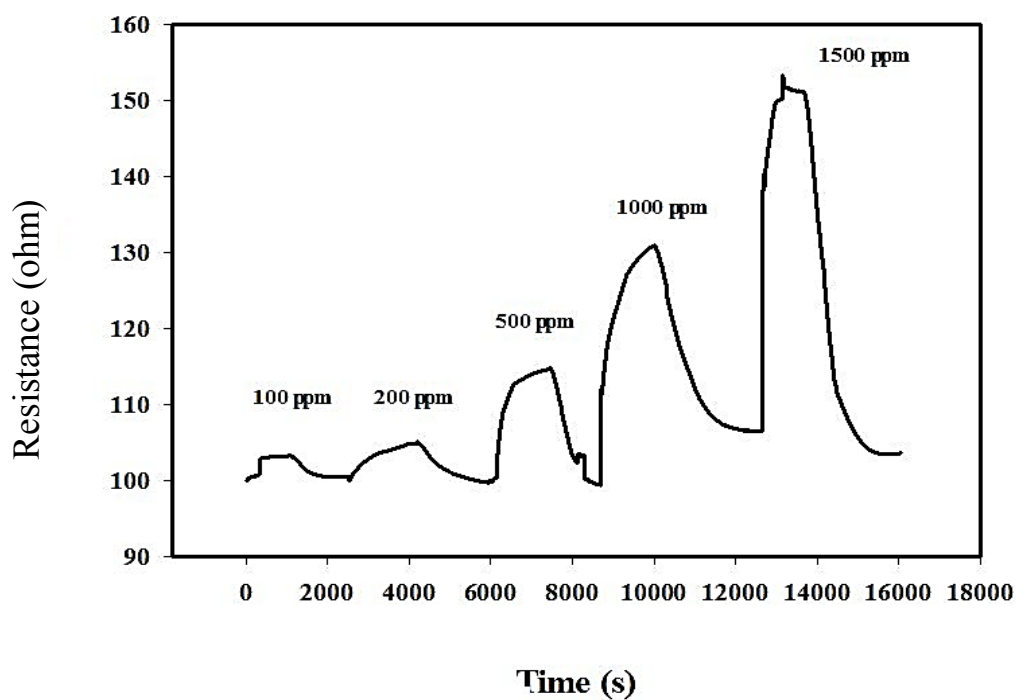
شکل ۴-۱۷: طرحواره ی از نمونه حسگری ساخته شده

شکل ۴-۱۷ طرحواره ی از قطعه حسگری ساخته شده از RGO را نشان می دهد. نمونه در محفظه مخصوص حسگری با حجم مشخص قرار گرفت. سپس با تزریق کردن غلظت های مختلف حسگری نمونه بررسی شد. همچنین از گاز  $N_2$  جهت بازیابی حسگر استفاده گردید.

#### ۴-۵-۱- حسگری گازی

حسگری گازی به روش مقاومت سنجی انجام گرفت. ابتدا قرص به الکتروود متصل می شود. برای غلظت های بیان شده تغییرات مقاومت را بررسی می کنیم. برای انجام حسگری گازی نمونه ی MW ۹۰۰ RGO - به علت دارا بودن رسانندگی بیشتر انتخاب شد. همانطور که مشاهده می شود در هر دو دما با افزایش غلظت گاز، حساسیت افزایش می یابد. حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه در دو دما نشان داده شده است. با در معرض قرار دادن ناحیه سطحی حسگر نسبت به گاز آمونیاک در دمای  $100^{\circ}C$ ، پاسخ گاز با افزایش غلظت گاز از ۱۰۰ تا ۱۵۰۰ ppm به ترتیب از ۰/۶۱٪ به ۰/۴۲/۰۳٪، در دمای حسگری اتاق پاسخ گاز به ترتیب از ۱/۳۷٪ به ۴۲/۳٪ افزایش یافته است.

شکل ۴-۱۸ و ۴-۱۹ نمودار تغییرات مقاومت نمونه حسگری MW - RGO 900 را برای گاز آمونیاک در غلظت های ۱۰۰ تا ۱۵۰۰ ppm در دمای اتاق و دمای  $100^{\circ}C$  نشان می دهد. جدول ۴-۶ و ۴-۷ حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه را در هر دو دما نشان می دهد [۱۵].

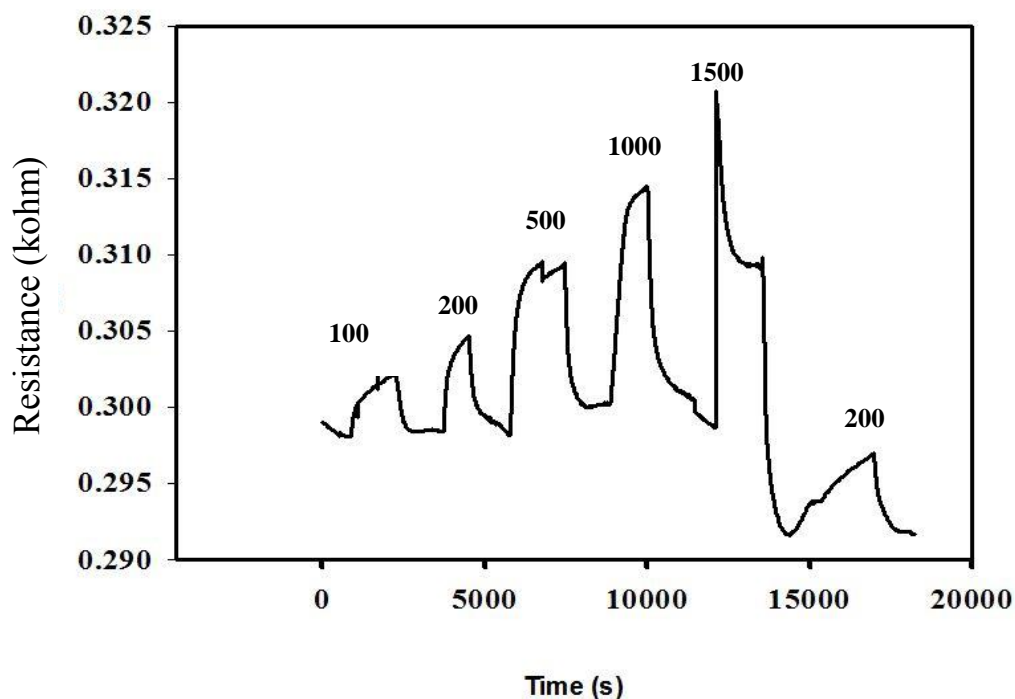


شکل ۴ - ۱۸ : نمودار حسگری گازی آمونیاک برای نمونه Mw - RGO 900 در دمای  $100^{\circ}\text{C}$

جدول ۴ - ۶ : تغییرات مقاومت، حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه Mw - RGO 900 نسبت به غلظت‌های

مختلف گاز آمونیاک در دمای حسگری  $100^{\circ}\text{C}$

Mw-rgo T=RT	تغییرات مقاومت (ohm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (s)	زمان ریکاوری (s)
۱۰۰ ppm	۶/۲	۰/۶۱	۱۹	۵۷۸
۲۰۰ ppm	۹/۵	۰/۹۵	۱/۲۷۱	۱۳۱۹
۵۰۰ ppm	۱۴/۸۸	۱۴/۸۷	۸۲۰	۲۲۰۶
۱۰۰۰ ppm	۳۱/۴۲	۳۱/۶۰	۸۷۴	۱۲۹۹
۱۵۰۰ ppm	۴۲/۸۸	۴۲/۰۳	۴۵۹	۱۳۸۲

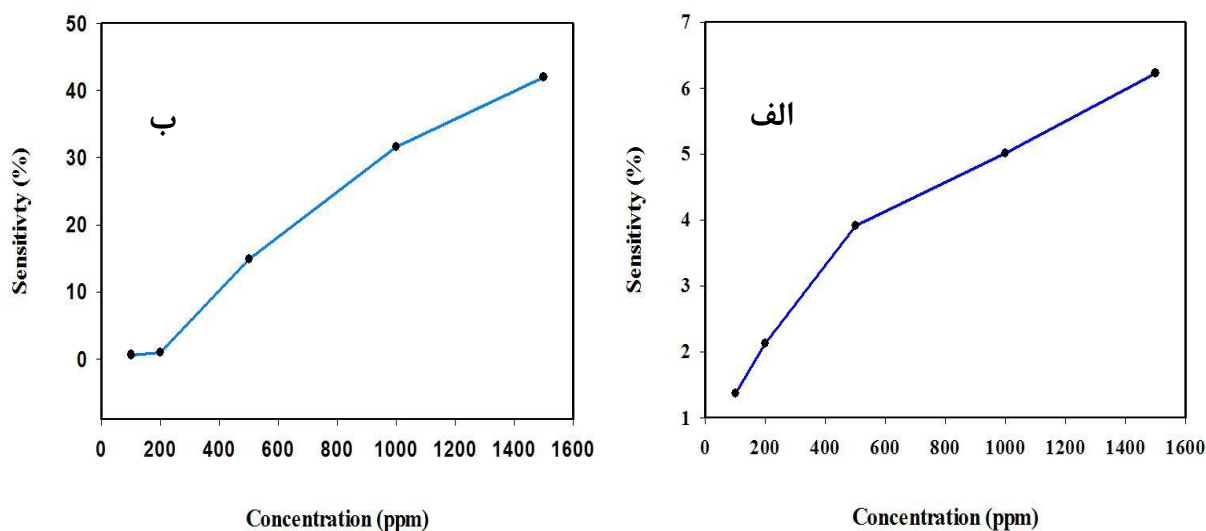


شکل ۴ - ۱۹ : نمودار حسگری گازی برای نمونه Mw - RGO 900 در دمای اتاق

جدول ۴-۷: تغییرات مقاومت، حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه Mw - RGO 900 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک در دمای اتاق

MW-RGO T=100	تغییرات مقاومت (ohm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (s)	زمان ریکاوری (s)
۱۰۰ ppm	۴/۲۷	۱/۳۷	۱۲۰۰	۳۶۳
۲۰۰ ppm	۶/۲۵	۲/۱۳	۵۳۴	۷۸۵
۵۰۰ ppm	۱۱/۲۵	۳/۹۲	۶۱۱	۳۰۹
۱۰۰۰ ppm	۱۴/۲۷	۵/۰۱	۶۱۲	۱۵۰۵
۱۵۰۰ ppm	۲۰/۹۷	۶/۵	۲۲۲۰	۱۷۳۴
۲۰۰ Ppm	۵/۲	۱/۰۷	۲۳۹۶	۵۵۳

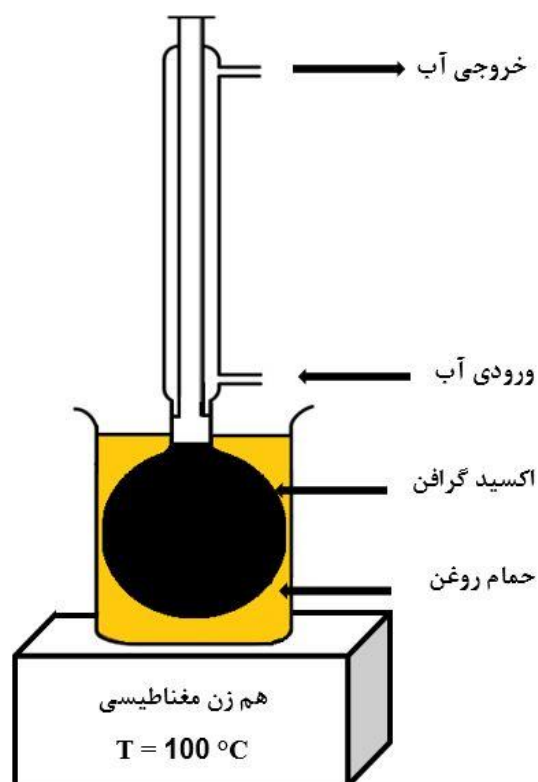
با افزایش غلظت گاز از ۱۰۰ تا ۱۵۰۰ ppm، سطح بزرگتری توسط مولکول‌های گاز هدف جذب شده و به همین علت واکنش‌های سطحی بر روی سطح لایه حسگر افزایش و در نتیجه پاسخ نسبت به گاز هدف افزایش می‌یابد [۳۶]. در شکل ۴-۲۰ نمودار تغییرات حساسیت بر حسب غلظت‌های مختلف نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۰: نمودار تغییرات حساسیت با افزایش غلظت نمونه (Mw - RGO 900 الف) در دمای اتاق (ب) دمای ۱۰۰°C

#### ۴-۶- سنتز اکسید گرافن کاهش یافته با روش شیمیایی

در شکل ۴-۲۱ طرحواره‌ی از روش کاهش شیمیایی GO نشان داده شده است. کاهش GO با استفاده از هیدرازین هیدرات ( $N_2H_4$ ) ۸۰٪ خریداری شده از شرکت مرک که بعنوان یک کاهش دهنده ی قوی و سمی شناخته شده است انجام گرفت.



شکل ۴-۲۱ - طرحواره‌ی از مراحل تهیه اکسید گرافن کاهش یافته با روش شیمیایی در این پایان نامه

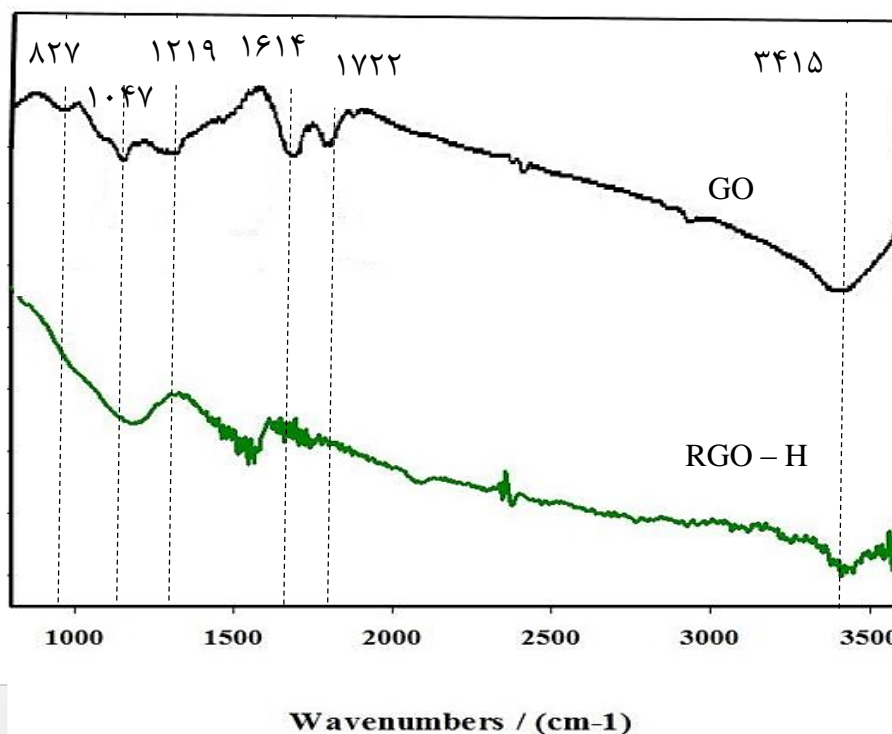
ابتدا ۲۰۰ ml نانو ورقه‌های GO در ۱۰۰ ml آب پراکنده شد و به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق بر روی التراسونیک جهت ایجاد پراکندگی بهتر قرار گرفت. محلول مورد نظر در داخل بالن قرار داده شد و مطابق شکل با اضافه کردن ۱ ml هیدرازین هیدرات و قرار دادن در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۲۴ ساعت تحت سیستم رفلکس فرآیند کاهش انجام شد.

پس از اتمام واکنش کاهش، محصول بدست آمده با آب مقطر شستشو داده شد و در دمای ۶۰ °C خشک شد. انتخاب پارامترها و روش رشد مبتنی بر مقالات دیگران انجام شد. نمونه بدست آمده در این مرحله RGO - H نامگذاری شد [۱۷].

#### ۷-۴- مشخصه یابی اکسید گرافن کاهش یافته به روش شیمیایی

##### ۱-۷-۴- طیف نگار مادون قرمز

در شکل ۲۲-۴ طیف دو نمونه‌ی اکسیدگرافن و اکسید گرافن کاهش یافته به روش شیمیایی مشاهده می‌شود. با مقایسه الگوهای اکسید گرافن با اکسید گرافن کاهش یافته قله‌ای در  $1722\text{ cm}^{-1}$  در نمونه GO وجود دارد و نشان دهنده‌ی پیوند کششی C=O است بعد از کاهش به صورت قابل توجهی کاهش یافته است. همچنین شدت و پهنای قله  $3415\text{ cm}^{-1}$  کاهش یافته است. دیگر قله‌های گروه‌های اکسیژن دار تقریباً از بین رفته‌اند که نشان دهنده‌ی کاهش اکسید گرافن بوده است [۱۷ و ۳۲].



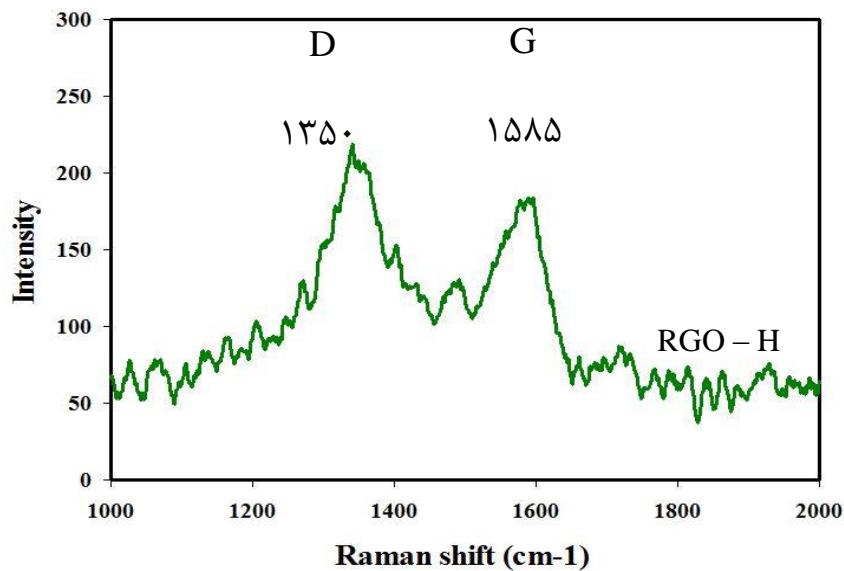
شکل ۲۲-۴ : طیف نگار مادون قرمز RGO - H

#### ۲-۷-۴- طیف سنج رامان اکسید گرافن کاهش یافته با روش شیمیایی

همانطور که در شکل ۲۳-۴ مشاهده می‌شود قله‌های باند D که تقریباً در  $1350\text{ cm}^{-1}$  و قله‌های باند G در  $1585\text{ cm}^{-1}$  در RGO - H ظاهر شده است. نسبت شدت قله باند D به قله باند G برابر با

۱/۱۸ است نسبت به GO افزایش داشته است که بیان کننده‌ی انجام فرآیند کاهش است. از مقایسه

سه نمونه‌ی کاهش یافته نمونه‌ی RGO -T - 900 بیشترین مقدار نسبت را داشته است [۳۴].



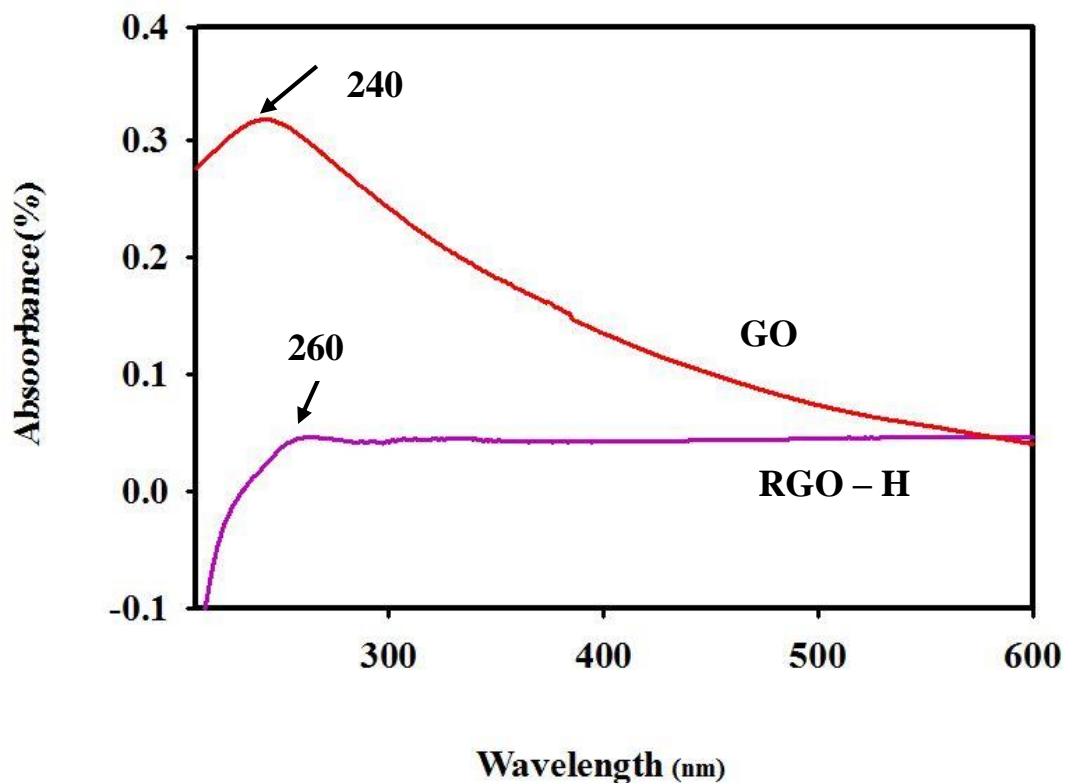
شکل ۴-۲۲: طیف نگار رامان RGO - H

جدول ۴-۸: نسبت شدت قله های نمونه‌های MW-RGO 300 و MW-RGO 900 و RGO - H

نمونه	$I_D/I_G$
GO	۰/۹۶۹
RGO -T - 300	۰/۹۸۶
RGO -T - 900	۱/۳۴
RGO - H	۱/۱۸

#### ۳-۷-۴- ویژگی اپتیکی الگوی مادون قرمز UV

در شکل ۲۴-۴ یک قله جذب در حدود ۲۶۰ nm برای نمونه RGO - H نشان داده شده است. GO دارای قله‌های جذب در ۲۴۰ nm مربوط به پیوند C-C و در حدود ۳۹۰ nm مربوط به C=O است. بعد از کاهش شیمیایی قله اول از ۲۴۰ nm به طول موج ۲۶۰ nm انتقال یافت و قله دوم حذف شده است. این انتقال نشان دهنده‌ی کاهش گروه‌های اکسیژن دار ایجاد شده در صفحات گرافنی و کاهش موفقیت آمیز اکسید گرافن است. انتقال قله ۲۴۰ nm در نمونه‌های MW - RGO 900، RGO - H و MW - RGO 300 به ترتیب در ۳۱۰، ۲۶۰ و ۲۴۵ nm است. بیشترین مقدار مربوط به نمونه‌ی MW - RGO 900 می‌باشد که نشان دهنده‌ی حذف بهتر گروه‌های اکسیژن دار و بازسازی حلقه‌های آروماتیک کربن نسبت به دیگر نمونه‌ها است [۱۷و۸].

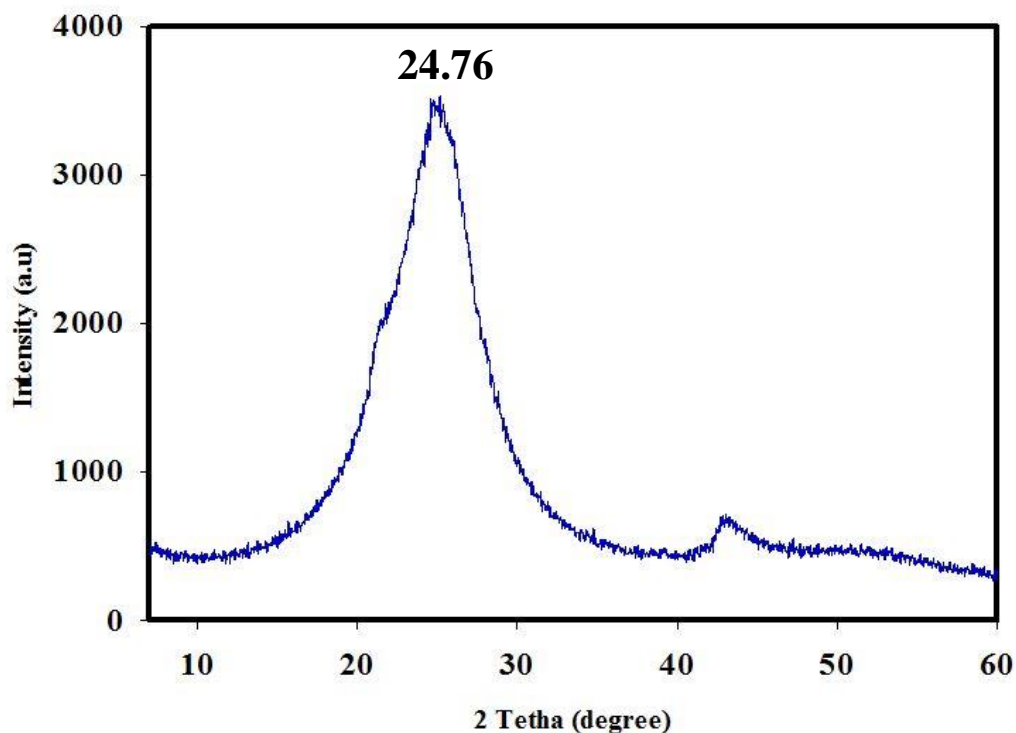


شکل ۲۴-۴ : طیف مادون قرمز RGO - H



#### ۴-۷-۴- الگوی پراش پرتو ایکس

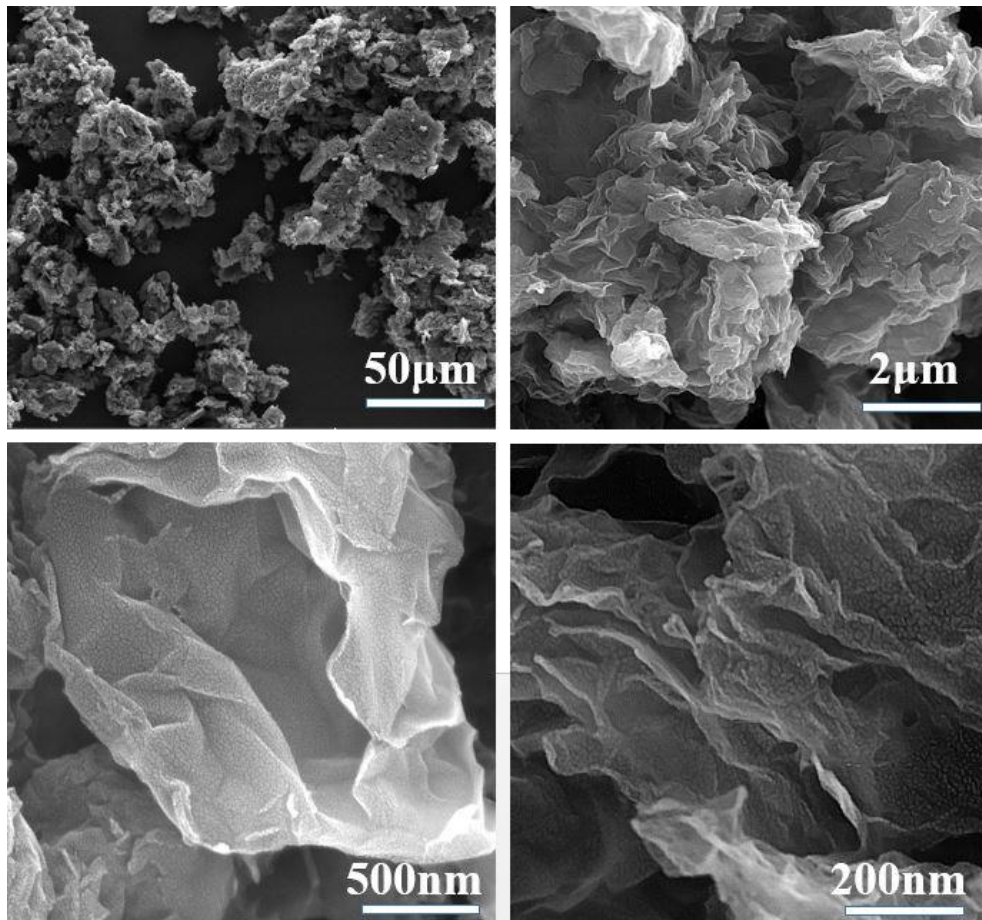
در آنالیز XRD اکسید گرافن کاهش یافته یک قله بزرگ در زاویه حدود  $24/76^\circ$  مشاهده شده است. همانطور که در شکل ۴-۲۵ مشاهده می‌شود در اکسید گرافن کاهش یافته شیمیایی قله مربوط به اکسید گرافن دیده نمی‌شود، که نشان دهندهی حذف گروه‌های اکسیژن‌دار و تشکیل اکسید گرافن کاهش یافته و لایه به لایه شدن نانو ورقه‌های دو بعدی گرافن است [۱۷].



شکل ۴-۲۵: پراش پرتو ایکس اکسید گرافن کاهش یافته به روش شیمیایی

#### ۴-۷-۵- ریخت شناسی

در شکل ۴-۲۶ نانو ورقه‌های دو بعدی اکسید گرافن کاهش یافته با روش شیمیایی در مقایسه‌های مختلف نشان داده شده است.

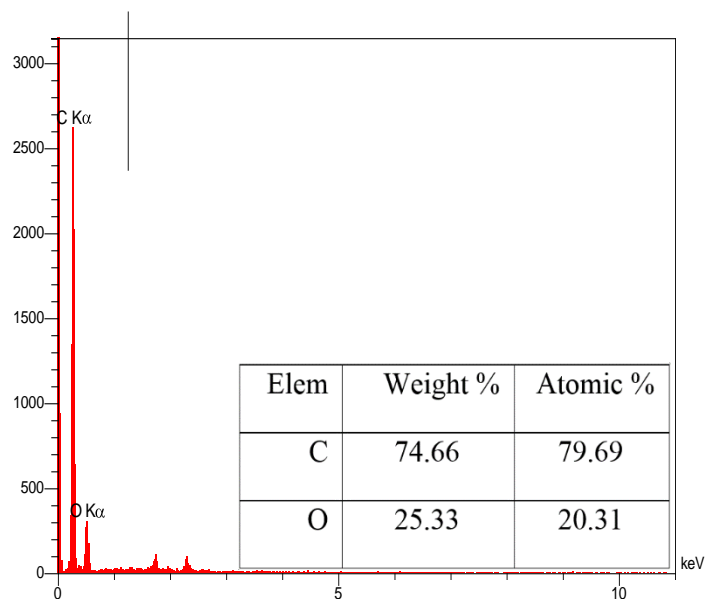


شکل ۴-۲۶: تصاویر ریخت شناسی نمونه RGO - H تصاویر ریخت شناسی نمونه GO در مقایس-

های الف) ۲ μm ب) ۵۰ μm ج) ۲۰۰ nm د) ۵۰۰ nm

#### ۴-۷-۶- طیف نگار EDX

شکل ۴-۲۷ طیف EDX نمونه‌ی RGO - H را نشان می‌دهد. همانطور که انتظار بود نسبت اکسیژن‌ها نسبت به GO کاهش یافته است. در این نمونه نسبت وزنی عنصر کربن به اکسیژن برابر با ۲/۹۴ و نسبت اتمی ۳/۹۲ است. نتایج حاصل بخش ۴-۷-۶ نشان می‌دهد که، نسبت درصدهای وزنی و اتمی نمونه‌ی RGO - H نسبت به نمونه‌ی MW - RGO 300 بیشتر و نسبت به نمونه‌ی MW - RGO 900 کمتر داشته است.



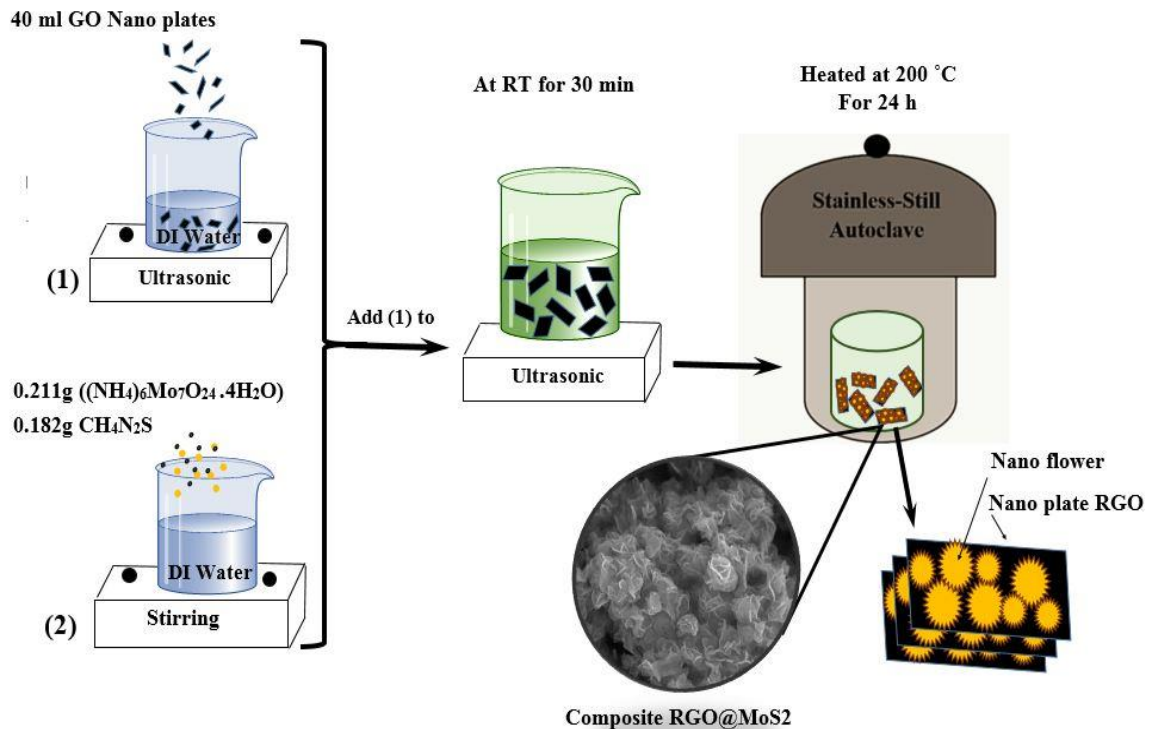
شکل ۴-۲۷ : آنالیز EDAX نمونه‌ی RGO – H سنتز شده

#### ۴-۸- سنتز کامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته با دی سولفید مولیبدن

روش سنتز اجرا شده بر مبنای پژوهش ژوان لی و همکارانش انجام شد [۲۰]. همانطور که در شکل ۴-۲۸ نشان داده شده است با استفاده از روش گرما آبی ابتدا ۴۰ mg اکسید گرافن به ۴۰ ml آب مقطر ۲ بار تقطیر شده اضافه شد و برای مدت ۳۰ دقیقه در التراسونیک قرار گرفت. محلول دیگری حاوی ۲۱۱g / ۱۸۲g تیوره در ۲۰ ml آب دوبار تقطیر شده تهیه گردید که به مدت ۱ ساعت بروی همزن قرار گرفت.

محلول دوم به آرامی به محلول اول اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در التراسونیک قرار گرفت. محلول حاصل به داخل تفلون انتقال داده شد و در راکتور در دمای ۲۰۰ °C برای مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت.

محصول نهایی توسط آب شستشو شد و در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  برای مدت ۱۰ ساعت خشک گردید [۲۰].  
 نمونه بدست آمده در این مرحله را با  $\text{RGO} - \text{MoS}_2$  نامگذاری شد.



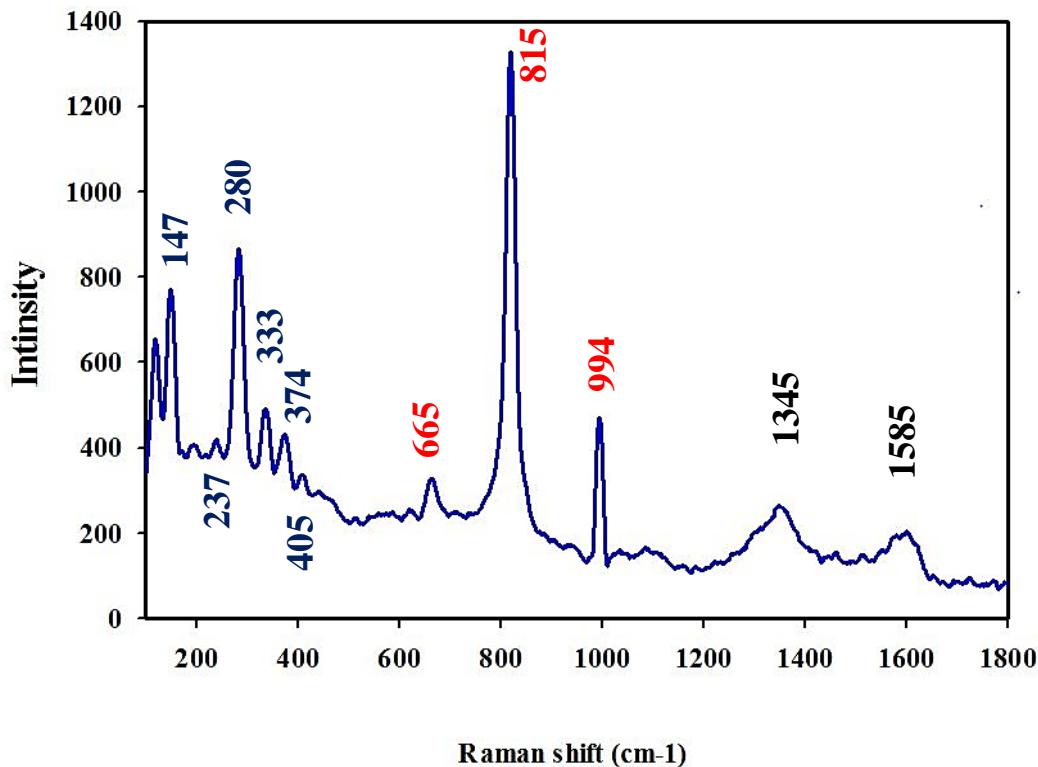
شکل ۴- ۲۸ : طرحواره‌ی از سنتز کامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته با دی‌سولفید مولیبدن با استفاده از روش هیدرترمال

#### ۴-۹- مشخصه‌یابی کامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته با دی‌سولفید مولیبدن

##### ۴-۹-۱- طیف نگار رامان کامپوزیت ( $\text{RGO} - \text{MoS}_2$ )

شکل ۴-۲۹ الگوی طیف رامان نمونه‌ی کامپوزیت  $\text{RGO} - \text{MoS}_2$  را نشان می‌دهد. قله‌های  $1350$  مربوط به نوار D و  $1580\text{cm}^{-1}$  مربوط به نوار G در اکسید گرافن کاهش یافته است که نسبت شدت آنها برابر با  $1/26$  است که در مقایسه با GO افزایش داشته است.

همچنین در مقایسه با نمونه‌های RGO - H و MW - RGO 300 نیز افزایش داشته است.



شکل ۴-۲۹: الگوی طیف رامان نمونه‌ی کامپوزیت RGO - MoS<sub>2</sub> سنتز شده در این پایان نامه با استفاده از روش هیدروترمال

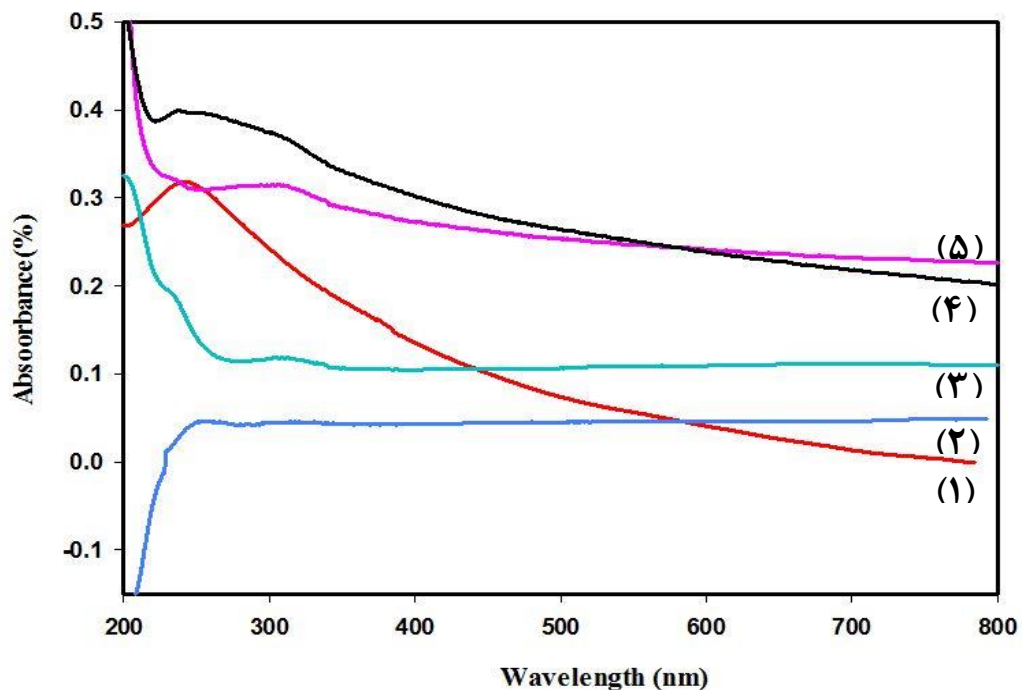
قله‌های ۲۸۰ و ۳۷۵ و  $460 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به مدهای E<sub>1g</sub>، E<sub>2g</sub> و A<sub>1g</sub> برای ساختارهای شش وجهی دی‌سولفید مولیبدن (2H - MoS<sub>2</sub>) است [۲۰]. قله‌های ۳۳۳، ۲۷۳ و  $147 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده‌ی فاز ثانویه T<sub>1</sub> از MoS<sub>2</sub> است که توسط رامان قابل تشخیص است. حضور 1T- MoS<sub>2</sub> می‌تواند منجر به خواص کاتالیزور بهتر شود [۳۷].

قله واقع در  $994 \text{ cm}^{-1}$  می‌تواند به حالت کششی اکسیژن واقع در نوک هشت‌وجهی MoO<sub>6</sub> (Mo<sup>6+</sup>=O) در امتداد محور b، در واقع اکسیژنی که بین هشت وجهی های MoO<sub>6</sub> به اشتراک گذاشته نشده، نسبت داده شود. این قله برای MoO<sub>3</sub> چند لایه نسبتاً ضعیف است. قله واقع شده در  $815 \text{ cm}^{-1}$  به حالت کششی اکسیژن واقع در بین دو اتم Mo همسایه (O-Mo-O) در امتداد محور a اختصاص داده می‌شود که از به اشتراک گذاری گوشه‌ای اکسیژن مشترک در دو هشت وجهی نتیجه می‌شود. این

قله برای  $\text{MoO}_3$  چند لایه نسبتاً قوی است [۳۸ و ۳۹]. قله واقع شده در  $664 \text{ cm}^{-1}$  به حالت کششی اکسیژن واقع در بین سه اتم Mo همسایه (O-Mo-O) نسبت داده می‌شود [۴۰] که به علت اکسید شدن بخش‌های از  $\text{MoS}_2$  زمانیکه در معرض هوا قرار گرفته اند، ایجاد شدند [۱۵]. وجود قله‌های مربوط به RGO و  $\text{MoS}_2$  در رامان نشان دهنده‌ی سنتز کامپوزیت RGO -  $\text{MoS}_2$  است.

#### ۳-۹-۴- ویژگی‌های اپتیکی UV-vis کامپوزیت RGO - $\text{MoS}_2$

در شکل ۴-۳۰ طیف جذب نمونه‌ها حاصل از دستگاه طیف سنج نوری UV نشان داده شده است. در نمونه RGO -  $\text{MoS}_2$  قله جذب  $240 \text{ nm}$  به  $308 \text{ nm}$  منتقل شده است که نشان دهنده‌ی کاهش اکسید گرافن می‌باشد.



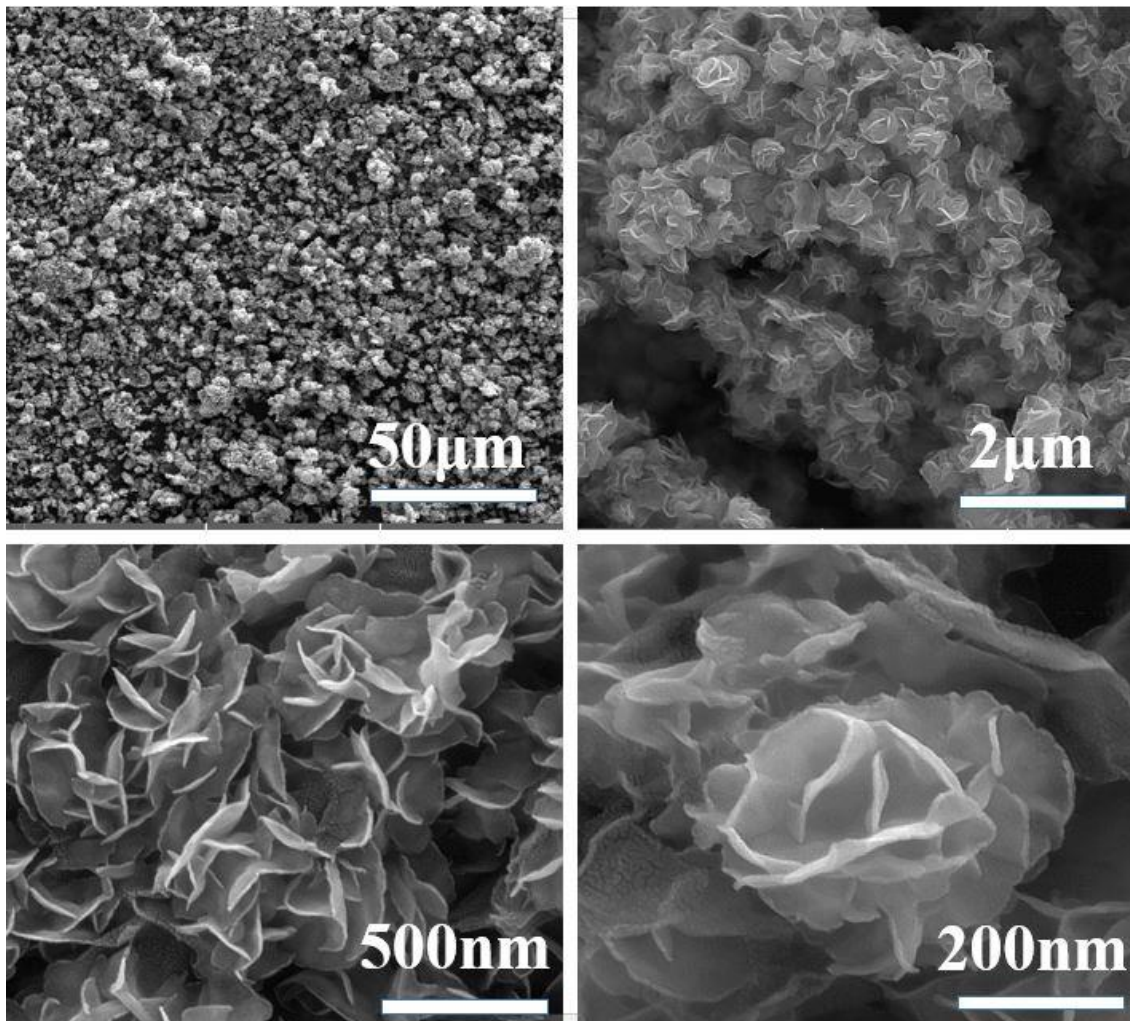
شکل ۴-۳۰: طیف جذب نمونه‌های مختلف سنتز شده (۱) GO (۲) H-RGO (۳)  $\text{MoS}_2$ -RGO

(۴) MW-RGO 300 (۵) MW-RGO 900



#### ۴-۹-۵- ریخت شناسی کامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته با دی سولفید مولیبدن

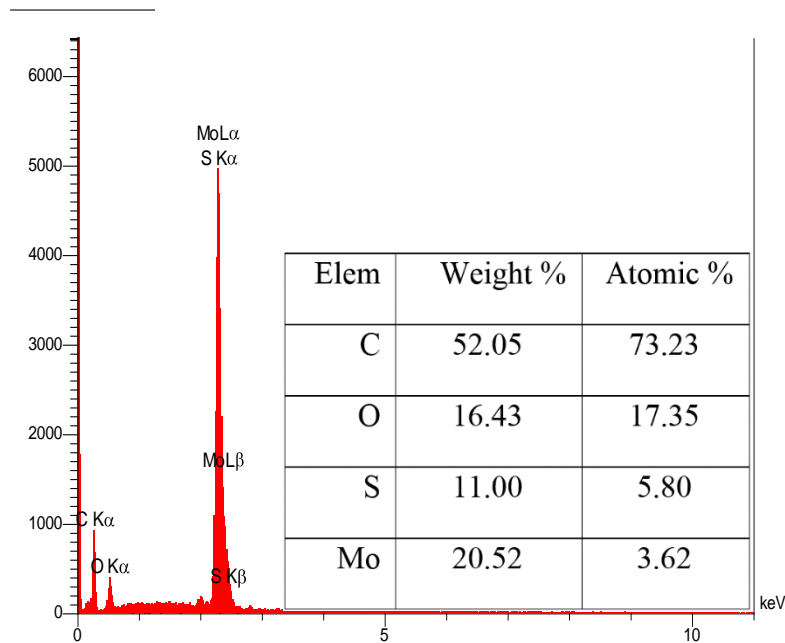
شکل ۴-۳۱ تصاویر ریخت شناسی کامپوزیت RGO - MoS<sub>2</sub> را در مقیاس‌های مختلف نشان می‌دهد. همانطور که در مشاهده می‌شود، نانو گل‌های MoS<sub>2</sub> که بصورت کره‌های تو خالی هستند بروی صفحات RGO قرار گرفته‌اند [۲۰].



شکل ۴-۳۱ : ریخت شناسی نمونه RGO - MoS<sub>2</sub> در مقیاس ۲ μm، ۵۰ μm، ۲۰۰ nm و ۵۰۰ nm

#### ۴-۸- طیف نگار EDX

در شکل ۴-۳۲ آنالیز EDAX نمونه کامپوزیت RGO - MoS<sub>2</sub> نشان داده شده است. همانطور که مشخص است عنصر اصلی کربن و مولیبدن می باشد. نسبت درصد وزنی C به O برابر ۳/۱۶ و نسبت درصد اتمی ۴/۲۲ است. همچنین نسبت وزنی Mo به S برابر ۱/۸ و نسبت درصد اتمی ۰/۶۲ است [۴۰].



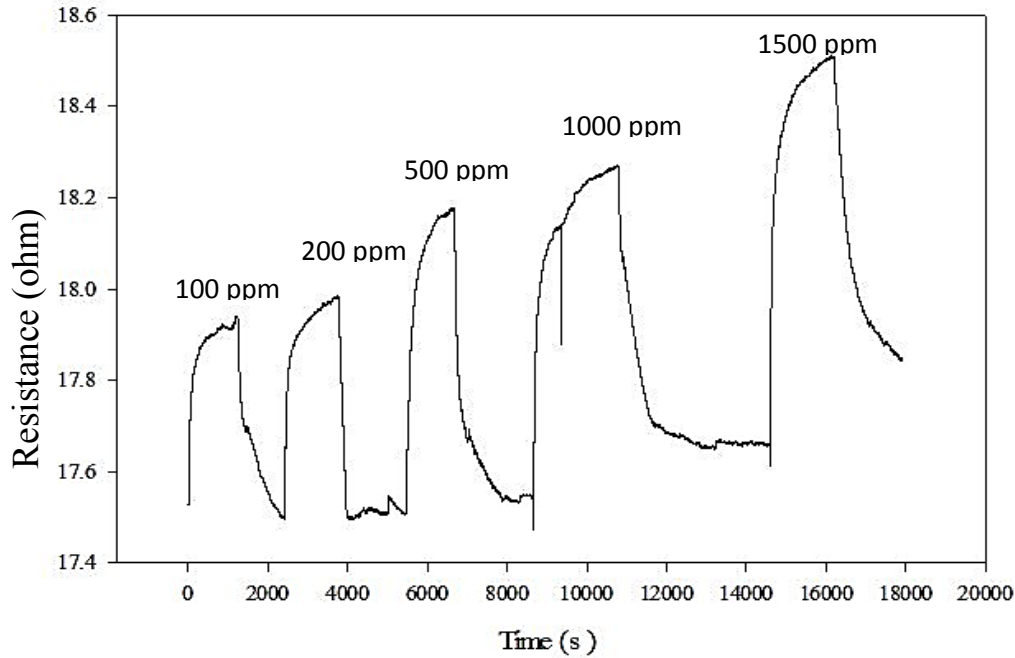
شکل ۴-۳۲: آنالیز EDAX نمونه‌ی RGO - MoS<sub>2</sub> سنتز شده با روش هیدروترمال

#### ۴-۹- حسگری گازی RGO - MoS<sub>2</sub>

نمودار تغییرات مقاومت بر حسب زمان برای نمونه‌ی RGO - MoS<sub>2</sub> برای غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ ppm در دمای اتاق و دمای ۱۰۰°C در شکل ۴-۳۳ و ۴-۳۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در هر دو دما با افزایش غلظت گاز، حساسیت افزایش می‌یابد. حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه در دو دما در جدول ۴-۹ و ۴-۵ نشان داده شده است. با در معرض قرار دادن ناحیه سطحی حسگر به گاز آمونیاک در دمای ۱۰۰°C، با افزایش غلظت گاز از ۱۰۰ تا ۱۵۰۰ ppm پاسخ



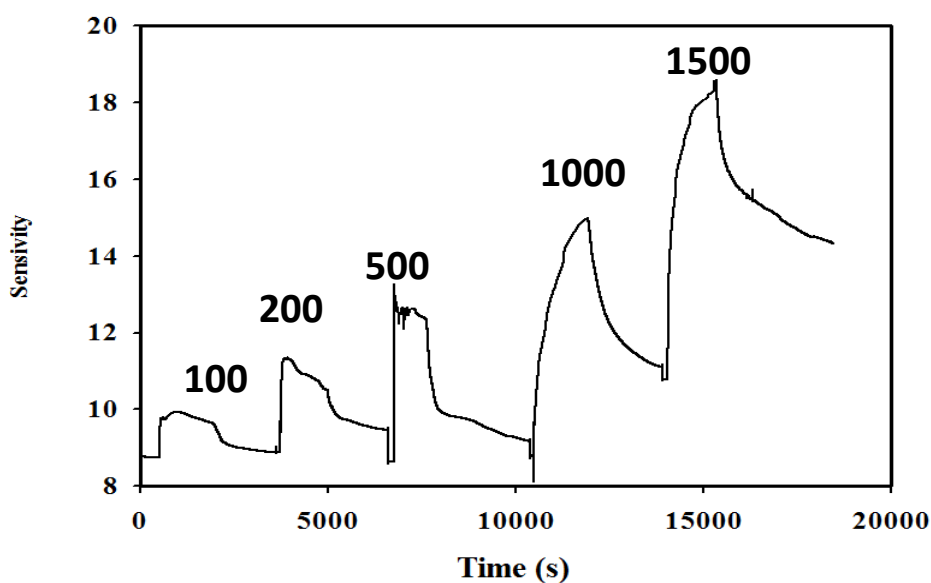
گاز به ترتیب از ۱۴/۶۰٪ به ۷۰/۵۹٪ افزایش یافته است. در دمای اتاق با افزایش غلظت پاسخ گاز به ترتیب از ۱۴/۶۰٪ به ۷۰/۵۰٪ افزایش یافته است.



شکل ۴-۳۳: نمودار تغییرات مقاومت برحسب زمان نمونه‌ی RGO – MOS2 سنتز شده نسبت به گاز NH3 در دمای اتاق برای غلظت‌های ۱۰۰ تا ۱۵۰۰ ppm

جدول ۴-۹: تغییرات مقاومت، حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه‌ی RGO – MOS2 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز NH3 در دمای اتاق

RGO - MoS2	تغییرات مقاومت (ohm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (s)	زمان بازیابی (s)
۱۰۰ ppm	۴/۰	۲/۲	۲۷۵	۶۶۲
۲۰۰ ppm	۵/۰	۳/۳	۳۷۵	۱۶۶
۵۰۰ ppm	۶/۰	۵/۳	۶۵۸	۷۰۲
۱۰۰۰ ppm	۷/۰	۴	۶۱۹	۷۴۱
۱۵۰۰ ppm	۹/۰	۱/۵	۵۳۶	۱۲۳۸

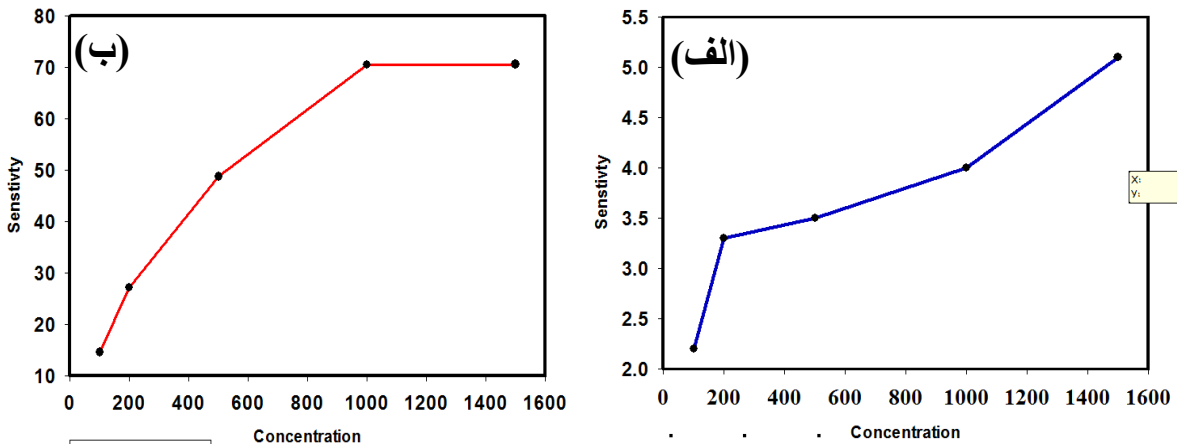


شکل ۵- ۳۴ : نمودار تغییرات مقاومت برحسب زمان نمونه‌ی RGO – MOS2 سنتز شده نسبت به گاز NH3 در دمای ۱۰۰c برای غلظت‌های ۱۰۰ تا ۱۵۰۰ ppm

جدول ۵- ۹ : تغییرات مقاومت، حساسیت، زمان پاسخ و بازیابی نمونه‌ی RGO – MOS2 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز NH3 در دمای ۱۰۰c

RGO - MoS2	تغییرات مقاومت (ohm)	حساسیت (%)	زمان پاسخ (S)	زمان بازیابی (S)
۱۰۰ ppm	۱/۲	۱۴/۶۰	۲۲۵	۱۱۱۷
۲۰۰ ppm	۲/۴۸	۲۷/۱۷	۳۸۳	۹۶۵
۵۰۰ ppm	۴/۳	۴۸/۷۷	۱۹۶	۱۷۴۸
۱۰۰۰ ppm	۶/۲۴	۷۰/۴۵	۳۵۴۶	۹۲۱
۱۵۰۰ ppm	۷/۷	۷۰/۵۰	۱۶۷۸	۱۸۵۲

در شکل ۴-۳۶ نمودار تغییرات حساسیت با افزایش غلظت نمونه‌ی  $\text{RGO@MoS}_2$  در دمای اتاق و  $100^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت از ۱۰۰ تا  $1500\text{ ppm}$  سطح بزرگتری توسط مولکول‌های گاز جذب شده است و واکنش‌های سطحی بر روی لایه حسگر افزایش یافته و در نتیجه پاسخ نسبت به گاز هدف افزایش می‌یابد



شکل ۴-۳۵: نمودار تغییرات حساسیت با افزایش غلظت نمونه‌ی  $\text{RGO@MoS}_2$  (الف) در دمای اتاق و (ب) در دمای  $100^\circ\text{C}$

#### ۴-۹- جمع‌بندی

در این فصل با استفاده از روش هامرز بهبود یافته اکسید گرافن سنتز شد. سپس با دو روش کاهش حرارتی و شیمیایی اکسید گرافن کاهش یافته تهیه گردید. در روش حرارتی ابتدا اکسید گرافن لایه لایه سنتز شده و سپس تحت دمای بالا در خلا کاهش یافت و با استفاده از ماکروبوو عملیات کاهش بهبود داده شد. در روش شیمیایی با استفاده از هیدرازین هیدرات به عنوان ماده‌ی کاهنده فرآیند کاهش با عملیات رفلاکس انجام گرفت. با استفاده از روش هیدروترمال کامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته با دی سولفید مولیبدن تهیه شد. با استفاده از دستگاه‌های آنالیز مشخصه‌یابی نمونه‌ها صورت گرفت. همچنین حسگری گازی نمونه‌ها در دمای اتاق و  $100^\circ\text{C}$  برای گاز آمونیاک در غلظت‌های مختلف انجام شد.



فصل پنجم

نتایج و پیشنهادات

## ۵-۱- نتیجه گیری

در این پژوهش خواص حسگری گازی و نوری نمونه‌های سنتز شده مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور اکسید گرافن کاهش یافته با استفاده از دو روش حرارتی و شیمیایی تهیه شد و همچنین نمونه کامپوزیت ( $\text{RGO@MoS}_2$ ) با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شد. در این راستا ابتدا اکسید گرافن با استفاده از روش هامرز بهبود یافته سنتز گردید. در روش کاهش حرارتی اکسید گرافن با استفاده از روش حرارتی در دو دمای مختلف کاهش داده شد و برای بهبود کاهش از روش ماکروبوو استفاده گردید و تاثیر دما بر فرآیند کاهش مورد بررسی قرار گرفت. در روش کاهش شیمیایی با استفاده از هیدرازین هیدرات و سیستم رفلکس کاهش صورت گرفت. برای تهیه کامپوزیت  $\text{RGO@MoS}_2$  از اکسید گرافن استفاده شد. به منظور بررسی خواص نمونه‌ها از آنالیزهای XRD، FE-SEM، FT-IR، EDX، RAMAN و طیف نگار UV-VIS استفاده گردید.

مشخصه یابی FT-IR فرآیند تبدیل شدن گرافیت به اکسیدگرافن در فرآیند اکسایش و در نهایت به اکسید گرافن کاهش یافته و از بین رفتن گروه‌های اکسیژن دار بعد از فرآیند کاهش نشان می‌دهد. در نمونه MW- RGO 900 پهنای و شدت قله‌ها نسبت به MW- RGO 300 و RGO - H کاهش بیشتر داشته است که نشان دهنده‌ی حذف بیشتر گروه‌های اکسیژن دار مانند OH در طی فرآیند کاهش است. تغییرات نسبت شدت دو قله در طیف رامان نشان دهنده‌ی تبدیل اکسید گرافن به اکسید گرافن کاهش یافته بیشتر است. مقایسه نسبت شدت قله‌ها در آنالیز رامان برای نمونه‌های کاهش یافته دریافتیم که به ترتیب شدت قله‌ها به ترتیب در روش هیدرازین سپس در MW- RGO 900 و در نهایت در MW- RGO 300 است. نمودار جریان - ولتاژ رسانندگی عالی نمونه MW- RGO 900 و MW- RGO 300 را نشان داد. در دمای اتاق دریافتیم که تمام نمونه‌ها مقاومتی در حد اهم از خود نشان می‌دهند. در مقایسه دو نمونه حاصل از روش کاهش حرارتی، در بررسی اثر دما بر روند کاهش، دریافتیم که دما بیشتر باعث از بین رفتن بیشتر نقایص ساختاری در واقع گروه‌های اکسیژن دار، می‌شود و در نهایت

باعث افزایش رسانندگی نانو ورقه‌های گرافنی می‌باشد. خصوصیات گرافنی در نمونه‌های کاهش حرارتی با افزایش دما افزایش یافت. در ریخت شناسی نمونه‌ها نانو صفحات دو بعدی مچاله شده برای تمامی نمونه‌ها مشاهده می‌شود. در آنالیز پراش پرتو ایکس به وضوح روند افزایش فاصله نانو ورقه‌های گرافنی از یکدیگر نشان داده شده است.

حسگر گازی نمونه اکسید گرافن کاهش یافته در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به علت داشتن رسانندگی بیشتر نسبت به دو نمونه کاهش یافته دیگر و نانو کامپوزیت اکسید گرافن و دی سولفید مولیبدن مورد بررسی قرار گرفت. حسگری با گاز هدف آمونیاک برای غلظت‌های مختلف از  $200\text{ ppm}$  تا  $1500\text{ ppm}$  در دمای اتاق و دمای  $100^{\circ}\text{C}$  ارزیابی شد. حساسیت حاصل از حسگری اکسید گرافن کاهش یافته در دمای  $900^{\circ}\text{C}$ ، در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  نسبت به دمای اتاق بیشتر بود.

از نتایج حاصل از حسگری، نمونه‌ها تحت دما حساسیت بیشتری نسبت به گاز هدف از خود نشان دادند. همچنین نمونه کامپوزیت حساسیت و پاسخ بهتری نسبت به نمونه اکسید گرافن کاهش یافته داشته است.

## ۵-۲- پیشنهادات

- ۱- اکسید گرافن با روش‌های دیگر هارمز جهت صرفه جویی در زمان و انرژی تهیه گردد.
- ۲- جهت کاهش اکسید گرافن تهیه شده از روش هارمز از عوامل کاهش دهنده‌ی سبز مانند ویتامین C و غیره استفاده گردد. این مواد بر خلاف هیدرازین هیدرات که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت تولید مواد سمی نمی‌کنند و برای محیط زیست ضرری در پی ندارد.
- ۳- تهیه کامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته و دی سولفید مولیبدن با استفاده از اکسید گرافن کاهش یافته و مقایسه حسگری آن با کامپوزیتی که در این پژوهش تهیه شده است.
- ۴- خواص آنتی باکتریال اکسید گرافن کاهش یافته حرارتی و شیمیایی و همچنین نانو کامپوزیت تهیه شده بررسی شود.

۵- با توجه به حسگری اکسید گرافن کاهش یافته و همچنین پلیمرها در دمای اتاق سنتز کامپوزیت های پلیمری برمبنای گرافن جهت کاربرد حسگرگازی در دمای اتاق موفقیت امیز خواهد بود.



- [١] N. Martin and J.-F. Nierengarten, *Supramolecular chemistry of fullerenes and carbon nanotubes*: John Wiley & Sons, 2012.
- [٢] T. Wezeman, K. S. Masters, and S. Bräse, "Double trouble—the art of synthesis of chiral dimeric natural products," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, pp. 4524-4526, 2014.
- [٣] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y. S. Kang, "Synthesis of graphene and its applications: a review," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 35, pp. 52-71, 2010.
- [٤] J. Zhao, L. Liu, and F. Li, *Graphene oxide: physics and applications* vol. 1: Springer, 2015.
- [٥] C. K. Chua and M. Pumera, "Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, pp. 291-312, 2014.
- [٦] K. De Silva, H.-H. Huang, R. Joshi, and M. Yoshimura, "Chemical reduction of graphene oxide using green reductants," *Carbon*, vol. 119, pp. 190-199, 2017.
- [٧] M. Sajibul, A. Bhuyan, M. N. Uddin, M. M. Islam, F. A. Bipasha, and S. S. Hossain, "Synthesis of graphene," *International Nano Letters*, vol. 6, p. 65, 2016.
- [٨] V. B. Mohan, K.-t. Lau, D. Hui, and D. Bhattacharyya, "Graphene-based materials and their composites: a review on production, applications and product limitations," *Composites Part B: Engineering*, vol. 142, pp. 200-220, 2018.
- [٩] X. Wu, Y. Xing, D. Pierce, and J. X. Zhao, "One-pot synthesis of reduced graphene oxide/metal (oxide) composites," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, pp. 37962-37971, 2017.
- [١٠] M. Landmann, E. Rauls, and W. Schmidt, "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>," *Journal of physics: condensed matter*, vol. 24, p. 195503, 2012.
- [١١] M. De, S. S. Chou, and V. P. Dravid, "Graphene oxide as an enzyme inhibitor: modulation of activity of  $\alpha$ -chymotrypsin," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 17524-17527, 2011.
- [١٢] G. Eranna, B. Joshi, D. Runthala, and R. Gupta, "Oxide materials for development of integrated gas sensors—a comprehensive review," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 29, pp. 111-188, 2004.
- [١٣] H. Nian, J. Wang, H. Wu, J.-G. Lo, K.-H. Chiu, J. G. Pounds, *et al.*, "Electrochemical immunoassay of cotinine in serum based on nanoparticle probe and immunochromatographic strip " *Analytica chimica acta*, vol. 713, pp. 50-55, 2012.

- [۱۴] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, *et al.*, "Improved synthesis of graphene oxide," *ACS nano*, vol. 4, pp. 4806-4814, 2010.
- [۱۵] A. Venkatesan, S. Rathi, I.-y. Lee, J. Park, D. Lim, M. Kang, *et al.*, "Molybdenum disulfide nanoparticles decorated reduced graphene oxide: highly sensitive and selective hydrogen sensor," *Nanotechnology*, vol. 28, p. 365501, 2017.
- [۱۶] S. N. Alam, N. Sharma, and L. Kumar, "Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO)," *Graphene*, vol. 6, pp. 1-18, 2017.
- [۱۷] M. Aslam, M. Kalyar, and Z. Raza, "Synthesis and structural characterization of separate graphene oxide and reduced graphene oxide nanosheets," *Materials Research Express*, vol. 3, p. 105036, 2016.
- [۱۸] H. Saleem, M. Haneef, and H. Y. Abbasi, "Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 204, pp. 1-7, 2018.
- [۱۹] R. Ghosh, A. Midya, S. Santra, S. K. Ray, and P. K. Guha, "Chemically reduced graphene oxide for ammonia detection at room temperature," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 5, pp. 7599-76۰۳, ۲۰۱۳.
- [۲۰] X. Li, C. Zhang, S. Xin, Z. Yang, Y. Li, D. Zhang, *et al.*, "Facile synthesis of MoS<sub>2</sub>/reduced graphene oxide@ polyaniline for high-performance supercapacitors," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 8, pp. 21373-21380, 2016.
- [۲۱] W. Shi, S. Song, and H. Zhang, "Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, pp. 5714-5743, 2013.
- [۲۲] B. M. Tissue, "Ultraviolet and visible absorption spectroscopy," *Characterization of Materials*, pp. 1-13, 2002.
- [۲۳] Elton N. Kaufmann, (2003), **Characterization of Material**, John Wiley & Sons, INC.
- [۲۴] کریشنر. هه، ۱۳۷۰، شناسایی مواد به کمک اشعه ایکس، عباس طائب، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، تهران.
- [۲۵] B. Fultz and J. M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*: Springer Science & Business Media, 2012.
- [۲۶] U. Alver, T. Kılınç, E. Bacaksız, T. Küçükömeroğlu, S. Nezir, I. Mutlu, *et al.*, "Synthesis and characterization of spray pyrolysis Zinc Oxide microrods," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 3448-3451, 2007.
- [۲۷] A. A. Sagade and R. Sharma, "Copper sulphide (Cu<sub>2</sub>S) as an ammonia gas sensor working at room temperature," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 133, pp. 135-143, 2008.

- [28] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, *et al.*, "Generation of X-rays in the SEM specimen," in *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, ed: Springer, 2003, pp. 271-296.
- [29] P. Vandenabeele, *Practical Raman spectroscopy: an introduction*: Wiley Online Library, 2013.
- [30] Y.-F. Sun, S.-B. Liu, F.-L. Meng, J.-Y. Liu, Z. Jin, L.-T. Kong, *et al.*, "Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review," *Sensors*, vol. 12, pp. 2610-2631, 2012.
- [31] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, and R. Gao, "Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors," *Sensors*, vol. 10, pp. 2088-2106, 2010.
- [32] N. Cao and Y. Zhang, "Study of reduced graphene oxide preparation by Hummers' method and related characterization," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, p. 2, 2015.
- [33] D. Voiry, J. Yang, J. Kupferberg, R. Fullon, C. Lee, H. Y. Jeong, *et al.*, "High-quality graphene via microwave reduction of solution-exfoliated graphene oxide," *Science*, vol. 353, pp. 1413-1416, 2016.
- [34] W.-S. Jiang, C. Yang, G.-X. Chen, X.-Q. Yan, S.-N. Chen, B.-W. Su, *et al.*, "Preparation of high-quality graphene using triggered microwave reduction under an air atmosphere," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 6, pp. 1829-1835, 2018.
- [35] A. Mane and A. Moholkar, "Orthorhombic MoO<sub>3</sub> nanobelts based NO<sub>2</sub> gas sensor," *Applied Surface Science*, vol. 405, pp. 427-440, 2017.
- [36] X. Zhao, X. Ma, Q. Lu, Q. Li, C. Han, Z. Xing, *et al.*, "FeS<sub>2</sub>-doped MoS<sub>2</sub> nanoflower with the dominant 1T-MoS<sub>2</sub> phase as an excellent electrocatalyst for high-performance hydrogen evolution," *Electrochimica Acta*, vol. 249, pp. 72-78, 2017.
- [37] K. Eda, "Raman spectra of hydrogen molybdenum bronze, H<sub>0.30</sub>MoO<sub>3</sub>," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 98, pp. 350-357, 1992.
- [38] T. Siciliano, A. Tepore, E. Filippo, G. Micocci, and M. Tepore, "Characteristics of molybdenum trioxide nanobelts prepared by thermal evaporation technique," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 114, pp. 687-691, 2009.
- [39] T. He and J. Yao, "Photochromism of molybdenum oxide," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, pp. 125-143, 2003.
- [40] K. Chang and W. Chen, "L-cysteine-assisted synthesis of layered MoS<sub>2</sub>/graphene composites with excellent electrochemical performances for lithium ion batteries," *ACS nano*, vol. 5, pp. 4720-4728, 2011.



## **Abstract**

Two-dimensional transition metal dichalcogenides (2D TMDs) are a family of materials consisting of over 40 compounds with the generalized formula of  $\text{MX}_2$ . In the bulk form,  $\text{MX}_2$  compounds are layered materials (van der Waals solids) in which there is strong intralayer bonding and weak interlayer bonding. After the synthesis of graphene, in the first year of this century, a wide research field on two-dimensional materials opens. In this thesis, graphene oxide, thermally reduced graphene oxide, chemically reduced graphene oxide, and molybdenum sulfide/reduced graphene oxide Nano-composites were synthesized and characterized. Their gas sensing properties were studied. The structural properties, elemental composition, surface morphology of the synthesized samples were studied by XRD, FT-IR, RAMAN, EDAX, FE-SEM and UV-vis analysis methods, respectively. In this research, Graphene oxide (GO) was produced via modified Hummer method using graphite powder and potassium permanganate ( $\text{KMnO}_4$ ). Graphene oxide results from the breakdown of weak van der Waals bonds between two-dimensional graphite layers. In this process, functional groups are formed between the plates. In order to reduce the graphene oxide Chemical reduction and thermal reduction at 300, 900 °C was used. Then thermal reduction sample was improved via microwave method. Also Molybdenum sulfide/reduced graphene oxide composite was prepared by hydrothermal method. In Raman analysis, changes in the intensity ratio of the twin RGO peaks relative to the GO indicate a successful and excellent reduction using this method. The results of the infrared spectrometry show a decrease in the intensity of the peaks of the oxygenated groups and the oxidation process. The microscopic images of the samples also show the two-dimensional structure of the RGO crumpled sheets and molybdenum disulfide Nano-flower. Graphene oxide is an insulating material that exhibit excellent conductivity after reduction process. The synthesized composite sensor showed better sensitivity compare with the reduced graphene oxide sensor at room temperature and 100 °C.

**Keywords:** Hummer's method, Reduced Graphene Oxide Nanocomposite / Molybdenum Disulfide, Gas Sensor



Shahrood University of  
Technology

Faculty of physics and Nuclear Engineering

MSC Thesis in Nanophysics

Synthesis, characterization and investigating physical  
properties of graphene nano-composites

By: Mahdie Mehrabifar

Supervisor:

Dr. Mohammad Bagher Rahmani

September 2019