

بررسی خواص ساختاری و اپتیکی اکسیدگرافن آلاینده با هترواتم‌های نیتروژن، فسفر و گوگرد

قدسیه شهروزی^۱، علی بهاری^{۱*}، حسن خندان فدافن^۲

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان

* Corresponding author's E-mail: a.bahari@umz.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، اثر آلاینش با عناصر نیتروژن، فسفر و گوگرد بر خواص ساختاری و اپتیکی اکسید گرافن (GO) مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های GO خالص و آلاینده با روش هامرز اصلاح‌شده و فرآیند هیدروترمال سنتز شدند. ویژگی‌های ساختاری با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و خواص اپتیکی با طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) ارزیابی گردید. نتایج XRD نشان داد که آلاینش منجر به حذف قله (۰۰۱) GO در زاویه 12.027° درجه و ظهور قله پهن (۰۰۲) در محدوده 22° تا 25° درجه می‌شود که بیانگر کاهش فاصله بین‌لایه‌ای از 0.72 نانومتر به حدود 0.35 تا 0.38 نانومتر و بازسازی نسبی شبکه sp^2 است. کمترین فاصله بین‌لایه‌ای مربوط به نمونه آلاینده با فسفر (PGO) بود. بررسی‌های اپتیکی افزایش گاف انرژی در نمونه‌های آلاینده نسبت به GO (1.75 eV) را نشان داد که به ترتیب برای نمونه‌های آلاینده با گوگرد (SGO)، نیتروژن (NGO) و فسفر (PGO) برابر 2.06 ، 2.04 و 1.88 eV الکترون‌ولت به‌دست آمد. نتایج تأیید می‌کند که نوع عنصر آلاینده نقش مهمی در تنظیم خواص ساختاری و اپتیکی اکسید گرافن ایفا می‌کند.

کلیدواژه‌ها: اکسید گرافن، آلاینش، هترواتم، پراش پرتو ایکس، گاف انرژی نوری

Structural and Optical Properties of Graphene Oxide Doped with Nitrogen, Phosphorus, and Sulfur Heteroatoms

Ghodsieh, Shahruzi¹; Ali, Bahari^{1*}; Hassan, Khandan Fadafan²

¹ Department of Physics, Faculty of Science, University of Mazandaran, Babolsar

² Department of Physics, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan

* Corresponding author's E-mail: a.bahari@umz.ac.ir

Abstract

In this study, the effect of doping with nitrogen, phosphorus, and sulfur on the structural and optical properties of graphene oxide (GO) was investigated. Pure and doped GO samples were synthesized using modified Hummers method and hydrothermal process. Structural characteristics were evaluated using X-ray diffraction (XRD) and optical properties were studied by UV-Vis spectroscopy. XRD results showed that doping leads to the disappearance of the GO (001) peak at 12.027° and the emergence of a broad (002) peak in the 22 - 25° range, indicating a decrease in interlayer spacing from 0.72 nm to about 0.35 - 0.38 nm and partial restoration of the sp^2 network. The smallest interlayer spacing was observed for phosphorus-doped GO (PGO). Optical investigations revealed an increase in bandgap for doped samples compared to pure GO (1.75 eV), with values of 2.06 , 2.04 , and 1.88 eV for sulfur-doped (SGO), nitrogen-doped (NGO), and phosphorus-doped (PGO) samples, respectively. The results confirm that the type of dopant element plays a crucial role in tuning the structural and optical properties of graphene oxide.

Keywords: Graphene oxide, Doping, Heteroatom, X-ray diffraction, Optical bandgap.

۱- مقدمه

گرافن، به عنوان یک ماده دوبعدی با ساختار شش ضلعی از اتم‌های کربن و پیوندهای هیبریدی sp^2 ، به دلیل خواص الکتریکی، حرارتی و مکانیکی ممتاز، توجه گسترده‌ای را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است. با این حال، به کارگیری مستقیم گرافن در بسیاری از کاربردهای عملی، به ویژه در سامانه‌های کامپوزیتی، با چالش‌هایی نظیر تجمع لایه‌ها، پخش پذیری ضعیف و کنترل ناپذیری خواص الکترونیکی همراه است. در این راستا، اکسید گرافن (GO) به عنوان مشتق اکسید شده گرافن، گزینه‌ای مناسب برای غلبه بر این محدودیت‌ها محسوب می‌شود [۱]. اکسید گرافن ماده‌ای دوبعدی، تک لایه و آبدوست است که در اثر اکسیداسیون گرافیت با عوامل اکسنده قوی حاصل می‌شود. حضور گروه‌های عاملی اکسیژنه نظیر هیدروکسیل، اپوکسی و کربوکسیل بر سطح و لبه‌های صفحات GO، موجب افزایش فاصله بین لایه‌ای، پخش پذیری مناسب در محیط‌های آبی و قابلیت برهم کنش شیمیایی مؤثر با ماتریس‌های مختلف می‌گردد. این ویژگی‌ها، اکسید گرافن را به ماده‌ای مطلوب برای استفاده در نانوکامپوزیت‌ها، سامانه‌های ذخیره سازی انرژی، حسگرها و کاربردهای زیست پزشکی تبدیل کرده است [۲]. با وجود این مزایا، حضور گروه‌های اکسیژنی و به هم ریختگی شبکه گرافنی در اکسید گرافن، منجر به کاهش شدید رسانایی الکتریکی و حرارتی و تغییر در ساختار بلوری آن می‌شود. از سوی دیگر، گرافن تک لایه دارای شکاف نواری تقریباً صفر بوده و رفتار شبه فلزی از خود نشان می‌دهد که این موضوع، کاربرد آن را در ادوات اپتوالکترونیکی و نیمه رسانا محدود می‌سازد. بنابراین، مهندسی ساختار الکترونیکی و تنظیم خواص اپتیکی این مواد، به عنوان یک ضرورت پژوهشی مطرح است.

یکی از راهکارهای مؤثر برای اصلاح همزمان خواص ساختاری، الکترونیکی و اپتیکی گرافن و اکسید گرافن، آرایش با عناصر هترواتم است. آرایش با عناصری نظیر نیتروژن (N)، فسفر (P) و گوگرد (S) می‌تواند با ایجاد نقص‌های کنترل شده، تغییر در چگالی حالات الکترونی و جابجایی سطح فرمی، منجر به القای شکاف نواری، بهبود انتقال بار و تنظیم پاسخ نوری ماده در ناحیه مرئی و فرابنفش شود [۳]. نوع و الکترونگاتیویته عنصر آلاینده نقش تعیین کننده‌ای در نحوه تغییرات ساختاری و اپتیکی ایجاد شده در شبکه کربنی ایفا می‌کند [۴].

در این پژوهش، اکسید گرافن به صورت جداگانه با عناصر نیتروژن، فسفر و گوگرد آرایش داده شده و تأثیر هر یک از این عناصر بر ویژگی‌های ساختاری و خواص اپتیکی نمونه‌های حاصل مورد بررسی قرار گرفته است. هدف اصلی این مطالعه، مقایسه اثر نوع آرایش بر تغییر ساختار بلوری، فاصله بین لایه‌ای و پاسخ نوری اکسید گرافن و فراهم کردن درک بهتری از نقش هترواتم‌ها در تنظیم خواص فیزیکی این مواد است.

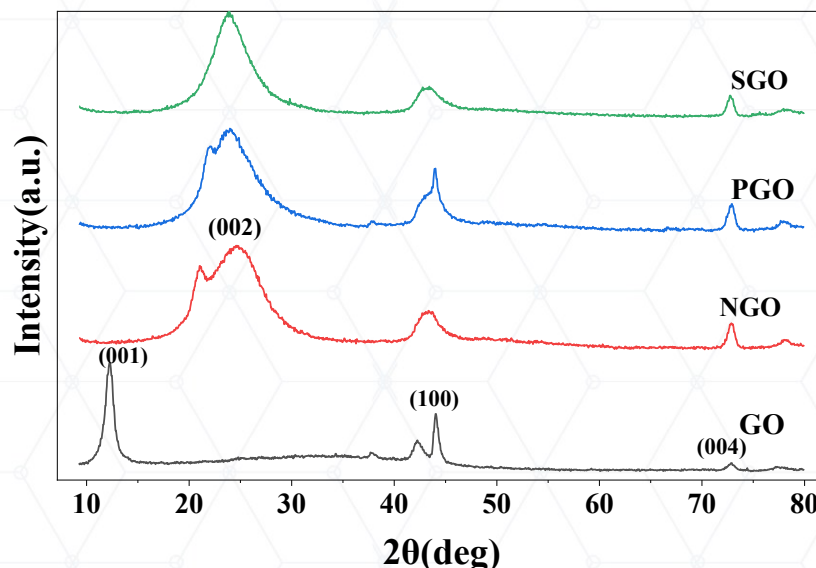
۲- مواد و روش‌ها

GO به روش هامرز اصلاح شده از گرافیت طبیعی سنتز شد. بدین منظور، مقدار ۱ گرم پودر گرافیت و ۰/۵ گرم نیترات سدیم به ۲۳ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ (۹۸٪) اضافه و مخلوط در حمام آب یخ به مدت ۱ ساعت هم زده شد. سپس ۲ گرم پرمنگنات پتاسیم به آرامی افزوده شد و هم زدن در حمام یخ به مدت ۲ ساعت ادامه یافت. در ادامه دمای مخلوط به 35°C رسانده شده و واکنش به مدت ۱۲ تا ۲۴ ساعت ادامه پیدا کرد. پس از آن، ۸۰ میلی لیتر آب مقطر به تدریج اضافه و مخلوط در دمای 98°C به مدت ۱ تا ۲ ساعت حرارت داده شد. سپس دما به 60°C کاهش یافته و ۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید ۳٪ برای مشاهده رسوب زرد رنگ افزوده شد. محلول به مدت ۲ ساعت هم زده و با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ گردید. رسوب چندین بار با آب مقطر شسته شد تا pH خنثی حاصل گردد و نهایتاً توسط فریزدرایر در دمای -70°C خشک شد. برای تهیه نمونه‌های آلاینده با نیتروژن (NGO)، فسفر (PGO) و گوگرد (SGO)، از روش هیدروترمال استفاده شد. هر یک از هترواتم‌ها با استفاده از پیش ماده‌های مناسب (اوره، تری فنیل فسفین و تیواوره) تحت شرایط مشابه بر روی ساختار GO اعمال شدند.

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها با استفاده از تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) در محدوده زاویه‌ای 2θ از ۵ تا ۸۰ درجه ثبت شد. اندازه بلورک‌ها با استفاده از رابطه دبی-شرر $D=K\lambda/\beta\cos\theta$ محاسبه گردید که در آن $K=0.89$ ، λ طول موج پرتو، β پهنای نیم ارتفاع بیشینه (FWHM) بر حسب رادیان و θ زاویه براگ است. فاصله دسته صفحات (d) نیز از قانون براگ $n\lambda=2d\sin\theta$ تعیین شد. پاسخ جذب نوری نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) در بازه طول موج ۲۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر ثبت گردید. برای این منظور، نمونه‌ها در آب دی‌یونیزه به صورت سوسپانسیون پراکنده شدند. گاف انرژی نوری با استفاده از روش تائوک و با فرض گذار مستقیم مجاز محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

الگوهای XRD برای اکسید گرافن خالص (GO) و نمونه‌های آلائیده با گوگرد (SGO)، فسفر (PGO) و نیتروژن (NGO) در شکل ۱ نشان داده شده است. این آنالیز، شواهد مهمی از موفقیت فرآیند اکسیداسیون، آلایش و تغییرات ساختاری در نمونه‌ها ارائه می‌دهد. الگوی پراش GO یک قله شاخص در زاویه $2\theta=12.027^\circ$ نشان می‌دهد که به صفحه بلوری (۰۰۱) نسبت داده می‌شود. این قله بیانگر ساختار لایه‌ای GO با فاصله بین لایه‌ای حدود $d\approx 0.72 \text{ nm}$ است که ناشی از حضور گروه‌های عاملی اکسیژنه در بین لایه‌ها می‌باشد [۵]. عدم مشاهده پیک گرافیت در $2\theta=26.05^\circ$ (بازتاب صفحه (۰۰۲)) نشان‌دهنده تخریب ساختار گرافیتی اولیه و اکسیداسیون کامل گرافیت است. پهن‌شدگی قابل توجه این پیک ($\text{FWHM}\approx 1.06^\circ$) بیانگر کاهش نظم بلوری و ماهیت نانو ساختاری ماده است. اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر حدود $7/5 \text{ nm}$ محاسبه شد که برای عملکرد الکتروشیمیایی (مانند افزایش سطح فعال و تعداد سایت‌های فعال) بسیار مطلوب است.



شکل ۱: الگوهای XRD نمونه‌های GO، NGO، PGO و SGO.

در نمونه‌های آلائیده، تغییرات ساختاری قابل توجهی نسبت به GO مشاهده می‌شود. قله (۰۰۱) GO در این نمونه‌ها حذف شده و یک قله پهن و غالب در ناحیه $2\theta\approx 22-25^\circ$ ظاهر شده است که به بازتاب شبکه (۰۰۲) صفحات کربنی نسبت داده می‌شود. این جابجایی قله به زوایای بالاتر، ناشی از اثر همزمان کاهش اکسیدگرافن در طی فرآیند هیدروترمال و آلایش با

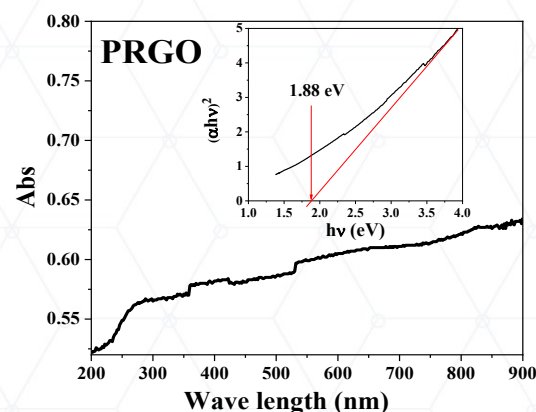
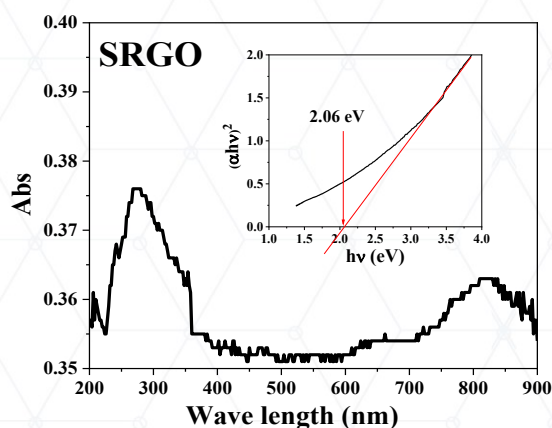
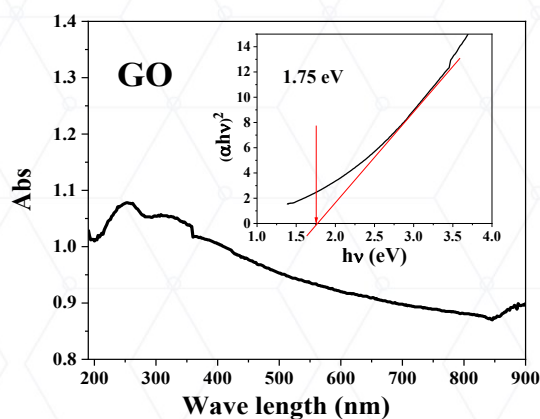
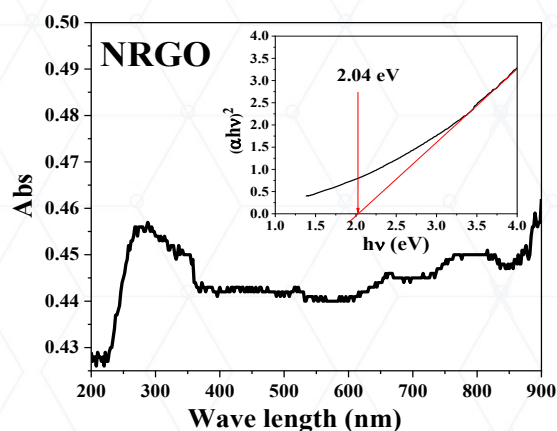
هترواتم‌هاست که منجر به کاهش فاصله بین‌لایه‌ای، بازسازی نسبی شبکه sp^2 و افزایش بی‌نظمی ساختاری می‌گردد [۶]. در جدول ۱، مقادیر موقعیت قله‌های اصلی و فاصله بین‌لایه‌ای محاسبه شده برای نمونه‌ها ارائه شده است.

جدول ۱: موقعیت پیک اصلی و فاصله بین‌لایه‌ای نمونه‌های GO, NGO, PGO و SGO

نمونه	موقعیت قله اصلی (2θ درجه)	فاصله بین‌لایه‌ای (d) بر حسب nm
GO	۱۲/۰۲۷	۰/۷۲
SGO	۲۳/۵	۰/۳۸
NGO	۲۴/۵	۰/۳۶
PGO	۲۵/۰	۰/۳۵

ناپدید شدن قله (۰۰۱) در هر سه نمونه آلائیده، مهم‌ترین شاهد برای حذف موفقیت‌آمیز گروه‌های عاملی اکسیژنی در طی فرآیند آلایش است [۷]. مقایسه نمونه‌های آلائیده نشان می‌دهد که نمونه PGO با قله اصلی در ۲۵ درجه، کمترین فاصله بین‌لایه‌ای را دارد که نزدیک‌ترین فاصله به گرافیت خالص (۰/۳۳۵nm) بوده و بیانگر بازآرایی مؤثرتر ساختار در حضور فسفر است. با این حال، پهن‌ترین قله در محدوده ۲۰ تا ۳۰ درجه متعلق به این نمونه است که نشان‌دهنده توزیع غیریکنواخت لایه‌ها و تنوع در نظم بلوری می‌باشد. نمونه SGO با قله اصلی در ۲۳/۵ درجه، بالاترین فاصله بین‌لایه‌ای را در میان نمونه‌های آلائیده دارد. این افزایش فاصله می‌تواند به دلیل ورود اتم بزرگ‌تر گوگرد و ایجاد کرنش و جدایی بیشتر بین صفحات کربنی باشد. نمونه NGO با قله اصلی در ۲۴/۵ درجه و فاصله بین‌لایه‌ای ۰/۳۶ nm، رفتاری بینابینی دارد که با گزارش‌های متداول در مورد آلایش نیتروژن همخوانی داشته و نشان‌دهنده جایگزینی موفق اتم‌های نیتروژن در شبکه کربنی است. پهن‌شدگی قابل‌توجه پیک‌ها در همه نمونه‌های آلائیده، به ویژه PGO، نشان‌دهنده اندازه کوچک بلورک‌ها، تعداد کمتر لایه‌های انباشته‌شده و وجود نقایص ساختاری بالا است. این ویژگی‌ها برای بهبود خواص الکتریکی و کاتالیستی مورد انتظار بوده و می‌تواند منجر به افزایش سطح فعال و تعداد جایگاه‌های فعال در کاربردهای الکتروشیمیایی و حسگری شود.

طیف‌های جذب UV-Vis نمونه‌های GO, NGO, PGO و SGO در شکل ۲ نشان داده شده است. این طیف‌ها در بازه طول موجی ۲۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر در دمای اتاق ثبت گردیدند. طیف جذب GO در ناحیه فرابنفش دارای دو ویژگی شاخص است: یک قله برجسته در محدوده ۲۳۸ تا ۲۵۴ نانومتر و یک شانه جذبی پهن در بازه ۳۷۰ تا ۴۰۰ نانومتر. در طول موج‌های بالاتر از ۴۳۰ نانومتر، طیف وارد ناحیه‌ای با تغییرات ملایم می‌شود و تا حدود ۹۰۰ نانومتر جذب نسبتاً پایداری نشان می‌دهد. در نمونه‌های آلائیده، تغییرات قابل‌توجهی در طیف جذب مشاهده می‌شود. شدت جذب در ناحیه فرابنفش افزایش یافته و موقعیت قله‌ها نیز دچار جابجایی می‌گردد که بیانگر تغییر در ساختار الکترونی و بازآرایی دامنه‌های sp^2 در اثر آلایش است [۸]. برای تعیین گاف انرژی نوری نمونه‌ها، از روش تائوک استفاده شد (شکل ۲-داخل نمودارها). در این روش، ضریب جذب (α) از رابطه $\alpha = A/d$ محاسبه می‌گردد که در آن A جذب نوری و d ضخامت نمونه است. سپس با فرض گذار مستقیم مجاز، مقادیر $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون ($h\nu$) ترسیم شده و گاف انرژی از برون‌یابی بخش خطی منحنی تا برخورد با محور انرژی به‌دست می‌آید. مقادیر گاف انرژی نوری محاسبه‌شده برای نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. گاف انرژی برای GO خالص برابر ۱/۷۵ eV به‌دست آمد که به حضور گروه‌های عاملی اکسیژنه و شکستن پیوستگی شبکه π نسبت داده می‌شود. این گروه‌های عاملی با ایجاد نقص‌های ساختاری، اندازه‌ی دامنه‌های sp^2 را محدود کرده و منجر به گشایش گاف نوری در این محدوده می‌شوند [۳].



شکل ۲: طیف جذب UV-Vis نمونه‌های GO, NGO, PGO و SGO. در هر مورد ترسیم تائوک برای تعیین گاف انرژی نوری نمونه در داخل شکل نمایش داده شده است.

جدول ۲: مقادیر گاف انرژی نوری نمونه‌های GO, NGO, PGO و SGO

نمونه	Eg (eV)
GO	۱/۷۵
SGO	۲/۰۶
NGO	۲/۰۴
PGO	۱/۸۸

روند کلی تغییرات گاف انرژی به صورت $E_g(\text{GO}) < E_g(\text{PGO}) < E_g(\text{NGO}) < E_g(\text{SGO})$ است. افزایش گاف انرژی در نمونه‌های آلاییده نسبت به GO را می‌توان به بازسازی نسبی ساختار و کاهش گروه‌های عاملی اکسیژنه نسبت داد [۸]. کمترین افزایش مربوط به نمونه PGO است که به دلیل اندازه بزرگ تر اتم فسفر و ایجاد اعوجاج ساختاری، حالت‌های الکترونی موضعی درون گاف ایجاد شده و منجر به کاهش مؤثر نسبت به سایر نمونه‌های آلاییده می‌گردد [۹]. بیشترین گاف متعلق به نمونه SGO است که نشان می‌دهد آلایش گوگرد در شرایط سنتز مورد استفاده، تأثیر ملایم‌تری بر بازآرایی الکترونی داشته

است. نتایج فوق نشان می‌دهد که نوع عنصر آلاینده نقش تعیین‌کننده‌ای در تنظیم خواص اپتیکی اکسید گرافن دارد و با انتخاب مناسب هترواتم می‌توان گاف انرژی نوری را در محدوده مشخصی کنترل نمود.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اکسید گرافن خالص و آلاینده با عناصر نیتروژن، فسفر و گوگرد سنتز شده و تأثیر نوع هترواتم بر ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی آن بررسی گردید. نتایج XRD نشان داد که آرایش منجر به حذف قله (۰۰۱) GO و ظهور قله پهن (۰۰۲) در زوایای بالاتر شده که بیانگر کاهش فاصله بین‌لایه‌ای و بازسازی نسبی شبکه sp^2 است. کمترین فاصله بین‌لایه‌ای مربوط به نمونه PGO (۰/۳۵ نانومتر) بود که نزدیک‌ترین فاصله به گرافیت خالص را نشان می‌دهد. بررسی‌های UV-Vis نیز افزایش گاف انرژی در نمونه‌های آلاینده نسبت به GO را تأیید کرد که به کاهش گروه‌های عاملی اکسیژنه نسبت داده می‌شود. بیشترین گاف متعلق به نمونه SGO (2.06 eV) و کمترین آن در میان نمونه‌های آلاینده مربوط به PGO (1.88 eV) بود. نتایج نشان می‌دهد که نوع عنصر آلاینده نقش تعیین‌کننده‌ای در تنظیم خواص ساختاری و اپتیکی اکسید گرافن داشته و با انتخاب مناسب هترواتم می‌توان این مواد را برای کاربردهای هدفمند در حسگرها و ادوات اپتوالکترونیکی طراحی نمود.

۵- مراجع

1. Dreyer, D.R., et al., *The chemistry of graphene oxide*. Chemical society reviews, 2010. **39**(1): p. 228-240.
2. Zhu, Y., et al., *Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications*. Advanced materials, 2010. **22**(35): p. 3906-3924.
3. Wang, X., et al., *Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(20): p. 7067-7098.
4. Wang, H., T. Maiyalagan, and X. Wang, *Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications*. ACS catalysis, 2012. **2**(5): p. 781-794.
5. Stobinski, L., et al., *Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2014. **195**: p. 145-154.
6. Silva Filho, J., et al., *A thermal method for obtention of 2 to 3 reduced graphene oxide layers from graphene oxide*. SN Applied Sciences, 2020. **2**(8): p. 1450.
7. Aliyev, E., et al., *Structural characterization of graphene oxide: Surface functional groups and fractionated oxidative debris*. Nanomaterials, 2019. **9**(8): p. 1180.
8. Chen, J., et al., *Effects of pyridine-like and pyrrolic-like nitrogen on the photoluminescence blue-shift of nitrogen-doped graphene oxide quantum dots*. Journal of Luminescence, 2021. **235**: p. 117983.
9. Wang, H.-m., et al., *Phosphorus-doped graphene and (8, 0) carbon nanotube: structural, electronic, magnetic properties, and chemical reactivity*. Applied Surface Science, 2013. **273**: p. 302-309.