

# مقایسه روش‌های سنتز گرافن اکسید دو بُعدی و سنجش فعالیت زیستی

سولماز سلیمانی، مرتضی یوسف‌زادی<sup>\*,\*\*</sup>

گروه زیست‌شناسی دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران

## آرش قادری

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران

**چکیده:** گرافن اکسید ساختار دو بُعدی داشته و هیبریداسیون کربن‌های آن  $sp^2$  است. این ترکیب به دلیل داشتن الکترون‌های آزاد ویژگی رسانایی الکترونی بالایی از خود نشان می‌دهد. این ماده گزینه مناسبی برای کاربردهای گوناگون مانند صنایع پزشکی، زیست محیطی و... است. هدف از این پژوهش مقایسه چهار روش گوناگون برای سنتز گرافن اکسید است و تجزیه و تحلیل‌های  $CHN$ ،  $FT-IR$ ،  $XRD$ ،  $SEM$ ،  $EDS$  برای شناسایی آن‌ها انجام شد. همچنین فعالیت ضدباکتری آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور سنتز گرافن اکسید، چهار روش اصلاح شده  $Marcano$  ( $KMnO_4/H_2SO_4/H_3PO_4$ )، روش  $Hummers$  ( $KMnO_4, NaNO_3, H_2SO_4$ )، روش اصلاح شده  $Hummers$  ( $KMnO_4, H_2SO_4$ ) و روش  $Brodie$  ( $KMnO_4, H_2SO_4, HNO_3$ ) مقایسه شد. همچنین فعالیت ضدباکتریایی هر چهار روش بر روی باکتری‌های گرم مثبت ( $M. luteus$  و  $S. aureus$ ) و گرم منفی ( $E. coli$  و  $V. harveyi$ ) به روش انتشار دیسک مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های مطالعه حاضر نشان داد که روش  $Marcano$  به دلیل حذف  $NaNO_3$ ، افزایش مقدار  $KMnO_4$  و انجام واکنش در مخلوط ۹ به ۱ سولفوریک اسید / فسفریک اسید باعث افزایش کارایی اکسایش می‌شود. روش  $Marcano$  مقدار بیش‌تری از گرافن اکسید هیدروفیل را در مقایسه با روش  $Hummers$  یا دو روش بررسی شده دیگر فراهم می‌کند. میانگین اندازه ذره‌های گرافن اکسید سنتز شده با روش  $Marcano$  بر اساس معادله دبای - شرر ۱۹/۹۲ نانومتر محاسبه شد. نتیجه‌های به دست آمده از بررسی فعالیت ضدباکتریایی نشان داد که هیچ یک از گرافن اکسید‌های سنتز شده دارای فعالیت ضدباکتریایی نیستند.

**واژگان کلیدی:** گرافیت، گرافن اکسید، نانو ساختار، نانوریبون، فعالیت ضدباکتریایی.

**KEYWORDS:** Graphite, Graphene oxide, Nanostructure, Nanoribbon, Antibacterial activity.

## مقدمه

گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل و اپوکسی، دارای ویژگی‌های جذب‌کنندگی بیش از گرافن بوده، به علت ویژگی آب‌دوستی، پراکندگی بهتری از خود در آب نشان می‌دهد؛ همچنین با اصلاح شیمیایی بر روی سطح آن می‌تواند به سادگی عامل‌دار

گرافن اکسید همانند گرافن، ماده‌ای دو بُعدی است که کربن‌های آن دارای هیبریداسیون  $sp^2$  هستند. ضخامت این ماده در مقیاس اتمی است و پهنای آن به چند صد نانومتر می‌رسد [۱]. این ماده برخلاف گرافن به علت حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌داری مانند

\*Email: Morteza110110@gmail.com

\* عهده‌دار مکاتبات

• نشانی دیگر: گروه زیست‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران

۹۸٪، نیتریک اسید ۶۷٪، فسفریک اسید، آب اکسیژنه ۳۰٪، هیدروکلریک اسید و محیط کشت مولر هیتتون می‌باشد. همه این مواد از شرکت مرک تهیه شد.

### دستگاه‌ها

دستگاه طیف سنج فروسرخ (FT-IR) مدل ALPHA-E همراه با Zn-Se ATR ساخت شرکت Bruker آلمان، دستگاه تجزیه و تحلیل عنصری مدل (CHN) مدل Vario EL III ساخت آلمان، دستگاه طیف‌سنجی رامان مدل WITec ساخت شرکت Ulm آلمان، دستگاه پراش پرتو پرتو ایکس (XRD) ساخت کشور آلمان و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VP-500 ساخت شرکت Zeiss-Sigma آلمان به کار گرفته شد.

### سنتر گرافن اکسید

پودر گرافیت با چهار روش گوناگون اکسید شد: روش اصلاح شده Hummers، روش Marcano، روش Hummers، روش اصلاح شده Hummers و روش Brodie (شکل ۱).

در روش اصلاح شده (MGO) Marcano، به یک گرم گرافیت، ۱۳۴ میلی‌لیتر مخلوطی از سولفوریک اسید / فسفریک اسید (۹: ۱) افزوده و در دمای اتاق برای ۲ ساعت روی استیرر قرار گرفت تا محلول همگنی به دست آید. سپس، ۶ گرم پتاسیم پرمنگنات به آرامی در دمای ۴۵ درجه سلسیوس به مخلوط افزوده شد. در این لحظه به آرامی رنگ محلول به سبز تیره تبدیل شد و در همین وضعیت برای ۱۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا به خوبی مواد مخلوط شوند. پس از گذشت این مدت مخلوط، به رنگ قهوه‌ای تبدیل و در دمای اتاق خنک شد. سپس به آن ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر خنک افزوده شد و دما تا ۸۳ درجه سلسیوس افزایش یافت و مخلوط برای ۳۰ دقیقه روی استیرر قرار گرفت. پس از آن آب اکسیژنه ۳۵ درصد به آرامی به مخلوط افزوده و برای ۳۰ دقیقه دیگر روی هم‌زن قرار گرفت. به محض افزودن آب اکسیژنه تغییر رنگ زرد دیده شد. سرانجام مخلوط نخست با هیدروکلریک اسید ۱۰ درصد و سپس با آب مقطر شستشو داده شد تا به pH خنثی برسد و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس برای ۲۴ ساعت خشک شد [۹].

در روش Hummers (HGO)، نخست یک بشر درون حمام یخ قرار داده شد. از آغاز این مرحله با قرار دادن دماسنج درون حمام، دما زیر ۱۰ درجه سلسیوس حفظ شد. یک گرم گرافیت، ۰/۵ گرم سدیم نیترات و ۵۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید درون ظرف ریخته و برای ۲ ساعت

شود [۲]. گرافن اکسید در واقع تک لایه‌ای از گرافیت است که می‌توان با روش‌های گوناگون به دست آورد [۳].

در سال‌های اخیر مواد پایه گرافن اکسیدی به علت قابلیت تغییر فاصله‌های میان لایه‌ای به کمک گروه‌های عاملی گوناگون و ایجاد روزنه‌ها و سطوح در دسترس بیشتر، توانایی‌های زیادی را در فرایندهای کاتالیستی از خود نشان داده‌اند [۴]. این ماده همچنین از زیست‌سازگاری بالایی برخوردار بوده و می‌تواند در صنایع پزشکی، زیست محیطی و ... کاربردهای زیادی داشته باشد.

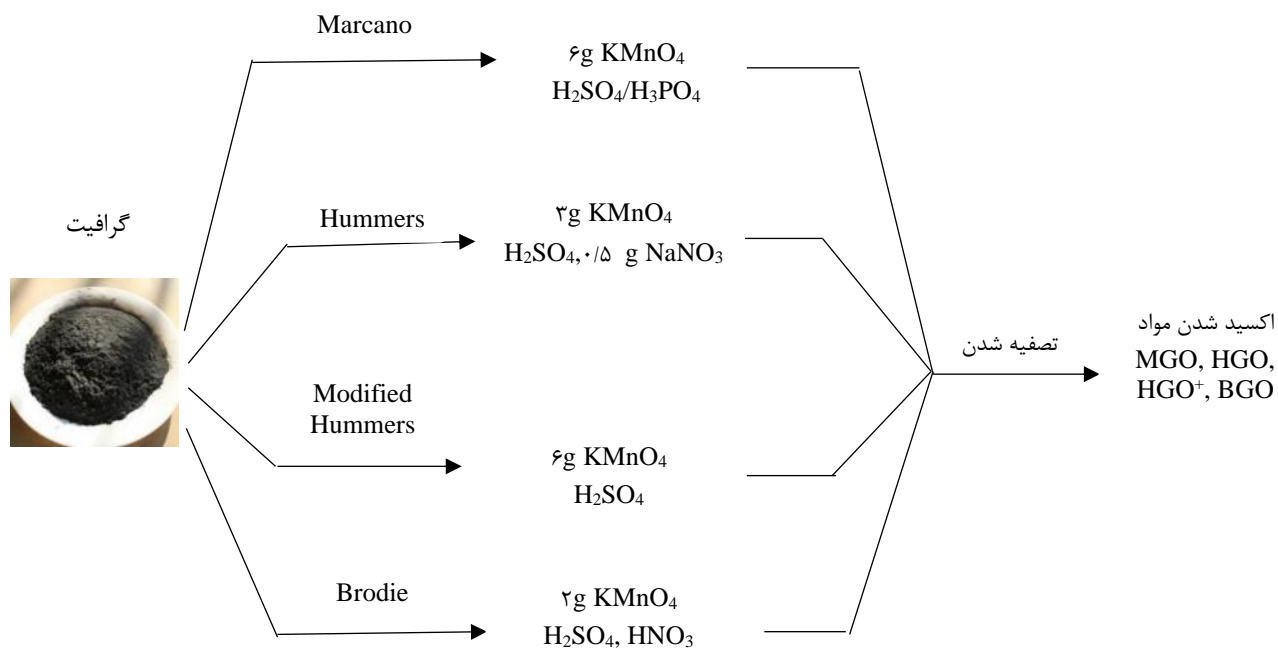
گرافن اولین بار در سال ۲۰۰۴ میلادی توسط Andre Geim و Konstantin Novoselov کشف شد [۵]. Brodie اولین سنتز گرافن اکسید را در سال ۱۸۵۹ میلادی با افزودن پتاسیم کلرات به گرافیت و نیتریک اسید نشان داد [۶]. در سال ۱۸۹۸ میلادی، Staudenmaier این پروتکل را با استفاده از سولفوریک اسید اصلاح کرد. این تغییر کوچک در این روش باعث شد که تولید اکسایشی گرافن اکسید به طور چشمگیری افزایش یابد [۷]. در سال ۱۹۵۸ میلادی، Hummers روشی که امروزه به طور معمول به کار می‌رود را گزارش کرد. در این روش گرافیت با پتاسیم پرمنگنات و سدیم نیترات در سولفوریک اسید غلیظ اکسید شد [۸]. ولی Marcano در سال ۲۰۱۰ میلادی با افزودن فسفریک اسید، روش Hummers را اصلاح کرد [۹] (شکل ۱).

شایع‌ترین روش برای لایه‌برداری گرافیت، استفاده از عامل‌های اکسیدکننده قوی برای تولید گرافن اکسید، کربن هیدروفیلی غیرهدایت‌کننده است. با وجود این که پی بردن به ساختار دقیق گرافن اکسید دشوار است، واضح است که برای گرافن اکسید، شبکه‌های آروماتیک همسو گرافن توسط اپوکسیدها، الکل‌ها، کتون کربونیل‌ها و گروه‌های کربوکسیلیک متوقف شده است. اختلال شبکه در افزایش فاصله بین سطوح از ۰/۳۳۵ نانومتر برای گرافیت تا بیش از ۰/۶۲۵ نانومتر برای گرافن اکسید به روشنی دیده می‌شود [۱۰]. در این مطالعه برای انتخاب بهترین روش ساخت گرافن اکسید، چهار روش گوناگون با هم مقایسه شد. در ادامه CHN و FTIR گرافن اکسید تولید شده با این چهار روش بررسی و با هم مقایسه شد. همچنین با استفاده از SEM، Raman، XRD و EDS نیز این چهار روش مورد بررسی قرار گرفت. سرانجام فعالیت ضدباکتری آن‌ها بر روی دو باکتری گرم مثبت و دو باکتری گرم منفی مورد بررسی قرار گرفت.

### بخش تجربی

#### مواد اولیه

مواد مورد نیاز شامل پودر گرافیت، پتاسیم پرمنگنات، سولفوریک اسید



شکل ۱ - خلاصه‌ای از روش‌های گوناگون سنتز گرافن اکسید در این مطالعه

۲۴ ساعت بر روی استیرر به هم خورد. پس از گذشت این مدت مخلوط به رنگ قهوه‌ای تبدیل و به آن ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه گرم (۴۰ درجه سلسیوس) افزوده شد و دما تا ۹۰ درجه سلسیوس افزایش یافت و مخلوط برای یک ساعت روی استیرر قرار گرفت. سپس ۱۵۰ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۵ درصد به آرامی به مخلوط افزوده شد و برای یک ساعت دیگر روی استیرر قرار گرفت. با افزودن آب اکسیژنه بی درنگ تغییر رنگ زرد دیده شد. سرانجام مخلوط نخست با هیدروکلریک اسید ۱۰ درصد و سپس با آب مقطر شستشو داده شد تا به pH خنثی برسد و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس برای ۲۴ ساعت خشک شد [۱۱].

در روش Brodie (BGO)، ابتدا یک بشر درون حمام یخ قرار داده شد. به یک گرم گرافیت، ۶ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶۷ درصد به آهستگی افزوده شد. سپس به مخلوط ۱۵ میلی‌لیتر سولفوریک اسید ۹۸ درصد به آهستگی افزوده شد. مخلوط برای ۱۵ دقیقه روی استیرر و دمای بین ۵-۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. سپس ۲ گرم پتاسیم پرمنگنات به آرامی به مخلوط افزوده شد و برای ۱۵ دقیقه روی استیرر قرار گرفت. این مخلوط برای ۲ ساعت به هم خورده و در حمام یخ در دمای بین ۱۰-۱۵ درجه سلسیوس قرار گرفت. سپس حمام یخ حذف و مخلوط برای ۳۰ دقیقه در دمای ۳۵ درجه سلسیوس روی استیرر قرار گرفت. سپس ۴۶ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده گرم (۴۰ درجه سلسیوس) طی ۱۰ دقیقه به مخلوط افزوده شد و دما تا ۹۸ درجه سلسیوس افزایش یافت

روی استیرر قرار گرفت. سپس ۳ گرم پتاسیم پرمنگنات به آرامی طی ۳ ساعت به مخلوط در حال هم خوردن افزوده شده و دما به ۲۰ درجه سلسیوس افزایش یافت. در این لحظه به آرامی رنگ محلول به سبز تیره تبدیل شد. سپس ظرف دارای مخلوط از حمام یخ خارج شد و برای ۳۰ دقیقه در دمای ۳۵ درجه سلسیوس بر روی استیرر باقی ماند. سپس ۴۶ میلی‌لیتر آب دیونیزه به مخلوط افزوده شد و دما به ۹۸ درجه سلسیوس رسید. مخلوط در این دما برای ۳۰ دقیقه روی استیرر قرار گرفت. پس از گذشت این مدت مخلوط به رنگ قهوه‌ای تبدیل و به آن ۱۰۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده گرم (۴۰ درجه سلسیوس) و ۱۰ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۵ درصد به آرامی به مخلوط افزوده شد و برای ۳۰ دقیقه دیگر روی استیرر قرار گرفت. سرانجام مخلوط نخست با هیدروکلریک اسید ۱۰ درصد و سپس با آب مقطر شستشو داده شد تا به pH خنثی برسد و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس برای ۲۴ ساعت خشک شد [۸].

در روش اصلاح شده Hummers (HGO<sup>+</sup>), به یک گرم گرافیت، ۲۰۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید افزوده شد و برای ۲ ساعت در حمام یخ در دمای صفر درجه سلسیوس روی هم‌زن قرار گرفت. پس از گذشت این مدت، ۶ گرم پتاسیم پرمنگنات به آرامی طی ۵ ساعت به مخلوط در حال هم خوردن افزوده شد و دما به ۲۰ درجه سلسیوس افزایش یافت. در این لحظه به آرامی رنگ محلول به سبز تیره تبدیل شد. سپس ظرف دارای مخلوط از حمام یخ خارج شد و برای

جدول ۱ - تجزیه و تحلیل عنصری گرافن اکسید سنتز شده با چهار روش گوناگون

نیتروژن	هیدروژن	کربن	عناصر نمونه‌ها
۰	۱/۹	۴۳/۶	MGO
۰	۲	۵۱/۵	HGO
۰	۲/۶	۴۵/۸	HGO <sup>+</sup>
۰	۱/۸	۵۶/۶	BGO

### نتیجه‌ها و بحث

افزایش بهره‌وری روش MGO در مقایسه با روش‌های HGO، HGO<sup>+</sup> و BGO پس از اولین مرحله سنتز در هر روش مشاهده شد. به طور قابل ملاحظه، یک گرم گرافیت اکسید شده منجر به تولید گرافن اکسید در روش MGO به میزان ۱/۱۸۷ گرم در مقایسه با سایر روش‌های HGO (۱/۰۷۸ گرم)، HGO<sup>+</sup> (۰/۸۵۷ گرم) و BGO (۱/۳۸۸ گرم) شد. کربن آب‌دوست تولید شده در طی واکنش از کاغذ صافی عبور می‌کند، در حالی که کربن آب‌گریز اکسید شده روی کاغذ صافی باقی می‌ماند و منجر به دیدن ذره‌هایی با اندازه‌های گوناگون و حل نشدن در آب می‌شود.

جدول ۱ تجزیه و تحلیل عنصری گرافن اکسید سنتز شده چهار روش گوناگون را نشان می‌دهد. درصد‌های بیان شده در تجزیه و تحلیل عنصری نشان‌دهنده این است که بهترین روش برای سنتز گرافن اکسید روش MGO می‌باشد.

طیف FT-IR مربوط به روش‌های گوناگون سنتز گرافن اکسید در شکل ۲ نشان داده شده است. پس از اکسید شدن گرافیت به گرافن اکسید، گستره‌ای در بازه بین  $3400-3100\text{ cm}^{-1}$  در گرافن اکسید به ارتعاش‌های کششی O-H مشاهده می‌شود [۱۳]. پیک موجود در  $1700\text{ cm}^{-1}$  و  $1380\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه C=O (کربونیل و کربوکسیل) است، در حالی که پیک‌های  $1045\text{ cm}^{-1}$  و  $1230\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ارتعاش‌های کششی C-O و گروه‌های اپوکسی نسبت داد. پیک در گستره  $1412\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های خمشی C-OH است. پیک در گستره  $1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی C=C در شبکه است. این پیک‌ها نشانگر حضور گروه‌های عاملی کربوکسیل، الکوکی و اپوکسی در ساختار گرافن اکسید است [۱۴]. نتیجه‌های شکل ۲ نشان می‌دهد که در گرافن اکسید سنتز شده با روش MGO گروه‌های عاملی C-O در گستره  $1038\text{ cm}^{-1}$ ، C-OH در گستره  $1415\text{ cm}^{-1}$ ، C=C در گستره  $1614\text{ cm}^{-1}$  و O-H در گستره  $3170\text{ cm}^{-1}$  حضور دارند. این نتیجه‌ها با سایر مطالعه‌ها مطابقت دارد [۱۵].

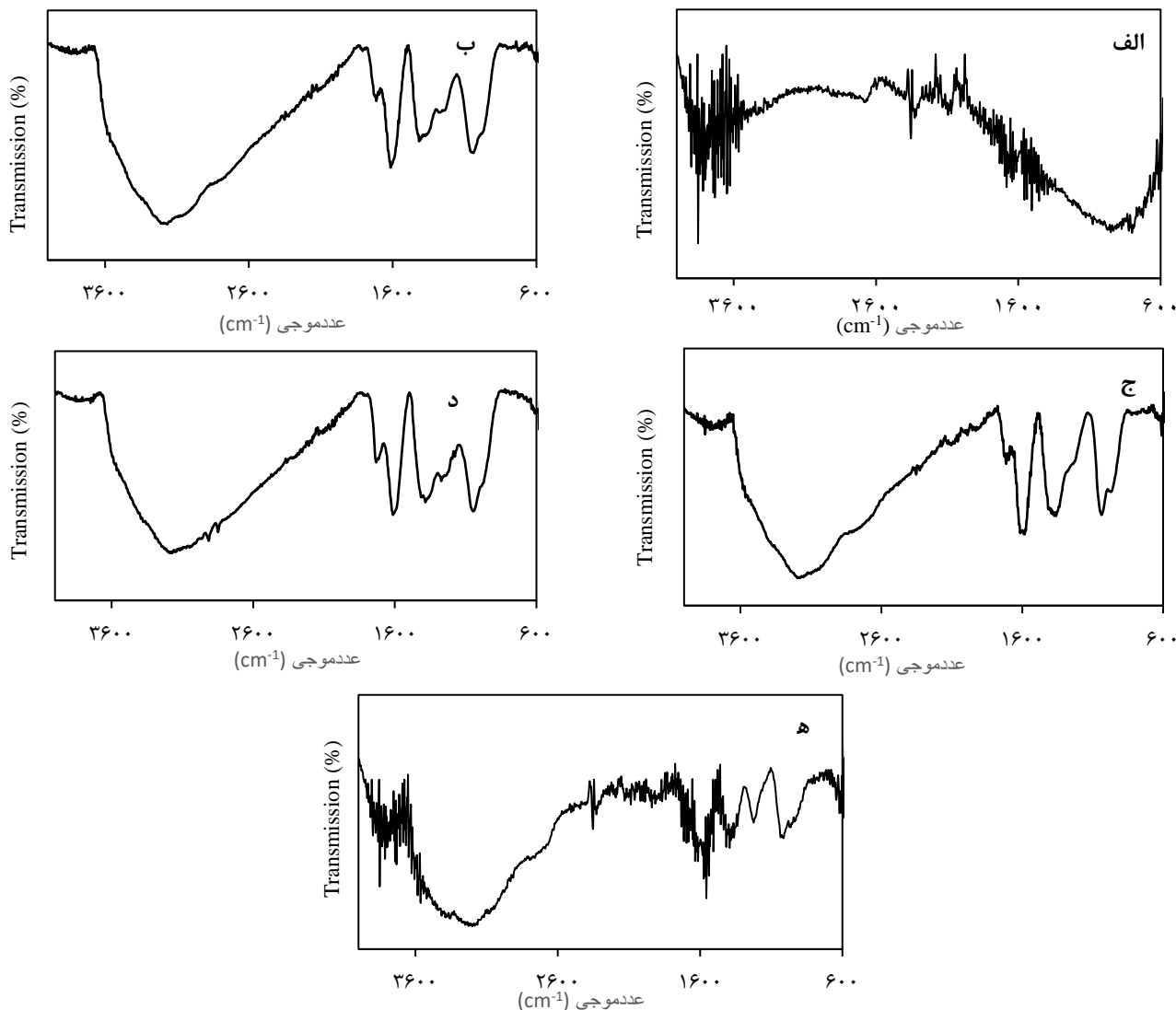
و مخلوط برای ۳۰ دقیقه روی استیرر قرار گرفت. سپس آب اکسیژنه ۳۵ درصد به آرامی به مخلوط افزوده شد و برای ۳۰ دقیقه دیگر روی استیرر قرار گرفت. بی درنگ با افزودن آب اکسیژنه تغییر رنگ زرد دیده شد. سرانجام مخلوط نخست با کلریدریک اسید ۱۰ درصد و سپس با آب مقطر شستشو داده شد تا به pH خنثی برسد و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس برای ۲۴ ساعت خشک شد [۶].

پس از سنتز گرافن اکسید با روش‌های گوناگون، تجزیه و تحلیل‌های FT-IR و CHN برای هر چهار گرافن اکسید سنجش و مقایسه شد. طیف‌سنجی رامان، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تفکیک انرژی (EDS) برای گرافن اکسید سنتز شده با روش MGO انجام شد.

### تعیین حساسیت میکروبی به روش انتشار دیسک

در این پژوهش به منظور ارزیابی فعالیت ضدباکتریایی اکسیدهای گرافن سنتز شده با چهار روش گوناگون از چهار سویه باکتری *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923)، *Vibrio harveyi* (ATCC 35084)، *Escherichia coli* (ATCC 25922) و *Micrococcus luteus* (ATCC 4698) استفاده شد.

برای بررسی فعالیت ضدباکتریایی اکسیدهای گرافن سنتز شده از روش انتشار دیسک استفاده شد. برای این منظور نخست غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از هر نمونه ساخته و دیسک‌ها برای ۲۴ ساعت در آن خیسانده شدند (بر روی شیکر با دور ۱۵۰ rpm). سپس، از هر میکروارگانیسم با روش خطی پلیت تهیه شد و به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور ۳۷ درجه سلسیوس قرار داده شدند تا باکتری‌ها به طور کامل رشد کنند. سپس از این کشت رقتی معادل نیم مک فارلند ( $10^8 \times 1/5$ ) تهیه شد. پس از تلقیح باکتریایی (کشت چمنی سوسپانسیون‌های باکتریایی به وسیله سوآپ استریل) روی محیط آگار، دیسک‌های خیسانده شده روی پلیت قرار داده شد. قطر هاله‌های رشد نیافته پس از ۲۴ ساعت انکوباسیون در دمای ۳۷ درجه سلسیوس تعیین شد [۱۲].



شکل ۲ - طیف FT-IR گرافن اکسید سنتز شده با چهار روش گوناگون. (الف) G (ب) MGO (ج) HGO (د) HGO<sup>+</sup> (ه) BGO

نتیجه‌های تجزیه و تحلیل و بررسی ساختار کریستالوگرافیک و تشخیص فاز گرافن اکسید از روش دستگاه پراش پرتو پرتو ایکس در شکل ۴ نشان داده شده است. بر پایه الگوی طیفی XRD مربوط به گرافیت زاویه پراش  $2\theta$  در  $26/4^\circ$  مربوط به صفحه‌های (۰۰۲) و در گرافن اکسید سنتز شده با روش MGO زاویه‌های پراش  $2\theta$  در  $11/37^\circ$ ،  $26/61^\circ$  و  $42/65^\circ$  به ترتیب مربوط به پیک‌های صفحه‌های گرافن اکسید در (۰۰۲)، (۰۰۲) و (۱۰۲) است. زاویه‌های پراش  $2\theta$  در گرافن اکسید سنتز شده با روش HGO  $11/26^\circ$ ،  $25/96^\circ$  و  $42/46^\circ$  در گرافن اکسید سنتز شده با روش HGO<sup>+</sup>  $11/63^\circ$  و BGO  $15/47^\circ$  و در گرافن اکسید سنتز شده با روش BGO به صفحه‌ها (۰۰۲) می‌باشد و فاصله بین سطوح به  $0/34$  می‌رسد [۱۸].

طیف رامان گرافن اکسید توسط دو ویژگی اصلی مشخص می‌شود، حالت G به علت پراکندگی مرتبه اول فوتون  $E_{2g}$  اتم‌های کربن  $sp^2$  و حالت D به علت حالت تنفس فوتون‌ها از تقارن  $A_{1g}$  می‌باشد [۱۶]. طیف رامان گرافن اکسید تهیه شده در شکل ۳ نشان داده شده است. باند ارتعاشی G در  $1588/76\text{ cm}^{-1}$  و باند D در  $1342/95\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود، که باند D نشان دهنده کاهش در اندازه دامنه  $sp^2$  در صفحه‌ها است. نسبت شدت باند D ( $I_D$ ) به شدت باند G ( $I_G$ ) سطح اختلال گرافن را بیان می‌کند که نسبت شدت  $I_D/I_G$  برای گرافن اکسید حدود  $1/66$  گزارش شده است [۱۷] و در این مطالعه نسبت شدت  $I_D/I_G$  برای گرافن اکسید سنتز شده با روش MGO حدود  $0/96$  محاسبه شد.

جدول ۲ - اندازه ذره‌های گرافیت و گرافن اکسید سنتز شده با چهار روش گوناگون

نمونه	اندازه ذره‌ها (nm)	تعداد لایه
G	۲۹/۱۶	۳۴
MGO	۱۹/۹۲	۱۲
HGO	۲۱/۸۰	۱۳
HGO <sup>+</sup>	۲۲/۳۰	۱۵
BGO	۳۲/۳۵	۲۲

جدول ۳ - درصد عناصر گرافن اکسید سنتز شده به روش MGO تجزیه و تحلیل EDS

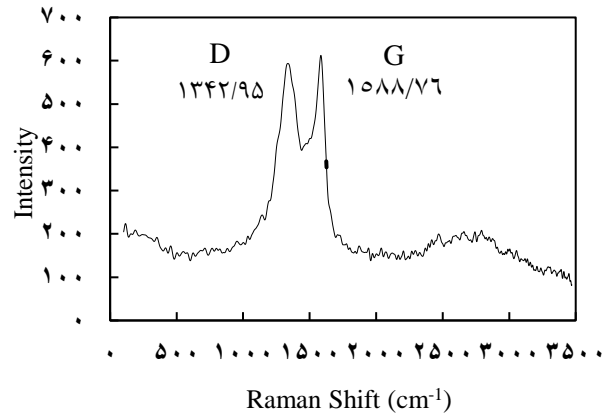
عناصر	اکسیژن	کربن
درصد وزنی	۲۶/۱	۷۳/۹

افزودن فسفریک اسید به این واکنش، نانوریون‌هایی با صفحه‌های گرافیتی با عیب‌های کم‌تری تولید می‌شود. از احیای این نانوریون‌های گرافنی نسل دوم، ریون‌هایی تولید می‌شود که در قابلیت رسانایی با ریون‌های احیا شده با نانوریون‌های گرافنی نسل اول قابل مقایسه هستند. مطالعه‌های متعدد نشان داد که با این روش اکسایش می‌توان نانوریون‌هایی با عیوب کمتر نسبت به سایر روش‌ها از جمله روش هامرز ساخت [۱۹].

اثر ضدباکتریایی گرافیت و اکسیدهای گرافن سنتز شده با روش‌های گوناگون بر روی باکتری‌های *S. aureus* (ATCC 25923)، *V. harveyi* (ATCC 35084)، *E. coli* (ATCC 25922) و *M. luteus* (ATCC 4698) در شکل ۷ ارائه شده است. نتیجه‌ها نشان داد که هیچ یک از اکسیدهای گرافن سنتز شده فعالیت ضدباکتریایی را در باکتری‌های مورد آزمایش نشان ندادند. سایر مطالعه‌ها نیز بیان کردند که غلظت‌های گوناگون از گرافن اکسید فعالیت ضد باکتریایی ندارند [۲۰].

### نتیجه‌گیری

روش Marcano برای تولید گرافن اکسید دارای برتری‌های چشمگیری نسبت به روش Hummers است. پروتکل ساخت گرافن اکسید مستلزم دمای بالا نیست و گاز سمی تولید نمی‌کند. افزون‌براین، روش MGO مقدار بیش‌تری از کربن هیدروفیلی اکسید شده را تولید می‌کند. روش MGO بیش‌تر از روش HGO و HGO<sup>+</sup> و کمی کم‌تر از روش BGO اکسید شده است. گرافن اکسید سنتز شده با روش MGO دارای ساختار منظم‌تری است. این نشان



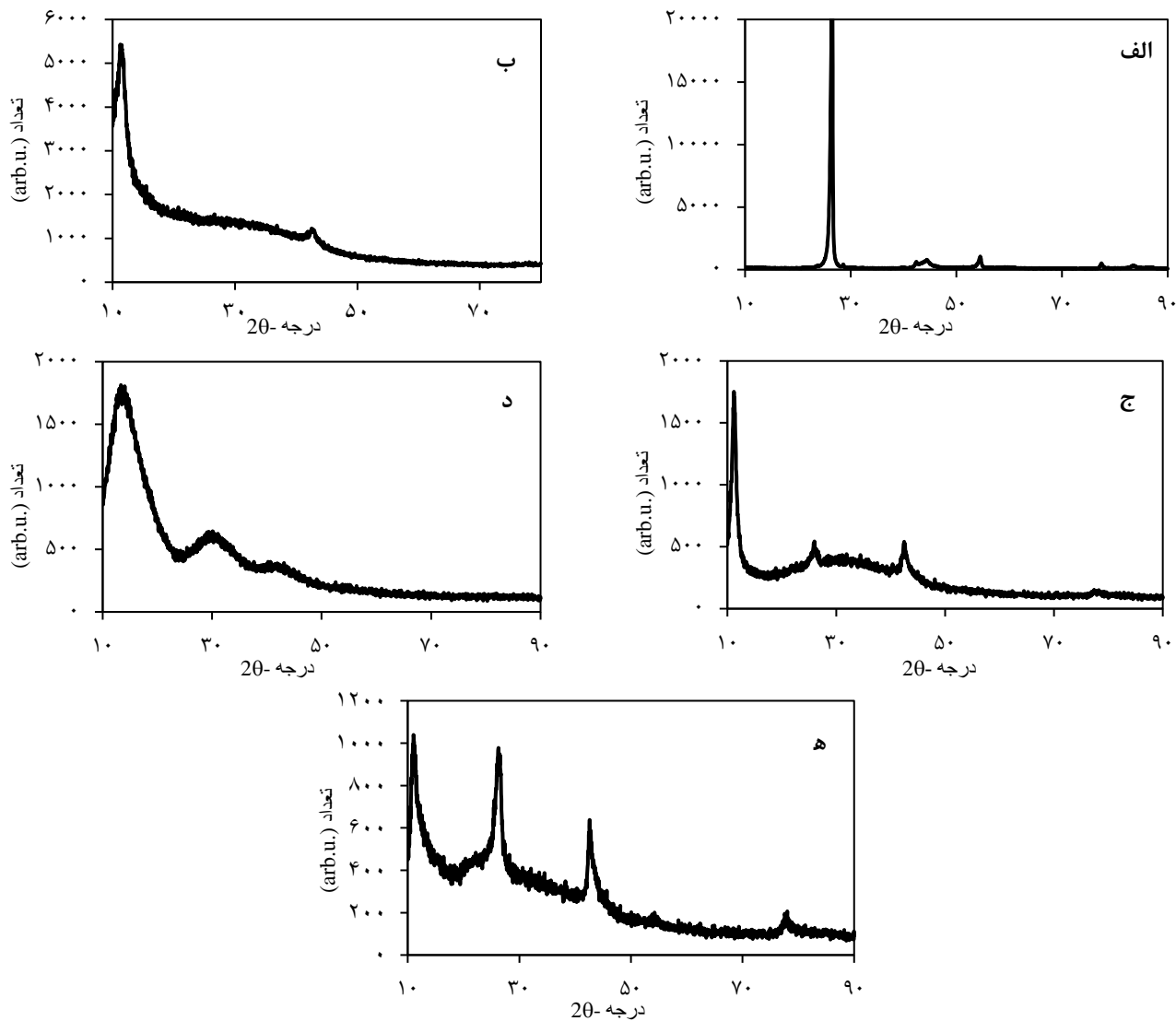
شکل ۳ - طیف رامان گرافن اکسید سنتز شده با روش MGO

انتقال پیک گرافن اکسید به علت حضور گروه‌های عاملی در لایه‌های گرافیت است که موجب می‌شود فاصله بین لایه‌ها افزایش پیدا کند. فاصله بین لایه‌های ترکیب گرافن اکسید ۰/۷۱۳ نانومتر به دست آمد که در مقایسه با گرافیت ۰/۳۳۸ نانومتر می‌توان گفت که گروه عاملی مبتنی بر اکسیژن مانند هیدروکسیل، اپوکسی و کربوکسیل‌ها در طی فرایند اکسایش بر سطح نانوصفحه‌های گرافیت تشکیل شده است و به همین دلیل فاصله بین صفحه‌ها افزایش یافته است [۹].

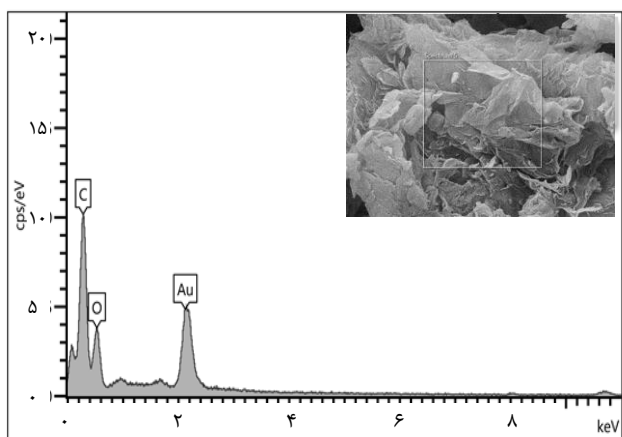
میانگین اندازه ذره‌ها براساس معادله دبای- شرر و تعداد لایه‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. براساس میانگین اندازه ذره‌های گرافیت ۲۹/۱۶ و گرافن اکسید سنتز شده با روش MGO، براساس معادله دبای- شرر ۱۹/۹۲ نانومتر محاسبه شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کوچکترین اندازه ذره مربوط به گرافن اکسید سنتز شده با روش MGO است. همچنین این روش دارای کمترین تعداد لایه می‌باشد. با توجه به تجزیه و تحلیل میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل ۵ مشاهده می‌شود که قطر اغلب نانوذره‌ها در بازه ۳۳/۴۹ nm تا ۴۹/۱۲ nm متغیر است. به دلیل پدیده آگلومره شدن برخی از نانوذره‌ها به هم متصل شده‌اند.

طیف انرژی آزاد شده برای نمونه گرافن اکسید سنتز شده به روش MGO در جدول ۳ نشان داده شده است. وجود اکسیژن و کربن به ترتیب توسط قله‌های O و C در داده‌های شکل ۶ ثابت شده است. نمایش عنصر Au را می‌توان به پوشش طلائی که برای انجام SEM و EDS استفاده می‌شود، اختصاص داد.

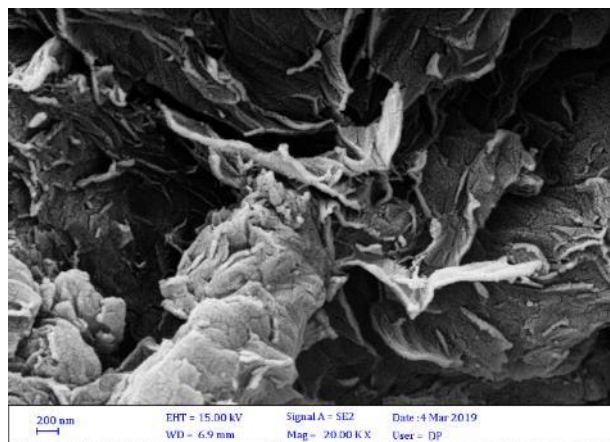
مطالعه‌های امکان‌سنجی نانوریون‌های گرافنی از نانولوله‌های کربنی چند لایه با استفاده از پتاسیم پرمنگنات و سولفوریک اسید تغلیظ شده را گزارش کردند [۹]. همچنین پژوهشگران پی بردند که



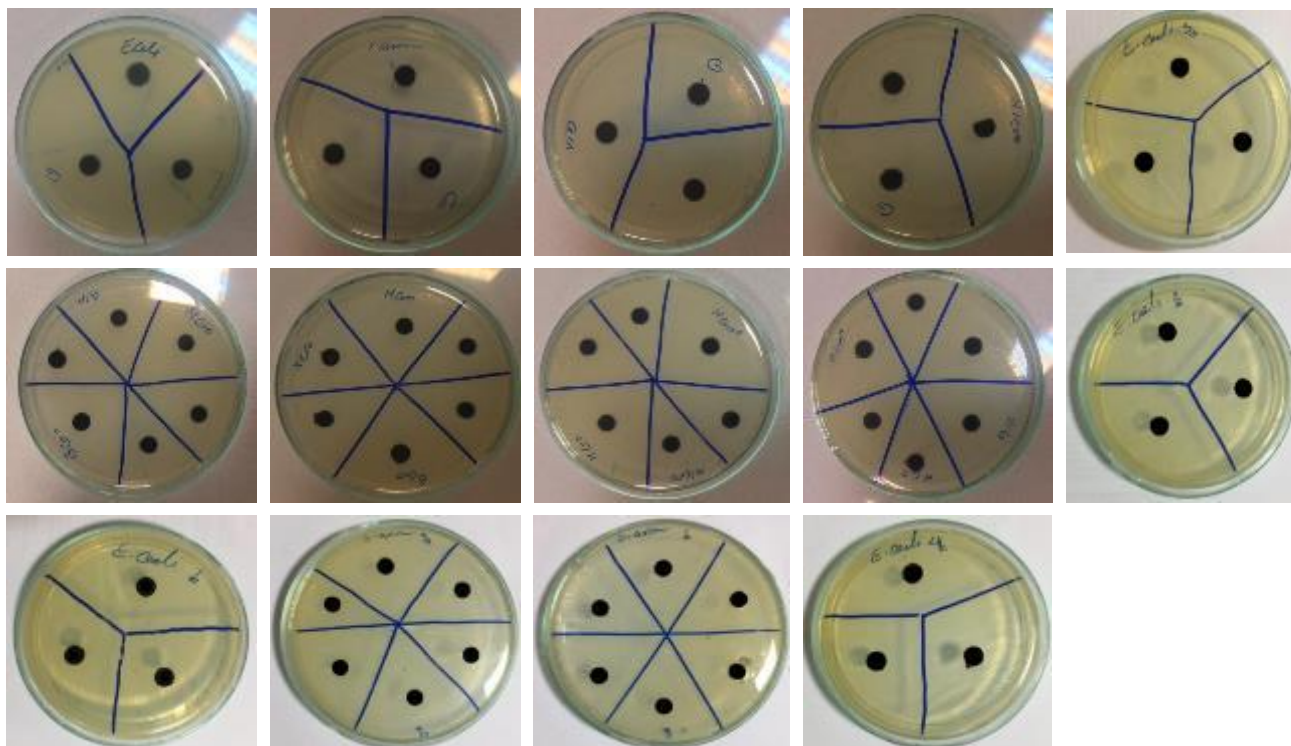
شکل ۴ - الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) گرافن اکسید سنتز شده با چهار روش گوناگون. الف) G، ب) MGO، ج) HGO، د) HGO<sup>+</sup>، ه) BGO



شکل ۶ - طیف‌سنجی تفکیک انرژی گرافن اکسید سنتز شده به روش MGO



شکل ۵ - تصویری از گرافن اکسید توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی با ۲۰۰ برابر بزرگنمایی



شکل ۷ - اثر ضدباکتریایی گرافیت و اکسیدهای گرافن سنتز شده با چهار روش گوناگون بر روی باکتری‌های *S. aureus*، *E. coli*، *V. harveyi* و *M. luteus*

### قدردانی

از مسئولان محترم دانشگاه هرمزگان که ضمن حمایت مالی، محیط و امکانات پژوهشی مناسب را برای پژوهش حاضر فراهم کردند و نیز از همه همکارانی که در انجام عملیات آزمایشگاهی با ما مشارکت داشته‌اند، سپاسگزاری و تقدیر می‌شود.

می‌دهد که گرافن اکسید سنتز شده با روش MGO ممکن است سطح گرافیت را کمتر از روش Hummers مختل می‌کند. مکانیسم تولید گرافن اکسید سنتز شده با روش MGO با ساختار منظم‌تر می‌تواند براساس تشکیل پنج گروه فسفات بین اسید فسفریک و دو vicinal diols تشکیل شده باشد. سرانجام نتیجه‌های به دست آمده از این پژوهش نشان می‌دهد که تولید گرافن اکسید سنتز شده با روش MGO می‌تواند برای تولید گرافن اکسید در مقیاس بالا مفید باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۷/۲۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۰۲

### مراجع

- [1] Hua D., Rai R.K., Zhang Y., Chung T.S., [Aldehyde Functionalized Graphene Oxide Frameworks as Robust Membrane Materials for Pervaporative Alcohol Dehydration](#). *Chemical Engineering Science*, **161**: 341-349 (2017).
- [2] Li F., Jiang X., Zhao J., Zhang S., [Graphene Oxide: A Promising Nanomaterial for Energy and Environmental Applications](#). *Nano Energy*, **16**: 488-515 (2015).
- [3] Zhao J., Liu L., Li F., [Graphene Oxide: Physics and Applications](#) (Vol. 1): Springer. (2015).
- [4] Srinivas G., Burrell J. W., Ford J., Yildirim T., [Porous Graphene Oxide Frameworks: Synthesis and Gas Sorption Properties](#). *Journal of Materials Chemistry*, **21**: 11323-11329 (2011).



- [5] Novoselov K.S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Firsov A.A., **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films**. *Science*, **306**: 666-669 (2004).
- [6] Brodie B. C. XIII., **On the Atomic Weight of Graphite**. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **149**: 249-259 (1859).
- [7] Staudenmaier L., **Verfahren Zur Darstellung Der Graphitsäure**. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **31**: 1481-1487 (1898).
- [8] Hummers Jr W.S., Offeman R.E., **Preparation of Graphitic Oxide**. *Journal of the American Chemical Society*, **80**: 1339-1339 (1958).
- [9] Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Tour J.M., **Improved Synthesis of Graphene Oxide**. *ACS Nano*, **4**: 4806-4814 (2010).
- [10] Lee X.J., Hiew B.Y. Z., Lai K. C., Lee L.Y., Gan S., Thangalazhy-Gopakumar S., Rigby S., **Review on Graphene and its Derivatives: Synthesis Methods and Potential Industrial Implementation**. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **98**: 163-180 (2019).
- [11] Akhavan O., **Graphene Nanomesh by ZnO Nanorod Photocatalysts**. *ACS Nano*, **4**: 4174-4180 (2010).
- [12] Sreeprasad T., Maliyekkal M.S., Deepti K., Chaudhari K., Xavier P.L., Pradeep T., **Transparent, Luminescent, Antibacterial and Patternable Film Forming Composites of Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide**. *International Journal of Biological Macromolecules*, **3(7)**: 2643-2654 (2011).
- [13] Tu X., Luo S., Chen G., Li J., **One-Pot Synthesis, Characterization, and Enhanced Photocatalytic Activity of a BiOBr-Graphene Composite**. *Chemistry - A European Journal*, **18**: 14359-14366 (2012).
- [14] Veisi H., Kaviani M., Hekmati M., Hemmati S., **Biosynthesis of the Silver Nanoparticles on the Graphene Oxide's Surface using Pistacia Atlantica Leaves Extract and its Antibacterial Activity Against some Human Pathogens**. *Polyhedron*, **161**: 338-345 (2019).
- [15] Sun X., Liu Z., Welsher K., Robinson J.T., Goodwin A., Zaric S., Dai H., **Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery**. *Nano Research*, **1**: 203-212 (2008).
- [16] Khanam P.N., Hasan A., **Biosynthesis and Characterization of Graphene by using Non-Toxic Reducing Agent from Allium Cepa Extract: Anti-Bacterial Properties**. *International Journal of Biological Macromolecules*, **126**: 151-158 (2019).
- [17] Gao C., Yu X-Y., Xu R-X., Liu J-H., Huang X-J., **AlOOH-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites: One-Pot Hydrothermal Synthesis and their Enhanced Electrochemical Activity for Heavy Metal Ions**. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**: 4672-4682 (2012).
- [18] Li Y., Yang D., Cui J., **Graphene Oxide Loaded with Copper Oxide Nanoparticles as an Antibacterial Agent Against Pseudomonas Syringae Pv. Tomato**. *RSC Advances*, **7**: 38853-388 (2017).
- [19] Higginbotham A.L., Kosynkin D.V., Sinitskii A., Sun Z., Tour J.M., **Lower-Defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes**. *ACS Nano*, **4**: 2059-2069 (2010).
- [20] Ruiz O.N., Fernando K.S., Wang B., Brown N.A., Luo P. G., McNamara N. D., Bunker C. E., **Graphene Oxide: A Nonspecific Enhancer of Cellular Growth**. *ACS Nano*, **5**: 8100-8107 (2011).