

بررسی ترمودینامیکی استخلافدار کردن گرافن اکساید با نیتروژن پیرولی با محاسبات نظریه تابعی چگالی

فاطمه مظفری^۱، منصوره زاهدی تبریزی^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک، گروه شیمی فیزیک و نانو، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهرا(س)، fffmozafari@gmail.com

۲- دانشیار رشته شیمی فیزیک، گروه شیمی فیزیک و نانو، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهرا(س)، Zahedi@alzahra.ac.ir

واژگان کلیدی: گرافن، گرافن اکساید، پیرول، نظریه تابعی چگالی

۱- مقدمه

گرافن به عنوان اولین ماده‌ی کشف شده مبتنی بر کربن دوبعدی شناخته شده است و یکی از اعضای جدید و بسیار مهم در خانواده‌ی مواد دوبعدی محسوب می‌شود [۱]. گرافن اکساید، شکل اکسید شده‌ی گرافن است. در واقع گرافن اکساید اغلب به عنوان ماده‌ی اولیه برای تهیه‌ی مواد هیبریدی مبتنی بر گرافن استفاده می‌شود [۲]. عامل‌داری گرافن اکساید با گروه‌های نیتروژنی مانند آمید، آمین، ایمیدازول، پیریدین و پیرول، باعث افزایش ظرفیت جذب گرافن و افزایش میل آن نسبت به مواد جاذب می‌شود.

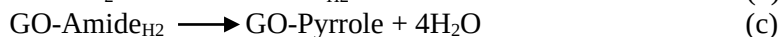
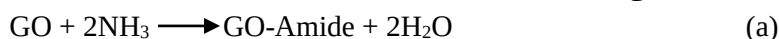
پیرول به دلیل خواص و ویژگی‌های مطلوب، در زمینه‌های زیادی کاربرد دارد. فعالیت در حوزه‌ی کشاورزی، دامپزشکی، عطرسازی و طعم‌دهنده‌ی ترش به مواد غذایی بخشی از کاربردهای پیرول می‌باشد. عامل‌داری گرافن اکساید با پیرول به وسیله‌ی گروه‌های COOH و OH صورت گرفته است. افزودن آمونیاک و کاهش آب منجر به تغییر COOH شده و در واقع آن را به کربنی تبدیل می‌کند که از یک سمت به پیوند دوگانه‌ی اکسیژنی و از سمت دیگر به NH₂ متصل می‌شود. این نوع استخلافدار کردن گرافن اکساید، باعث بهبود رسانایی الکتریکی می‌شود و می‌تواند در زمینه‌های ذخیره‌سازی انرژی، ساخت کامپوزیت‌های با کیفیت، دستگاه‌های تصفیه‌ی آب و فاضلاب و تولید باتری‌ها و ابرخازن‌های قدرتمند فعالیت کند.

۲- روش محاسباتی

تمامی محاسبات صورت گرفته بر پایه‌ی یکی از زیر مجموعه‌های مکانیک کوانتومی یعنی نظریه‌ی تابعی چگالی است. محاسبات با استفاده از نرم‌افزار گوسین (۰۹) در سطح محاسباتی B3LYP و با مجموعه پایه‌ی 6-31G(d,p) انجام شده است. همچنین شکل‌ها با استفاده از نرم‌افزار گوس‌ویو (۰۵) طراحی و رسم شده‌اند که با استفاده از آن طول پیوند و زوایای داخلی بررسی شده‌اند. خاطر نشان می‌شود که محاسبات در دو فاز گازی و حلال محاسبه و بررسی شده‌اند. محاسبات فاز حلال، بر پایه‌ی حلال آب بوده که ثابت دی الکتریک آب ۷۸/۳۵۵۳ است. همچنین در محاسبات فاز حلال، از روش‌های PCM و SCRF بهره گرفته شد.

۳- بحث و بررسی

گرافن اکساید عامل دار شده با پیرول شامل سه مرحله می باشد. این عامل دار سازی در شرایط فوق بحرانی صورت گرفته است. در مرحله ی اول (a)، گرافن اکساید به همراه آمونیاک ترکیب شده و محصول گرافن اکساید آمیدی به همراه آب را نتیجه می دهد. اما تعداد هیدروژن ها برای تولید محصول نهایی گرافن اکساید عامل دار شده با پیرول کافی نبود، بنابراین روی گرافن اکساید آمیدی هیدروژن اضافه می کنیم (b). سپس گرافن اکساید آمیدی به عنوان واکنش دهنده، محصول گرافن اکساید عامل دار شده با پیرول را به همراه آب نتیجه می دهد (c).



پارامترهای ترمودینامیکی مورد بررسی شامل آنتالپی (ΔH_{rxn})، انتروپی (ΔS_{rxn})، انرژی آزاد گیبس (ΔG_{rxn}) و انرژی (ΔE_{rxn}) هستند.

جدول ۱ : پارامترهای ترمودینامیکی گرافن اکساید عامل دار شده با پیرول در فاز گازی				
Reaction	$\Delta E_{\text{rxn}}(\text{kcal/mol})$	$\Delta G_{\text{rxn}}(\text{kcal/mol})$	$\Delta H_{\text{rxn}}(\text{kcal/mol})$	$\Delta S_{\text{rxn}}(\text{cal/mol.K})$
(a)	4.386	3.678	3.713	0.115
(b)	4.206	32.766	16.634	-54.103
(c)	101.846	49.983	91.816	140.312

جدول ۲ : پارامترهای ترمودینامیکی گرافن اکساید عامل دار شده با پیرول در فاز حلال				
Reaction	$\Delta E_{\text{rxn}}(\text{kcal/mol})$	$\Delta G_{\text{rxn}}(\text{kcal/mol})$	$\Delta H_{\text{rxn}}(\text{kcal/mol})$	$\Delta S_{\text{rxn}}(\text{cal/mol.K})$
(a)	-0.77	-1.300	-1.462	-0.54
(b)	3.826	32.596	16.347	-54.499
(c)	88.164	36.861	78.715	140.381

در مرحله ی اول که گرافن اکساید به گرافن اکساید آمیدی تبدیل می شود، ΔE_{rxn} در فاز گازی مثبت و در فاز حلال منفی می باشد. همچنین انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و انتروپی در فاز گازی این مرحله مثبت و در فاز حلال منفی هستند. در مرحله ی دوم که گرافن اکساید آمیدی به همراه هیدروژن واکنش می دهد، به وضوح تاثیرات اضافه شدن هیدروژن روی اعداد را مشاهده می کنیم. اعداد جهش بالایی را در هر دو فاز دارند. ΔE_{rxn} در این مرحله از واکنش در هر دو فاز مثبت است. انرژی آزاد گیبس و آنتالپی در فاز حلال به مقدار کمی از فاز گازی کمتر است. اما انتروپی در فاز حلال نسبت به فاز گازی منفی تر است. در مرحله ی آخر اعداد نسبتاً بزرگی داریم که علت آن را می توان وجود شرایط فوق بحرانی دانست.

۴- نتیجه گیری

باتوجه به محاسبات ترمودینامیکی صورت گرفته در هر دو فاز می توان نتیجه گرفت که عامل دار سازی گرافن اکساید با پیرول در شرایط فوق بحرانی و دماهای بالا صورت می گیرد. واکنش آمیددار شدن گرافن اکساید در فاز گازی گرماگیر و غیرخودبه خودی است، در صورتیکه در فاز حلال گرمازا و خودبه خودی می باشد.

منابع و مراجع

- [1] Srivastava, A., & Adesina, N. O. (2022). Graphene—Technology and integration with semiconductor electronics. In *Theoretical and computational chemistry* (Vol. 21, pp. 1-40). Elsevier.
- [2] Alemi, F., Zarezadeh, R., Sadigh, A. R., Hamishehkar, H., Rahimi, M., Majidinia, M., ... & Rashtchizadeh, N. (2020). Graphene oxide and reduced graphene oxide: Efficient cargo platforms for cancer theranostics. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 60, 101974.