

سنتز گرافن به روش لایه برداری الکتروشیمیایی با استفاده از الکترولیت های آبی

میرجواد حسینی شفیعی، سید محمد حسین خلخالی*

گروه حالت جامد، دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران.

چکیده

گرافن یکی از آلوتروپ های کربن است که اتم های کربن بصورت دوبعدی با ضخامتی به اندازه یک اتم کربن با هیبریداسیون sp^2 کنارهم قرار گرفته اند. هر اتم کربن به سه اتم کربن همسایه با پیوند کووالانسی قوی σ متصل شده است و یک ساختار شش گوشه ایجاد کرده اند. در واقع گرافن ساختار پایه اکثر آلوتروپ های کربنی نظیر فلئورن، نانولوله های کربنی و گرافیت است. گرافن به دلیل ویژگی منحصر به فرد الکتریکی، مکانیکی، نوری و... در سال های اخیر بسیار مورد توجه بوده است. یافتن روش سنتز مناسب، کارآمد، ارزان و پربازده از مهم ترین چالش های مطالعات در زمینه این ماده است. در این پژوهش، گرافن به روش لایه برداری الکتروشیمیایی در چند الکترولیت متفاوت سنتز شد و با استفاده از طیف سنجی های رامان، مرئی-فرا بنفش، تبدیل فوریه فروسرخ نشان داده شد که گرافن تولیدی با الکترولیت ترکیبی از سولفات سدیم و پتاسیم کلراید نسبت به بقیه الکترولیت ها با کیفیت تر است و کمتر اکسید می شود. همچنین، ساختار لایه لایه ای و چین خوردگی های گرافن با تصویربرداری FESEM و TEM نشان داده شده است.

واژه های کلیدی: گرافن، الکتروشیمیایی، لایه برداری، رامان

ایمیل نویسنده مسئول: m_khalkhali@khu.ac.ir

۱-مقدمه

گرافن یکی از بهترین هادی های الکتریکی است. آرایش اتمی بی نظیر اتم های کربن موجود در گرافن به الکترون های آن اجازه می دهد تا به راحتی با سرعت بسیار بالا حرکت کنند که این امر موجب می شود که گرافن بالاترین رسانندگی را در میان همه مواد داشته باشد [۱]. همچنین، خصوصیات عالی مکانیکی ذاتی گرافن مانند سختی، استحکام و مقاومت آن یکی از دلایلی است که باعث می شود گرافن بطور مستقل و یا به عنوان یک ماده تقویت کننده در کامپوزیت ها مورد استفاده قرار گیرد. علت این ویژگی های مکانیکی، پایداری پیوندهای sp^2 است که شبکه شش ضلعی را تشکیل می دهد و با انواع تغییر شکل های داخل صفحه مخالفت می کند [۲]. با توجه به این خصوصیات برجسته، گرافن، ساده ترین شکل و یکی از مهم ترین آلوتروپ های کریستالی اتم های کربن، در زمینه حسگرها، زیست پزشکی، مواد کامپوزیتی و میکروالکترونیک مورد توجه گسترده قرار گرفته است.

تلاش های پراکنده برای مطالعه گرافن به سال ۱۸۵۹ توسط بنجامین برودی برمی گردد. وی به ساختار بسیار لایه ای اکسید گرافیت کاهش یافته اشاره کرد [۳]. تئوری گرافن اولین بار

توسط فیلیپ والاس در سال ۱۹۴۷ به عنوان نقطه شروع درک ویژگی الکترونیکی گرافیت سه بعدی بررسی شد [۴]. با این حال تلاش های بیشمار برای تولید بلورهای دو بعدی معمولاً ناکام می ماند. افزون بر این در طول سنتز گرافن به دلیل بزرگ بودن نسبت محیط به سطح، فروپاشی به سایر آلوتروپ های کربن اتفاق می افتد.

در سال ۲۰۰۴ یک مطالعه متفاوت و ساده توسط گایم و نووسلوف برای نخستین بار منجر به ساخت گرافن شد که یک انقلابی در زمینه مواد دوبعدی بشمار می آید. یک صفحه ای منفرد از گرافیت سه بعدی با استفاده از روشی به نام ورقه ورقه شدن میکرومکانیکی بدست آمد. گرافیت یک ماده ورقه ای است و می توان به آن از دید ورقه های دوبعدی که بطور قوی پیوند خورده اند نگاه کرد [۵].

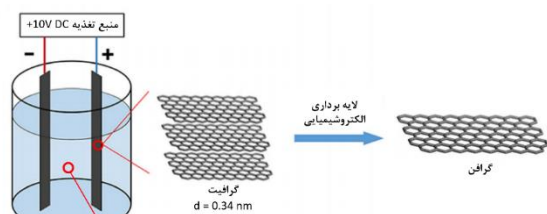
در حال حاضر، سنتز گرافن تحت مطالعات دقیق و یک مسئله اساسی است. پژوهش برای یافتن روشی که بتواند نه تنها ورق های گرافن با کیفیت بالا، بلکه دارای سطح قابل توجه تولید کند، همچنان ادامه دارد [۶].

روش های تولید گرافن را می توان به طور کلی به دو دسته روش های پایین به بالا شامل سنتز شیمیایی، رشد همبافته و رسوب بخار شیمیایی و روش های بالا به پایین شامل لایه برداری میکرومکانیکی، لایه برداری بر پایه محلول، اکسایش و کاهش

دیونیزه شستشو داده و سپس در دمای اتاق تحت فشار کاهش یافته خشک شدند. پودر گرافن بدست آمده با دستگاه همگن-ساز فراصوت در آب پراکنده شد.

جدول ۱. مشخصات الکترولیت‌های استفاده شده برای لایه برداری الکتروشیمیایی

حلال	ماده پایه	ماده افزودنی	الکتروکد کار	الکتروکد کمکی
آب دیونیزه	0.1M Na ₂ SO ₄	0.05M CoSO ₄	ورق گرافیت	میله گرافیت
آب دیونیزه	0.1M Na ₂ SO ₄	0.05M KCl	ورق گرافیت	میله گرافیت
آب دیونیزه	0.1M Na ₂ SO ₄	0.05M NaCl	ورق گرافیت	میله گرافیت
آب دیونیزه	0.1M Na ₂ SO ₄	-	ورق گرافیت	میله گرافیت



شکل ۱. طرحواره سنتز گرافن به روش لایه برداری الکتروشیمیایی

۳-۲. شناسایی

به منظور مشخصه‌یابی نمونه‌های سنتز شده از طیف‌سنجی رامان (RAMAN)، مرئی-فرابنفش (UV-Vis)، تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) استفاده شد. همچنین، برای بررسی ریخت-شناسی سطح گرافن از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد.

۳-۳. بحث و نتایج

آنالیز طیف سنجی رامان یک روش متداول و سریع برای مشخص کردن پیوندهای شیمیایی است. آزمون رامان توانایی خوبی در بررسی ساختارهای کربنی دارد، از این رو این آزمون یک از روش‌های سریع و ارزان قیمت برای بررسی اولیه ساختارهای کربنی مانند نانو لوله‌ها، فلورین و گرافن است. باتوجه به مطالعات گذشته طیف رامان گرافن دارای سه پیک اصلی G، D و 2D است. پیک G به دلیل نوسانات پیوندهای کربن sp² است. شدت پیک G متناسب با تعداد پیوندهای sp² در منطقه برانگیخته است و با افزایش تعداد لایه‌های گرافن به صورت خطی افزایش می‌یابد. این قله در اطراف ناحیه 1585cm⁻¹ ظاهر می‌شود [۱۰، ۱۱]. پیک D به دلیل بی‌نظمی در آرایش اتمی یا اثر لبه‌های گرافن، ناهمواری و نقص ظاهر می‌شود. از شدت پیک D به عنوان اندازه‌گیری مقدار بی‌نظمی در شبکه استفاده می‌شود. در گرافن بی‌عیب و نقص، به دلیل تقارن بلوری، قله D قابل مشاهده نیست. این قله در اطراف منطقه 1350cm⁻¹ تشکیل می‌شود [۱۲]. برخی از خصوصیات و تعداد لایه‌های گرافن به پیک 2D بستگی دارد. بطور تجربی، می‌توان از باند 2D برای تعیین تعداد لایه‌های گرافن استفاده کرد. با افزایش تعداد لایه‌های گرافن، در نتیجه نیروهای افزوده شده ناشی از فعل و انفعالات بین لایه‌های انباشته شده، پیک

شیمیایی و روش لایه برداری الکتروشیمیایی تقسیم بندی کرد [۷].

هر کدام از این روش‌ها با وجود اینکه دارای مزیت‌هایی هستند ولی معایبی نیز دارند که استفاده از آن‌ها را دشوار می‌کند. از جمله این معایب می‌توان به زمان‌بر بودن، نیاز به تجهیزات خاص و گران، وجود نقص‌های ساختاری ناشی از روش سنتز و همچنین بازدهی پایین برخی از این روش‌ها اشاره کرد.

روش‌های الکتروشیمیایی با هدف درهم آمیزی یون‌ها و ترکیبات درون گرافیت از دهه ۱۹۸۰ شناخته شده است. پس از توسعه لایه‌برداری میکرو مکانیکی HOPG در سال ۲۰۰۴، روش‌های الکتروشیمیایی جداسازی گرافن از گرافیت بسیار مورد توجه قرار گرفت [۸]. روش لایه برداری الکتروشیمیایی در مقایسه با روش‌های دیگر سازگار با محیط زیست است، می‌تواند در شرایط محیطی انجام شود و به طور کلی سریع است و می‌توان عوامل تاثیر گذار بر ویژگی گرافن را با ایجاد تخییرات جزئی کنترل کرد.

در روش لایه برداری الکتروشیمیایی همه‌ی عوامل از جمله نوع الکترولیت، مقدار ولتاژ اعمالی، نوع الکترود گرافیتی استفاده شده و فاصله‌ی الکترودها از یکدیگر همگی بر ویژگی گرافن از جمله تعداد لایه‌ها، سایز جانبی، نسبت C به O و همچنین بر مقدار نقص‌های شبکه گرافنی تاثیر دارد [۹]. در این پژوهش، مقدار تاثیر الکترولیت‌های متفاوت بر کیفیت گرافن سنتز شده را بررسی کردیم.

۲- بخش تجربی

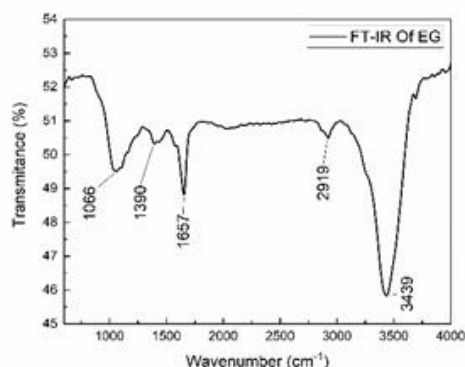
۲-۱. مواد استفاده شده

ورق گرافیت ۹۸٪ و میله گرافیت برای الکترودهای کار کمکی استفاده شد و هم چنین برای الکترولیت از سدیم سولفات، پتاسیم کلراید، سدیم کلراید، کبات (II) سولفات استفاده شد.

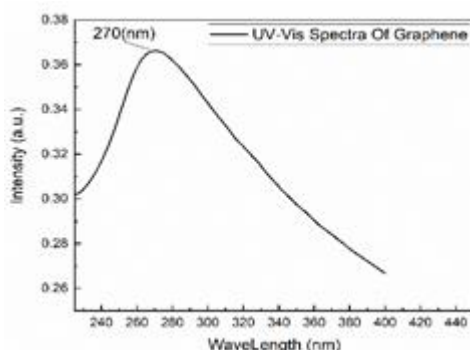
۲-۲. روش سنتز گرافن

لایه برداری الکتروشیمیایی با دو الکترود متشکل از یک قطعه ورق گرافیت با خلوص ۹۸٪ به ابعاد ۱۵×۲ cm به عنوان الکترود کار و یک میله گرافیتی به طول ۱۵cm به عنوان الکترود کمکی انجام شد. هر دو الکترود در الکترولیت‌های آبی که مشخصات آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است، غوطه‌ور شدند. برای ایجاد لایه لایه شدگی، با استفاده از منبع تغذیه DC، ولتاژ مثبت ۱۰ ولت به الکترود کار اعمال شد و الکترود کمکی به موازات سطح الکترود کار در فاصله ۲cm بطور ثابت تا آخر فرایند، نگه داشته شد. در طی فرایند الکترولیز، لایه‌های بیرونی الکترود کار متورم و منبسط شده و باعث به وجود آمدن قطعات زیادی به اندازه میکرون می‌شود که از الکترود جدا شده و در محلول آبی شناور می‌شوند. پس از آن، این قطعات و همچنین، مواد گرافیتی متورم که هنوز از الکترود جدا نشده بودند با تراشیدن آرام جمع آوری شدند و به منظور خارج کردن نمک‌های باقی مانده، چندبار با مقادیر زیادی آب

شده است. شکل ۴. طیف مرئی-فرابنفش نمونه را نشان می-دهد. طبق مطالعات انجام شده، گرافن در ۲۷۰nm پیک جذبی دارد و برای نمونه‌های گرافن اکسید پیک جذبی در ۲۳۰nm مشاهده می‌شود [۱۷، ۱۸]. نمونه سنتز شده در ناحیه طول موجی ۲۷۰nm دارای طیف جذبی است که تایید کننده وجود گرافن است.



شکل ۳. طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ نمونه گرافن

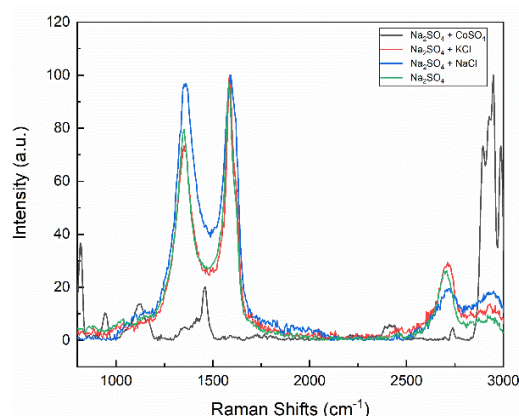


شکل ۴. طیف مرئی-فرابنفش گرافن

برای بررسی شکل و ساختار ورقه‌های گرافن تصاویر FE-SEM از نمونه تهیه شد. تصاویر ورقه ورقه شدگی گرافیت و وجود چین خوردگی‌ها در ساختار نمونه که تاییدی بر وجود گرافن است، را نشان می‌دهد (شکل ۵).

2D تغییر می‌کند. پیک 2D در محدوده 2700cm^{-1} ایجاد می‌شود [۱۳، ۱۴].

شکل ۲. طیف رامان نمونه‌های گرافن سنتز شده را نشان می‌دهد. پیک‌های D، G و 2D در همه نمونه‌ها به جز در نمونه الکترولیت حاوی سولفات کبالت قابل مشاهده است.



شکل ۲. طیف رامان نمونه‌های گرافن سنتز شده

نسبت شدت پیک‌های D به G (I_D/I_G) نشان دهنده مقدار اکسایش و اندازه خوشه‌های حلقه sp^2 در شبکه ترکیبی sp^3/sp^2 از اتم‌های کربن است. اگر این نسبت بیشتر از یک باشد، شبکه گرافن، شبیه ساختار RGO، نامنظم و به شدت معیوب است اما اگر این نسبت کمتر از یک باشد، نشان دهنده کیفیت بالای شبکه است [۱۵]. این نسبت برای نمونه‌های متفاوت در جدول ۲ آورده شده است. همه نمونه‌ها دارای I_D/I_G کمتر از یک هستند.

جدول ۲. داده‌های رامان نمونه‌های گرافن

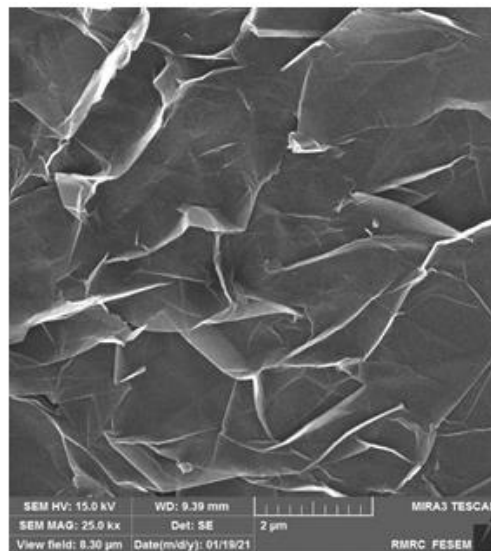
الکترولیت	(cm^{-1}) D	(cm^{-1}) G	(cm^{-1}) 2D	I_D/I_G
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CoSO}_4$	-	-	-	-
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	۱۳۵۱	۱۵۸۷	۲۷۱۲	۰٫۷۳
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	۱۳۶۱	۱۵۹۲	۲۷۱۲	۰٫۹۷
Na_2SO_4	۱۳۵۰	۱۵۸۲	۲۷۰۰	۰٫۸۴

شکل ۳. طیف تبدیل فوریه فروسرخ نمونه گرافن را نشان می‌دهد که برای بررسی گروه‌های عاملی مورد استفاده قرار گرفت. در گستره 400cm^{-1} تا 4000cm^{-1} هیچ نواری مربوط به ساختار خود گرافن وجود ندارد. با توجه به نمودار پنج نوار اصلی در 1066cm^{-1} ، 1390cm^{-1} ، 1657cm^{-1} ، 2919cm^{-1} و 3439cm^{-1} دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به پیوندهای C-C، ارتعاشات -OH، ارتعاشات C=C، گروه CH_2 و گروه OH مولکول‌های آب هستند [۱۶]. پایین بودن شدت ارتعاشات -OH نشان از این دارد که ورقه‌های گرافن خیلی کم اکسید شده‌اند و هدف ما که سنتز گرافن بوده تا حد خیلی زیادی پژوهشگر

فرا رابنفش مویرک نتیجه
طیفسنجی FT-IR است.

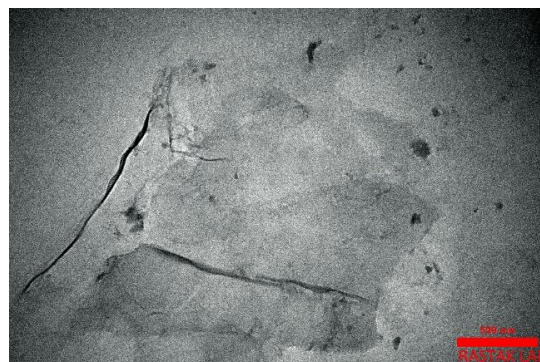
٥. منابع

- [1] J. Phiri, P. Gane, and T. C. Maloney, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 215, 9–28, (2017).
- [2] A. Mehmood *et al.*, *J. Environ. Chem. Eng.*, 8, 103743, (2020).
- [3] *Philos. Trans. R. Soc. London*, 149, 249–259, (1859).
- [4] P. R. Wallace, *Phys. Rev.*, 71, 9, 622–634, (1947).
- [5] K. S. Novoselov *et al.*, *Phys. status solidi*, 11, (2007).
- [6] E. P. Randviir, D. A. C. Brownson, and C. E. Banks, *Materials Today*, 17, 426–432, (2014).
- [7] M. S. A. Bhuyan, M. N. Uddin, M. M. Islam, F. A. Bipasha, and S. S. Hossain, *Int. Nano Lett.*, 6, 65–83, (2016).
- [8] C. T. J. Low, F. C. Walsh, M. H. Chakrabarti, M. A. Hashim, and M. A. Hussain, *Carbon N. Y.*, 54, 1–21, (2013).
- [9] F. Liu *et al.*, *Carbon Energy*, 1, 173–199, (2019).
- [10] A. C. Ferrari and D. M. Basko, *Nat. Nanotechnol.*, 8, 235–246, (2013).
- [11] J. Bin Wu, M. L. Lin, X. Cong, H. N. Liu, and P. H. Tan, *Chem. Soc. Rev.*, 47, 1822–1873, (2018).
- [12] R. Beams, L. Gustavo Cançado, and L. Novotny, *J. Phys. Condens. Matter*, 27, 83002, (2015).
- [13] L. Tai *et al.*, *Nano-Micro Lett.*, 10, (2018).
- [14] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.*, 473, 51–87, (2009).
- [15] L. G. Cançado *et al.*, *Nano Lett.*, 11, 3190–3196, (2011).
- [16] V. Tucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46, 502–520, (2016).
- [17] Q. Lai, S. Zhu, X. Luo, M. Zou, and S. Huang, *Aip Adv.*, 2, 32146, (2012).
- [18] F. T. Thema *et al.*, *J. Chem.*, 12, 32–38, (2013).



شکل ۵. تصویر FE-SEM از نمونه گرافن

شکل ۶: تصاویر TEM نیز ساختار ورقه‌ای و وجود چین-خوردگی‌ها در نمونه را تایید می‌کند و همچنین، تصاویر نشان می‌دهد ابعاد ورقه‌های سنتز شده در مقیاس میکرومتر است که این بزرگ بودن ابعاد یک مزیت محسوب می‌شود.



شکل ۶. تصویر TEM از نمونه گرافن

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، چهار الکترولیت برای لایه برداری الکتروشیمیایی گرافن از گرافیت به کار گرفته شد. با توجه به نتایج بدست آمده از طیف سنجی رامان و مقایسه آن‌ها مشخص شد که افزودن سولفات کبالت به الکترولیت نه تنها باعث کاهش نقص‌ها نشد بلکه پیک‌های اصلی گرافن در طیف رامان آن دیگر قابل مشاهده نبود که نشان دهنده عدم جدا شدن صفحات کربنی از همدیگر و در نتیجه عدم تشکیل صفحات گرافنی است. در مورد الکترولیت‌های دیگر با مقایسه نسبت I_D/I_G به این موضوع پی برده می‌شود که الکترولیت حاوی پتاسیم کلراید کمترین مقدار نقص را در میان سایر نمونه‌ها دارد. همچنین طیف‌سنجی FT-IR نیز نشان می‌دهد که گرافن تولید شده گروه‌های OH کمی دارد که نشان از تولید گرافن با خلوص بالا است. همچنین، طیف سنجی مرئی-

Synthesis of graphene by electrochemical exfoliation using aqueous electrolytes

M.J. Hosseini Shafi, S.M. Khalkhali*

Department of Solid State, Faculty of Physics, Kharazmi University, Tehran, Iran.

Abstract:

Graphene is one of the allotropes of carbon that the carbon atoms are stacked two-dimensionally as thick as a carbon atom with sp^2 hybridization. Each carbon atom is attached to three neighboring carbon atoms by the σ bond, which is a strong covalent bond, and they have created a hexagonal structure. In fact, graphene is the basic structure of most carbon allotropes such as fullerene, carbon nanotubes and graphite. Graphene has received a lot of attention in recent years due to its unique electrical, mechanical, optical and etc. properties. Finding a suitable, efficient, cheap and high-efficiency synthesis method is one of the most important challenges of studies in the field of this material. In this study, graphene was synthesized by electrochemical exfoliation in several different electrolytes and by using Raman spectroscopy, visible-ultraviolet, and Fourier transform infrared, quality of synthesized graphene has been investigated. The layered structure and folds of graphene are also shown by FESEM and TEM imaging.

Keywords: graphene, Electrochemical, Exfoliation, Raman