# توليد نانو صفحات كريستالي گرافن به روش سايش الكتروشيميايي

شیخی فرد\*، زهرا ؛ رحمتی\*، بهاره ؛ ترک، بهنام ؛ محسنی، سید مجید ؛ حسین زادگان، احمد ؛ بحرینی، مریم ؟؛ توسلی، سید

حسن ۲

<sup>ا</sup>دانشکاده فیزیک دانشگاه شهید بهشتی، میدان شهید شهریاری، ولنجک، تهران <sup>1</sup>پژوهشکاده لیزر و پلاسما دانشگاه شهید بهشتی، میدان شهید شهریاری، ولنجک، تهران

### چکیدہ

در پژوهش صورت گرفته، با استفاده از یک روش آسان و کم هزینه، سایش الکتروشیمیایی ورقه گرافیت در یک محلول نمکی، منجر به تولید نانوصفحات کریستالی گرافن شده است. از محلول غیر آلی SO4(NH4) با غلظت M ۰/۲ به عنوان محیط الکترولیت استفاده شده است. فازهای تشکیل شده با استفاده از تحلیل XRD مورد مطالعه قرار گرفته است. ویژگیهای اپتیکی نمونه گرافن با کمک طیفسنجی UV-Vis مشخصهیابی شدند. تغییرات رامان نمونه گرافن نسبت به ورقه گرافیت، نشاندهنده کاهش تعداد لایههای صفحات گرافن میباشد. مورفولوژی سطح نمونه گرافن نیز با تحلیل SEM بررسی شده است.

### Fabrication of Graphene Nano Sheets by Electrodeposition Method

#### Z, sheykhifard<sup>1</sup>; B, Rahmati<sup>1</sup>; B, Tork<sup>1</sup>; S, Majid Mohseni<sup>1</sup>; A, Hosseinzadegan<sup>2</sup>; M, Bahreini<sup>2</sup>; S. H, Tavassoli<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, University of Shahid Beheshti, Tehran <sup>2</sup> Laser and Plasma Research Institute, University of Shahid Beheshti, Tehran

#### Abstract

Nano-crystals sheets of graphene have been fabricated via electrodeposition of graphite sheet in salt solution using a simple and low cost technique. To this end, we used 0.2 M unorganic  $(NH_4)_2SO_4$  solution as an electrolyte environment. XRD analyses show various involved phases and optical characteristics of graphene sample were extracted via UV-Vis spectroscopy. Raman measurements offinal samples show the production of decreased layer graphene. Additionally, we used SEM analysis to inspect the morphology of graphen sample.

PACS No.70.00, 81.05

کند چندین میلیون برابر بیشتر از مس میباشد. این ماده همچنین از هدایت گرمایی عالی (حدود <sup>1</sup>-WmK ۳۰۰۰) برخوردار است و در مقابل نفوذ گاز مقاومت بسیار بالایی دارد <sup>۱</sup>. همین ویژگی های منحصر به فرد الکتریکی، مکانیکی، اپتیکی و شیمیایی، باعث شده تا انگیزه بالایی برای تولید گرافن وجود داشته باشد و بتوان از این ماده در بسیاری از زمینه های مختلف از جمله ساخت قطعات الکترونیکی، ترکیب مواد، قطعات ذخیره انرژی، ساخت سنسورها، فوتونیک و زمینه های بیولوژیکی استفاده شود <sup>۲</sup>.

#### مقدمه

در سالهای اخیر مواد دو بعدی در مقیاس نانو و طول نامحدود در صفحه، توجه بسیاری از دانشمندان جهان را به خود جلب کرده است. به عنوان مثال گرافن یک نوع از این مواد دو بعدی با ساختار شبکه شش ضلعی است. اتمهای کربن در رئوس یک شش ضلعی به طول ضلع ۱۸۲۸ قرار گرفتهاند. گرافن چند لایه، شامل حاملهای بدون جرمی است که مانند یک نیمه فلز عمل میکند. بیشترین چگالی جریانی که گرافن می تواند تحمل

تا کنون روش های مختلفی برای تولید گرافن در مقیاس بالا به کار گرفته شده است. به طور کلی می توان این روش ها را به دو دسته عمده بالا به پایین و پایین به بالا تقسیم بندی کرد. برخی از روش های پایین به بالا مانند روش های هامر <sup>7</sup>، رشد همبافته<sup>۴</sup> و لایه نشانی بخار شیمیایی نیازمند واکنش های شیمیایی بین مولکولی دقیق برای برقراری پیوند کوالانسی در شبکه دوبعدی است. همچنین به دلیل تولید پایین محصول، تخریب پذیری زیستی و پر هزینه بودن آن ها، روش های مناسبی برای تولید گرافن محسوب نمی شوند. این در حالی است که روش بالا به پایین سایش الکتروشیمیایی گرافیت در محیط مایع به دلیل زیست پذیری، سهولت، سرعت، کیفیت بالا و تولید مستقیم گرافن در چند سال

در این کار ما توانستیم با کمک روش سایش الکتروشیمیایی ورقه گرافیت در محلول غیر آلی NH4)<sub>2</sub>SO4) با غلظت N/۲ M به عنوان الکترولیت، در یک مرحله نانوصفحات کریستالی از جنس گرافن تولید کنیم. محصول به دست آمده به کمک آنالیزهای الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) (دستگاه STOE-STADI)، الگوی پراش و ایکس (UV-Vis) (دستگاه CV-2501 PC)، طیفسنجی رامان (دستگاه RM N1-541 teksan) و SEM مشخصهیابی شدهاند.

# روش آزمایش

سایش الکتروشیمیایی ورقه گرافیت در یک سیستم دو الکترودی، با استفاده از ورقه پلاتین با ابعاد cm ٥/٠×١٠ به عنوان الکترود شمارنده و صفحه گرافیت با ابعاد cm ٢×١٠ به عنوان الکترود کار که در فاصله T/۷ از هم قرار گرفتهاند انجام شده است. با اعمال ولتاژ DC به اندازه ۷ ۱۰+ به الکترودها انرژی لازم جهت انبساط و متورق شدن ورقه گرافیت تامین می شود. معمولا از محلولهای نمکی و یونی متنوعی به عنوان محیط الکترولیت استفاده می شود. در این پژوهش فرآیند سایش الکتروشیمیایی در محلول غیر آلی ۵۹۹(NH4) با غلظت M ۲/۰ صورت گرفته است و به مدت سه ساعت ادامه مییابد. برای ساخت محلول نمکی، ابتدا gr ۱۳/۲۱ از پودر ۵۹۹(NH4) را در Im

دیونیزه حل کرده و به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار میدهیم. در پایان زمان انجام آزمایش به منظور حذف نمکهای اضافه همراه با گرافن، محصول نهایی با آب دیونیزه شستوشو داده شده و در نهایت در دمای <sup>0</sup>C ۲۰۰ خشک شده است. برای ساخت محلول گرافن، مقدار gr ۱/۲ از این پودر را در N,N از محلول (DMF) محلول کرده و به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار می دهیم.

## نتايج و بحث

با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس گرفته شده از ورقه گرافیت و نمونه گرافن ساخته شده، ساختار بلوری و فازهای کریستالی تشکیل شده مشخصهیابی شده است (شکل ۱). در الگوی پراش ورقه گرافیت اولیه، پیک مربوط به فاز گرافیت با ساختار شبکه شش ضلعی، موقعیت ۲۹٬۰۵۲ = ۲۹ و فاصله بین صفحات Å ۸۳/۳۲ مشاهده می شود -۲۵۵-۵0 :00 (JCPDS No رافن مفحات Å ۳/۳۸ مشاهده می شود -۵۵۵-۵0 این در حالی است که شدت این پیک در نمونه گرافن ساخته شده به طرز قابل توجهی کاهش یافته، موقعیت آن به سمت زوایای بیشتر جابه جا شده (۳۳٬۵۵۲ = ۲۹) و فاصله بین صفحات مقداری کمتر می شود (Å ۳۳٬۵۰). این رفتار در گزارش های قبلی تولید گرافن نیز دیده شده است <sup>۵</sup>. علاوه بر پیک گرافیت در نمونه گرافن ساخته شده یک پیک پهن با موقعیت حدودا ۳۳<sup>0</sup> = ۲۹ نیز مشاهده شده است که به صفحه (200) گرافن نسبت داده می شود



به منظور تعیین نوع پیوندها و مطالعه خواص اپتیکی نانوصفحات گرافن ساخته شده، از طیفسنجی UV-Vis استفاده شده است. طیف جذب گرفته شده از محلول گرافن در شکل ۲ قابل مشاهده می اشد. طبق این شکل پیک جذب گرافن در ناحیه مرئی و به ازای طول موج ۲۷۱ میده می شود که مربوط به پیوندهای C-C نانوصفحات گرافن می باشد <sup>۸و۹</sup>. از روی میزان شدت جذب گرافن و با استفاده از قانون تجربی بیر-لامبرت (معادله ۱) می توان ارتباط شدت نور جذب شده در اثر عبور از ماده همگن بدون پراکندگی را با غلظت ماده بیان کرد. طبق این رابطه هرچه تعداد مولکول های جاذب نور با طول موج معین

$$A = \log (I_0/I) = \varepsilon cl \tag{1}$$

در این رابطه A مقدار جذب، I<sup>0</sup> شدت نور ورودی به سلول محتوی نمونه، I شدت نور خروجی از سلول محتوی نمونه، C غلظت مولاری حل شونده، L طول سلول محتوی نمونه (برحسب cm) و ع قدرت جذب مولی یا همان ضریب خاموشی میباشد. عبارت (Io/I)وا بهعنوان مقدار جذب یا چگالی نوری شناخته شده است و با A نمایش داده میشود. قدرت جذب مولی شده است و با A نمایش داده میشود. قدرت جذب مولی پارامترهای متغیری نیست که در تهیه یک محلول ایجاد میشود. برای گرافن مقدار این ضریب برابر با <sup>1-</sup>cm Img میباشد <sup>۹</sup>. میزان غلظت محاسبه شده از این رابطه بر اساس بیشینه جذب به دست آمده برای نمونه گرافن ساخته شده برابر با ۲۳ است.



شکل۲: طیف جذب نمونه گرافن

به منظور بررسی کیفی تعداد لایهها و میزان نقص موجود در نمونه گرافن تولید شده از طیفسنجی رامان استفاده شده است. در شکل ۳ می توان طیف رامان ورقه گرافیت اولیه و نمونه گرافن ساخته شده را مشاهده کرد. مطابق با این شکل سه پیک در عدد موجهای <sup>۱</sup>-۱۳۵۸ د ۱۸۰۴ و ۲۷۰۱ مشاهده می شود که به ترتیب مربوط به باندهای G ،D و D میباشد. باند D به دلیل وجود نقصهایی مانند لبهها و گروههای عاملی یا اختلالات ساختاری در شبکه گرافن ظاهر می شود. باند G نیز نشان دهنده میزان نظم در شبکههای گرافیتی است و ناشی از ارتعاش پیوندهای sp<sup>2</sup> اتمهای کربن در شبکه شش ضلعی میباشد <sup>موال</sup>. با توجه به مقدار نسبت شدت باند D به شدت باند G که برابر است با I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> می توان میزان نقص موجود در هر نمونه را مشخص کرد. مقدار این نسبت برای فویل گرافیت و نمونه گرافن به ترتیب برابر با ۰/۵۸ و ۰/۹۱ می باشد. این تفاوت نشان دهنده این است که نمونه گرافن تولید شده نسبت به فویل گرافیت دارای نقص بیشتری است که ناشی از گروههای عاملی اکسید و هیدرواکسید در نمونه گرافن تولید شده است <sup>۱۲</sup>. باند 2D نیز همیشه در نمونههای گرافیتی ظاهر میشود و ناشی از ارتعاش دو فونون شبکه است که به شدت به تعداد لایهها حساس می باشد. نسبت شدت این پیک به شدت پیک G که برابر است با  $I_{2D}/I_G$  برای فویل گرافیت و نمونه گرافن به ترتیب برابر با ۷۵/۰ و ۸۲/۰ میباشد. افزایش این نسبت برای نمونه گرافن نسبت به فویل گرافیت نشاندهنده کاهش تعداد لایهها است.



می شود. سطح ورقه گرافیت اولیه (شکل ٤٤) بعد از فرآیند سایش الکتروشیمیایی و تولید گرافن تغییر کرده و به صورت صفحات شکسته شده دیده می شود (شکل ٤b-c). اندازه این صفحات گاها بسیار بزرگ بوده و تا حدود ۸۰ nm با ضخامت کم نیز می رسد (شکل ٤٤).

# نتيجه گيرى

در این پژوهش ما توانستیم با کمک یک روش آسان و کم هزینه با سایش الکتروشیمیایی ورقه گرافیت در یک محلول نمکی، طی یک مرحله نانوصفحات کریستالی گرافن تولید کنیم. نتایج به دست آمده از XRD و UV-Vis به منظور مشخصهیابی نمونه تولید شده، وجود گرافن را به خوبی تایید میکند. با توجه به نتایج طیف رامان، مشاهده میشود لایههای گرافن نیز نسبت به ورقه گرافیت کمتر شده است. همچنین SEM تغییر مورفولوژی سطح ورقه گرافیت را بعد از فرآیند سایش الکتروشیمیایی و تولید گرافن نشان می دهد.

### مرجعها

- [1] Yi, M. & Shen, Z; "A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene"; J. Mater. Chem. A 3, (2015) 11700–11715.
- [Y] Rengaraj, A. *et al*; "Electrodeposition of flower-like nickel oxide on CVD-grown graphene to develop an electrochemical non-enzymatic biosensor"; *J. Mater. Chem. B* 3, (2015) 6301– 6309.
- [<sup>γ</sup>] Wu, Z. *et al*; "Electrostatic induced stretch growth of homogeneous β-Ni(OH)2 on graphene with enhanced high-rate cycling for supercapacitors"; *Sci. Rep.* 4, (2014) 3669.
- [\*] Yang, W. et al; "Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride"; Nat. Mater. 12, (2013) 792–7.
- [<sup>Δ</sup>] Kim, H., Kamali, A. R., Roh; "Dual coexisting interconnected graphene nanostructures for high performance supercapacitor applications"; *Energy Environ. Sci.* 9, (2016) 2249–2256.
- [<sup>†</sup>] Chem, J. M; "High performance supercapacitors using metal oxide anchored graphene nanosheet electrodes"; J. Mater. Chem. View (2011) 16197–16204.
- [Y] Chem, J. M; "Synthesis of graphene-supported Li4Ti5O12 nanosheets for high rate battery application"; J. Mater. Chem. View (2012) 11257–11260.
- [<sup>A</sup>] Wang, G., Shen, X., Yao, J. & Park, J; "Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries"; *Carbon* N. Y. 47, (2009) 2049–2053.
- [4] Wang, G., Shen, X., Wang, B., Yao, J. & Park, J; "Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets"; *Carbon N. Y.* 47, (2009) 1359–1364.
- ['•] Weingartner, E. et al; "Absorption of light by soot particles: Determination of the absorption coefficient by means of aethalometers"; J. Aerosol Sci. 34, (2003) 1445–1463.
- [11] Zhu, Y. et al; "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications"; Adv. Mater. 22, (2010) 3906– 3924.
- [Y] Kamali, A. R. & Fray, D. J; "Large-scale preparation of graphene by high temperature insertion of hydrogen into graphite"; *Nanoscale* 7, (2015) 11310–11320.



شکل٤: تصاویر SEM از (a): ورقه گرافیت و (b)-(d): گرافن

مورفولوژی سطح نمونه گرافن و ورقه گرافیت اولیه با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفته است. تصاویر گرفته شده در شکل (٤(a-d) نشان داده شده است. از مقایسه تصویر SEM ورقه گرافیت با نمونه گرافن ساخته شده تفاوتهای آشکاری در مورفولوژی سطح دو نمونه مشاهده