

ساخت گرافن به روش لایه برداری الکتروشیمیایی و بررسی مورفولوژی آن

راضیه بخشنده سراجی ، رضا ثابت داریانی

گروه فیزیک دانشگاه الزهرا

چکیده- مطالعه مواد در ابعاد نانومتری چندی است که مورد توجه گروه وسیعی از دانشمندان رشته های مختلف علمی قرار گرفته است. از این رو در این پژوهش سعی را بر امر ساخت گرافن به روش لایه برداری الکتروشیمیایی نهاده ایم. در این روش از نمک غیر الی آمونیوم سولفات برای تهیه محلول استفاده کرده ایم. علاوه بر این الکترودهای مورد استفاده از جنس پلاتین و گرافیت است. یکی از مهم ترین دستاوردهای این پژوهش تفاوت در طریقه خشک کردن سوسپانسیون است، که این امر باعث بهبود در اندازه گرافن تولید شده می شود. با توجه به تصویربرداری SEM دیده شده است که در شرائط بهینه، اندازه نانو تکه های گرافنی در حدود 70 میکرو متر می باشد که نسبت به تحقیقات انجام شده قبلی، رشد قابل توجهی را دارا می باشد.

کلمات کلیدی: گرافن، گرافیت، روش لایه برداری الکتروشیمیایی، مورفولوژی.

Fabrication of graphene by electrochemical exfoliation method and study of its morphology

R. B. Seraji, R.S. Dariani

Department of Physics, Alzahra University

Abstract- Study of materials in nanometer sizes is taken many attentions from different fields' researchers. Therefore in this research, fabrication of graphene by electrochemical exfoliation method is reviewed. In this method, sulfate ammonium non organic salt is used for production of electrolyte. Also two electrodes from Pt and graphite are used. The important point of this of this research is drying process of suspension, which improves size of fabricated graphene. According to SEM images, size of graphene nanoflakes are obtained 70 μm which in considerable growth respect to published literature.

Keywords: Graphene, Graphite, Electrochemical exfoliation method, Morphology.

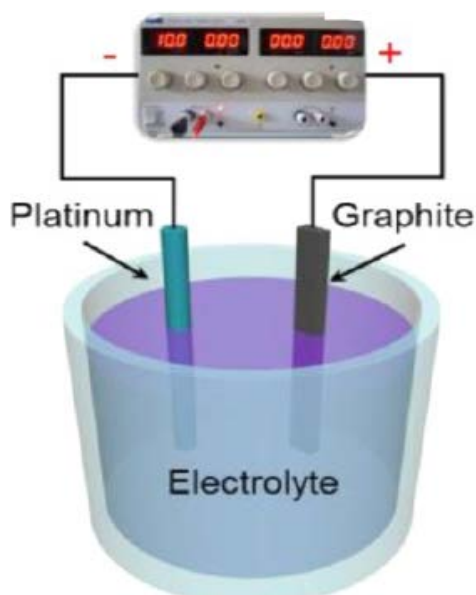
این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

۱- مقدمه

گرافن یک شبکه کربنی شش گوشه با آرایش sp^2 است که به خاطر کاربردهای بسیارش در تولید وسایل الکترونیکی [1] و وسایل ذخیره انرژی [2] توجه زیادی را به خود جلب کرده است، که این به دلیل دارا بودن خواص فوق العاده در رسانندگی الکتریکی، رسانندگی گرمایی، چگالی بالا، تحریک پذیری حامل های بار، رسانندگی اپتیکی و خواص مکانیکی به ماده ای منحصر به فرد تبدیل شده است [3]. بسیاری از این ویژگی ها از این حقیقت ناشی می شود که گرافن نیم رسانایی با گاف انرژی صفر بین نوار های ظرفیت و رسانش است. یک نتیجه مهم از چگونگی به هم پیوستن نوارها به همدیگر این است که الکترون ها از گرافن با سرعت های بالا عبور می کنند. این یعنی می توان از این ماده در ساخت قطعات الکترونیکی با سرعت بالا بهره برد. تولید گرافن با کیفیت و به روشی ارزان یک چالش بزرگ می باشد. چندین روش برای تولید گرافن وجود دارد [4]. در میان این روش ها، ورقه ورقه کردن مکانیکی و رشد گرافن، موادی با کیفیتی بالا تولید می کند، اما در اندازه های کم و برای تحقیقات پایه ای مناسب هستند [5]. روش CVD که با استفاده از زیر لایه های فلزی مانند Cu و Ni انجام می شود گرافن را در اندازه های بزرگ و با کیفیت بالا تولید می کند [6]. تولید صنعتی گرافن به روش CVD نیازمند دمای بالا، نوع فلز به کار رفته و فرآیند های انتقالی چند گانه بر روی زیر لایه مطلوب است. ورقه ورقه شدن شیمیایی گرافیت که به روش هامرز انجام می شود یک راه جالب برای تولید اکسید گرافن در حجم زیاد است. تولید گرافن به روش لایه برداری الکتروشیمیایی یکی دیگر از روش های مورد توجه است به این دلیل که تکه تکه شدن گرافیت در الکترولیت می تواند گرافن با کیفیت بالا و ابعاد بزرگتر را تولید کند [7].

۲- روش ساخت:

در روش لایه برداری الکتروشیمیایی از دو الکترود، پلاتین به عنوان الکترود شمارنده و الکترود گرافیت به عنوان الکترود عمل کننده که ابعاد آنها 2×2 می باشد، استفاده می شود. این دو الکترود در محلول الکترولیتی نمک های غیر آلی آبی در فاصله 2 cm قرار می دهیم [8]. این پژوهش برای انواع محلول های الکترولیتی نمک غیر آلی آبی مورد بررسی قرار گرفتند، و در این میان نمک های حاوی سولفات مانند $(NH_4)_2SO_4$ بهترین بازده برای ورقه های گرافنی داشته اند [8]. در روش الکتروشیمیایی برای ساخت محلول 0.25 مولار آمونیوم سولفات در ابتدا مقدار 0.165 گرم نمک آمونیوم سولفات را در ۲۵ میلی لیتر آب دوبار تقطیر شده حل می کنیم این محلول دارای $pH=7$ می باشد. ولتاژ اعمالی به دوسر الکترود 10 V+ به مدت 3 تا 5 دقیقه می باشد. به طوری که سر کاتد آن به الکترود شمارنده پلاتین و سر آنده به الکترود گرافیت وصل می کنیم (مطابق شکل ۱).



شکل ۱: شماتیک سازوکار ساخت گرافن.

بعد از گذشت 3 تا 5 دقیقه لایه های گرافیتی از سطح

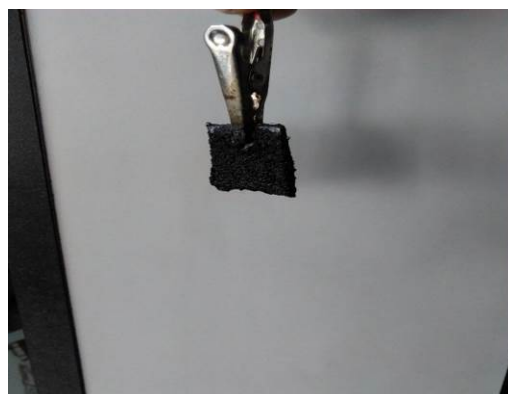


شکل ۴: گرافن نگه داری شده در DMF.

یکی از مهم ترین نکات در فرایند سنتز فرایند خشک کردن می باشد که از حساسیت بیشتری برخوردار است. زیرا در ماده سنتز شده مولکول های آب و ترکیبات آلی وجود دارد انتخاب دمای 100 درجه سانتی گراد به این دلیل است که دمای تبخیر آب همین مقدار است و این دما علاوه بر این که کمک می کند مولکول های آب تبخیر شوند باعث می شود که ساختار شبکه دستخوش تغییر نشود چون آنتالپی پیوند کربن-کربن بیشتر از این مقدار است و در دمای بالاتری شکسته می شود که این امر سبب می شود ساختار شبکه ای گرافن دستخوش تغییر نشود. در این آزمایش ما از دو روش خشک کردن استفاده کرده ایم. یک بار نانو ذرات خیس گرافن را روی لامر قرار داده ایم و با هیتر ماده را در دمای 100 درجه سانتی گراد به مدت 5 دقیقه خشک کرده ایم. در روش دوم ماده را در آون که دمای 100 درجه سانتی گراد داشت به مدت 5 دقیقه قرار می دهیم. در هر دو روش ماده سنتز شده خشک می شود، ولی ابعاد آن ها و ساختار مورفولوژی آن ها کاملاً متفاوت می باشد همانطور که تصویر SEM از نمونه نشان می دهد.

الف) خشک کردن در آون در دمای 100 درجه سلسیوس که SEM آن به صورت زیر است.

ورقه گرافیت کنده می شوند و در محلول آمونیوم سولفات شناور می شود. شکل ۲ ساختار گرافیت را بعد از الکترولیز نشان می دهد.



شکل ۲: ورقه گرافیت بعد از الکترولیز

برای همگن شدن سوسپانسیون مورد نظر آن را به مدت 10 دقیقه در التراسونیک 50 وات قرار می دهیم و ذرات معلق آن را از کاغذ صافی به اندازه 0.2 میکرون عبور داده و در همین مرحله ماده را با آب هیدروژنه به منظور از بین بردن ترکیبات آلی شستشو می دهیم. پس از پایان این مرحله این سوال برای ما ایجاد می شود که علت این تغییر رنگ چیست؟ این تغییر رنگ نشان دهنده تولید یک ماده جدیدی به نام گرافن در محلول بی رنگ آمونیوم سولفات می باشد.



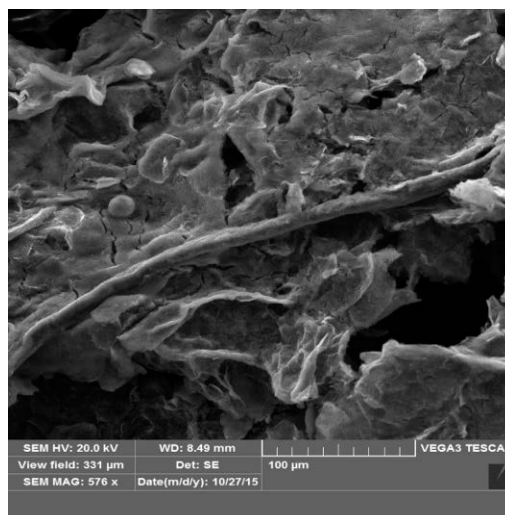
شکل ۳: تغییر رنگ مشاهده شده در اثر تولید گرافن.

پس از فیلتراسیون با استفاده از کاردک ماده باقی مانده روی سطح کاغذ صافی را بر می داریم، گرافن تولید شده را باید خشک کنیم و ماده خشک شده را در DMF به منظور افزایش طول عمر گرافن نگه داری می کنیم (مطابق شکل ۴).

این مشکل را رفع کرده ایم و گرافنی سنتز کرده ایم که دارای ابعادی به اندازه 70 میکرومتر می باشد و این یک رشد بزرگ در نانوتکه های گرافن محسوب می شود.

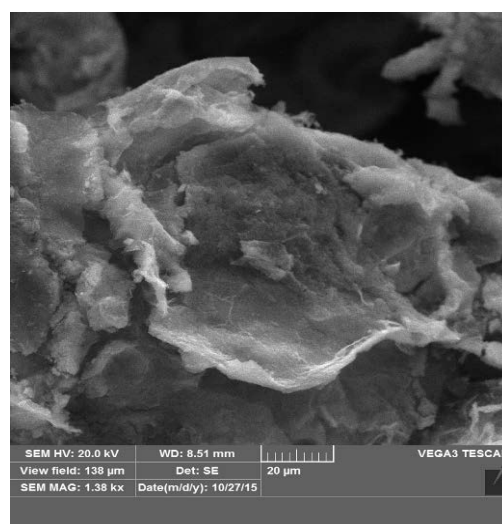
مراجع

- [1] Y. Wang, X. Chen, Y. Zhong; F. Zhu, and K. P. Loh : *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 063302.
- [2] Z. S. Wu, K. Parvez X. Feng, and K. Müllen; *Nat. comm.* **4** (2013) 2487.
- [3] A. K. Geim and K. S. Novoselov; *Nat. Mater.* **6** (2007) 183.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov; *Science* **306** (2004) 666.
- [5] P. W. Sutter, J. I. Flege, and E. A. Sutter, *Nat. Mater.* **7** (2008) 406.
- [6] Y. Lee, S. Bae, H. Jang, S. Jang, S. E. Zhu, S. H. Sim, Y. I. Song, B. H. Hong, and J. H. Ahn; *Nano Lett.* **10** (2110) 490.
- [7] K. Parvez, R. J. Li, S. R. Puniredd, Y. Hernandez, F. Hinkel, S. H. Wang, X. L. Feng, and K. Müllen; *ACS Nano* **7** (2013) 3598.
- [8] K. Parvez, Z. S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng, and K. Müllen; *Journal of the American Society* **136** (2014) 6083–6091.



شکل ۴: SEM از نمونه خشک شده در آون.

ب) خشک کردن به وسیله هیتر در دمای ۱۰۰ که SEM آن به صورت زیر است.



شکل ۵: SEM نمونه خشک شده به وسیله هیتر.

۳- نتیجه گیری:

با مقایسه دو تصویر SEM گرفته شده از نمونه ها مشخص می شود که خشک کردن گرافن تولید شده به وسیله هیتر بازدهی بهتری دارد چون در آون بر اثر تماس مستقیم سطح گرافن با حرارت باعث سوختن ماده می شود و این امر دلیلی است بر عدم کیفیت گرافن سنتز شده، از طرفی حرارت ناگهانی که توسط آون به ماده سنتز شده ای که در آون قرار دارد وارد می شود می تواند یک عامل و دلیلی بر به هم خوردن ساختار ۶ وجهی شبکه گرافن می باشد. که با استفاده از گرمکن در این پژوهش