

کاهش الکتروشیمیایی گرافن اکسید با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت بر زیرلایه مس

مجید میرزایی^{۱*} و چنگیز دهقانیان^۲

۱. دکتری تخصصی دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، پردیس دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.
 ۲. استاد گروه خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، پردیس دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

دریافت: خرداد ۹۹ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: شهریور ۹۹

چکیده

در این پژوهش گرافن اکسید با روش‌های ارزان قیمت و سازگار با محیط‌زیست بر زیرلایه مس کاهش یافت. این روش‌ها شامل پتانسیل ثابت و ولتامتری چرخه‌ای بود. در روش ولتامتری چرخه‌ای گرافن اکسید بر زیرلایه مس رسوب‌نشانی شد و کاهش یافت و در روش پتانسیل ثابت ابتدا به روش قطره چکانی، گرافن اکسید رسوب‌نشانی شد و سپس با روش پتانسیل ثابت کاهش یافت. گرافن اکسید کاهش‌یافته با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و طیف‌شناسی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) و رامان مشخصه‌یابی شد. نتیجه‌ها نشان داد که روش پتانسیل ثابت، بهترین روش در کاهش گرافن اکسید است و بیشینه گروه‌های عاملی کاهش‌یافته و بیشینه چگالی نواقص و چروکیدگی صفحه‌ها را به خود اختصاص داد. طیف‌شناسی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS) نیز ثابت کرد که بیشینه رسانایی متعلق به گرافن اکسید کاهش‌یافته با روش پتانسیل ثابت است. در نتیجه این روش می‌تواند جایگزین روش‌های شیمیایی برای کاهش گرافن اکسید شود و ضعف عمده روش‌های شیمیایی را که استفاده از مواد سمی در کاهش است، برطرف کند.

واژه‌های کلیدی: گرافن اکسید، ولتامتری چرخه‌ای، پتانسیل ثابت و روش‌های الکتروشیمیایی

مقدمه

هیدرازین آبدار و بخار هیدرازین یا هیدرازین به همراه آمونیاک صورت گرفته شد. این کاهنده‌ها بسیار سمی هستند و باید با احتیاط فراوان به‌کارگرفته شود [۳]. افزون‌براین، رسیدن به گرافن به نسبت خالص با روش‌های شیمیایی دشوار است. بنابراین، توسعه یک روش کارآمد و مؤثر که بتوان فیلم گرافنی را بر زیرلایه رسانا رسوب‌نشانی کرد، به‌عنوان چالش تلقی شده است. روش‌های رسوب‌دهی باید

گرافن، یک‌لایه نازک دوعبدهی با ریختی بی‌همتا به‌عنوان الکتروود پیشنهاد شده است. گرافن ویژگی‌های بی‌همتایی مانند رسانایی الکتریکی بالا (200 S/m)، مساحت سطح بالا ($2600\text{ m}^2/\text{g}$) و پایداری شیمیایی را دربردارد [۱ و ۲]. کاهش شیمیایی گرافن اکسید (GO) با حذف گروه‌های عاملی با ترکیب‌هایی مانند هیدروکوئینین^۱، سدیم تتراهیدروبورات^۲،

1. Hydroquinone

2. NaBH_4

مقدار گروه‌های عاملی C=C/C-C از ۴۹٫۱ در GO به ۷۴٫۲٪ افزایش یافته بود. رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی دومرحله‌ای با آماده‌سازی یک الکتروود اصلاح‌شده همراه با رسوب‌نشانی صورت گرفت. ساخت الکتروود اصلاح‌شده با روش‌هایی مانند پوشش‌دهی چرخشی^۶، غوطه‌وری^۷ یا قطره چکانی^۸ در محلول GO انجام شد. با اعمال این روش، یو^۹ و همکارانش [۹] رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی rGO را با به‌کاربردن روش قطره چکانی و سپس اعمال پتانسیل ثابت ۱٫۰- تا ۱٫۶V، ۱٫۵- تا ۰٫۷ و ۱٫۰- تا ۱٫۰V انجام گرفت. برای مثال، با اعمال ولتاژ ۱٫۵- تا صفر ولت شمار گروه‌های عاملی اپوکسی به‌طور قابل‌توجهی کاهش یافت و گروه‌های کربنی sp² نیز افزایش یافت. کاهش در پتانسیل‌های ۱٫۰- تا ۱٫۰V به مدت ۴۰۰۰ s ساختار کربنی sp² را تا ۶۱٫۱٪ بهبود داد.

با توجه به مقدمه ارایه‌شده، اهمیت روش‌های الکتروشیمیایی در کاهش گرافن اکسید مشخص بود. در این پژوهش برای کاهش گرافن اکسید، مقایسه‌ای بین روش‌های ارزان‌قیمت و سازگار با محیط‌زیست و ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت شده انجام و سپس با روش‌های مشخصه‌یابی پیشرفته، کاهش گرافن اکسید بررسی شد.

بخش تجربی

آماده‌سازی زیرلایه

زیر لایه مس به دلایل آسان‌سازی تامین الکترون برای لایه گرافن اکسید و تبدیل آن به گرافن کاهش یافته، تنوع به‌کارگیری در انواع تراشه‌های الکتریکی و الکترونیکی، قیمت مناسب، آماده‌سازی ساده و به‌کارگیری در صنایع برق‌کافنده‌های قلیایی دما پایین، به‌عنوان زیرلایه انتخاب شد. زیرلایه‌های مسی با خلوص بالا (۹۹٫۸٪، آلفا ایسر^{۱۰}) در

به‌طور کامل با زیرلایه‌های متفاوت و پیچیده از جمله پلاستیکی سازگار باشد و فرایند در دمای پایین‌تری صورت گیرد [۴]. در سال‌های اخیر، تهیه الکتروشیمیایی گرافن توجه‌های زیادی را به خود جلب کرد. در مقایسه با روش‌های شیمیایی این روش امتیازهای زیادی مانند سادگی، صرفه‌جویی در زمان و سازگاری با محیط‌زیست دارد. افزون‌براین، بسیاری از آلودگی‌های موجود در روش شیمیایی، در این روش دیده نمی‌شود. هیلدر^۱ [۵] اثرات رسانایی محیط رسوب‌نشانی از تعلیق آبی GO را با اعمال ولتاژ ۱٫۰- تا ۱٫۲- ولت مورد بررسی قرارداد. بر پایه آزمون‌های صورت گرفته مقدار بهینه رسانایی برای رسوب‌نشانی در گستره ۴ تا ۲۵ mScm⁻¹ است. برپایه اندازه‌گیری‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) و ولتامتری پالسی، گائو^۲ [۶] شرح داد که چگونه گروه‌های عاملی هیدروکسیل و اپوکسید بر صفحه‌های GO در ولتاژهای اعمالی ۱٫۵- تا صفر ولت در مقایسه با ۱٫۳- تا صفر ولت سریع‌تر کاهش یافته‌اند. چن^۳ و همکارانش [۷] به‌طور مستقیم با روش ولتامتری چرخه‌ای از کاهش محلول کلئیدی GO، نانوصفحه‌های گرافن را بر الکتروود کربن شیشه‌ای (GCE) رسوب‌نشانی کردند. پیش از ولتامتری چرخه‌ای، گرافن اکسید در محلول بافر فسفاتی (PBS^۴) تحت فراصوت قرارگرفت و سپس در معرض حباب‌های نیتروژن قرار گرفت. در منحنی ولتامتری چرخه‌ای، کاهش الکتروشیمیایی برگشت‌ناپذیر GO با حضور پیک‌های کاتدی در ۱ V- مشخص شد. لیو^۵ و همکارانش [۸] با روش الکتروفوریتیک، فیلم‌های گرافن اکسید کاهش یافته (rGO) را لایه‌نشانی کردند که از نظر ریخت، شباهت بسیاری به GO داشت، ولی برپایه نتیجه‌های XPS بیشتر گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن حذف شده بود، به‌طوری‌که

1. Hilder

4. Phosphate-buffered saline

7. Dip Coating

10. Alfa Aesar

2. Guo

5. Liu

8. Drop casting

3. Chen

6. Spin Coating

9. Yu

صورت گرفت. کاهش گرافن اکسید در محلول ۱ مولار KOH، در مدت ۲۰۰ s و پتانسیل ۱/۸ V- نسبت به کالومل اشباع صورت گرفت. ریخت‌شناسی و ترکیب عناصر پوشش‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی (CamScan- MV2300) ارزیابی شد. ترکیب فاز نمونه‌ها نیز با پراش پرتو ایکس (XRD) با پرتو CuK α و دستگاه Philips PC-APD مشخص شد. مشخصه‌یابی ساختاری با طیف‌شناسی رامان با دستگاه Horiba Jobin Yvon LabRAM و لنز شیئی ۱۰۰ و لیزر ۶۳۳ nm تعیین شد. تجزیه عنصری سطح نمونه‌ها با طیف‌شناسی فوتوالکترونی پرتو ایکس (XPS^۲) با به‌کارگیری دستگاه Thermo Electron Multilab 2000 صورت گرفت. پیش از طیف‌گیری XPS، نمونه‌ها تحت خلأ خشک شدند و پوشش کلی و جزیی از پوشش‌ها و عناصر آن‌ها صورت گرفت؛ به‌ویژه برای بررسی گروه‌های عاملی حذف‌شده گرافن اکسید پس از کاهش الکتروشیمیایی، در منطقه C1s پوشش جزیی گرفت و برازش پیک‌ها با نرم افزار Casa XPS انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

مشخصه‌یابی نمونه‌ها با SEM و BET

تصاویر SEM از فیلم‌های گرافن اکسید کاهش‌یافته با روش الکتروشیمیایی (ERGO^۳) که در سرعت پویش ۱ mV/s با ۵۰ CV رسوب‌نشانی و کاهش یافته، در شکل ۱- الف آورده شده است. در این شکل، ساختار سه بعدی ERGO که ساختاری موجی شکل است پوشش داده شده که نتیجه موجود افزایش رسانایی و سطح ویژه و ایجاد یک ساختار متخلخل شد. تصاویر SEM از سطح ERGO تهیه‌شده با روش پتانسیل ثابت در شکل ۱- ب نشان داده شده است. به‌منظور دستیابی به دید بهتر از نانو صفحه‌های گرافنی، یک نمایی با بزرگنمایی بالاتر در پیوست شکل آمده

ابعاد $0.5 \times 1 \times 2$ cm³ برش داده شد. با سنباده‌های ۲۲۰، ۳۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰ و ۳۰۰۰ سطح زیرلایه آماده‌سازی و با ذره‌های آلومینای ۰/۳ تا ۰/۵ میکرون پرداخت شد. سپس برای چربی‌زدایی، استون و برای جلوگیری از تشکیل مس اکسید، کلریدریک اسید رقیق به‌کارگرفته شد و نمونه مسی آماده‌سازی شد. 1 cm^2 از زیرلایه انتخاب و بقیه سطح با نوارچسب غیررسانا پوشانده شد.

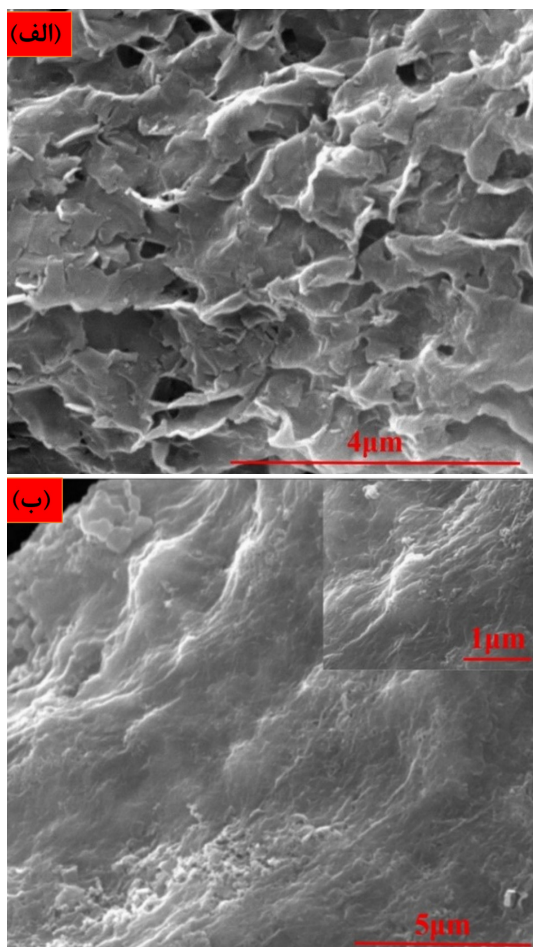
کاهش الکتروشیمیایی گرافن اکسید با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت

GO مورد استفاده در این پژوهش به صورت پودری و با خلوص بالا از شرکت سیگما-آلدیج خریداری شد. GO به کمک فراصوت در محلول PBS با غلظت ۰/۰۶۷ M پراکنده و pH در ۹/۸ تنظیم شد تا GO با غلظت ۱ mg/ml به‌دست آید. برای کاهش الکتروشیمیایی GO، روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت به‌کارگرفته شد. سامانه ولتامتری چرخه‌ای به‌کارگرفته شده سه الکترودی بود که الکترود کاری مس و الکترود کمکی و مرجع نیز به ترتیب الکترود پلاتین و الکترود اشباع کالومل (SCE) بود. تعداد چرخه‌ها ده، سرعت روبش ۵۰ mV/s و پتانسیل در گستره صفر تا ۱/۵ V بود. کاهش GO با پتانسیواستات سولارترون ۱۲۷۸ انجام شد. باوجود تک مرحله‌ای بودن روش ولتامتری چرخه‌ای برای رسوب‌نشانی گرافن اکسید و کاهش آن، مصرف گرافن اکسید بسیار بالا بود و در نتیجه هزینه‌ها افزایش می‌یافت. بنابراین، برای رفع این مشکل، ابتدا گرافن اکسید با روش قطره چکانی بر سطح پوشش داده شد و سپس با روش پتانسیل ثابت، گرافن اکسید کاهش یافت. برای این منظور ۲۰ μl از گرافن اکسید پراکنده‌شده بر مس چکانده و با روش پوشش‌دهی چرخشی^۱ با سرعت ۳۰۰ rpm و در مدت ۳۰۰ s پوشش‌دهی انجام شد. خشک‌کردن این نمونه به مدت یک شبانه روز در دمای ۲۵ °C

1. Spin Coating

2. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

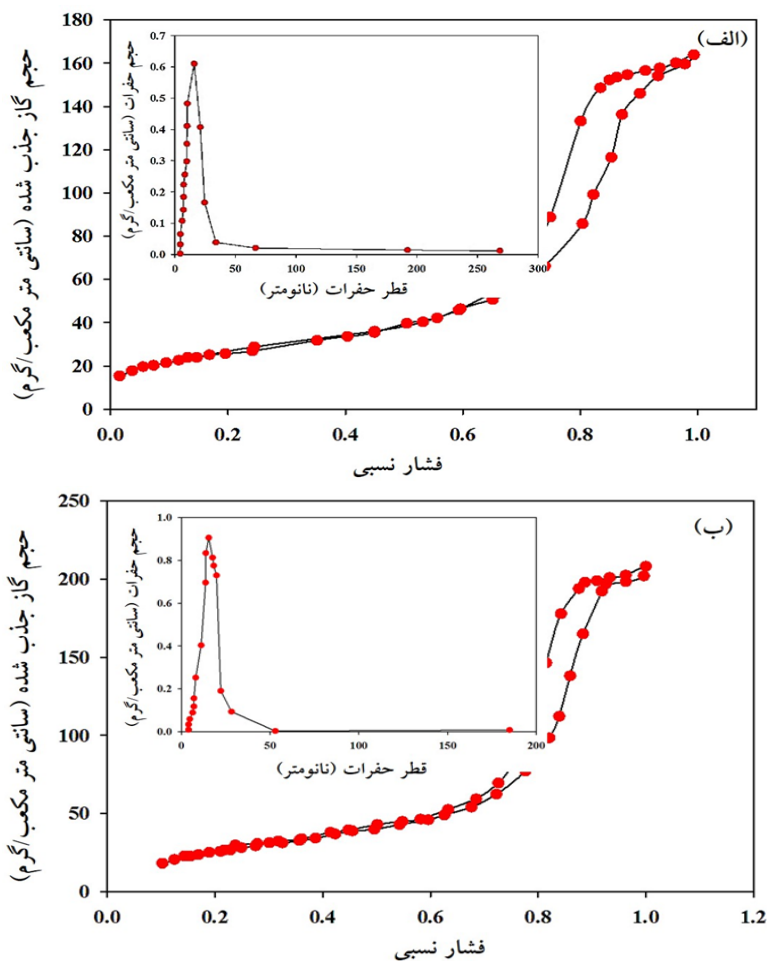
3. Electrochemically reduced graphene oxide (ERGO)



شکل ۱ تصاویر SEM گرافن اکسید کاهش یافته با روش ولتامتری چرخه‌ای (الف) و پتانسیل ثابت (ب)

است. برپایه این شکل‌ها، یک ساختار زبر و ناهموار نیز برای فیلم‌ها دیده می‌شود که بیانگر چین خوردن صفحه‌های گرافنی در طول کاهش الکتروشیمیایی است. دستیابی به چنین ساختاری برای بهبود تماس الکتروت و الکتروود مطلوب است که به نوبه خود رسانایی الکتریکی را افزایش می‌دهد. بهبود رسانایی الکتریکی با طیف‌شناسی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS^۱) بررسی شد. افزون‌براین، فضای خالی بین صفحه‌های گرافنی، مسیر دسترسی برای نفوذ یون‌ها را آسان کرده که نتیجه آن تماس کامل الکتروولیت با صفحه‌ها است. سطح ویژه BET برای گرافن اکسید کاهش یافته با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت و جریان ثابت به ترتیب برابر با ۸۹۱، ۹۵۶ m²/g است. برپایه مدل BJH، میانگین قطر تخلخل‌ها نیز به ترتیب برابر با ۱۰۶۹ و ۹۳۶ nm است. این نمودارها در شکل‌های ۲-الف و ب آورده شده است. هر دو نمودار هم‌دما نوع چهارم است و با توجه به نمودار قطر حفره‌ها برپایه مدل BJH، مزومتخلخل بودن دو ساختار تایید می‌شود. حضور این ساختارهای مزومتخلخل، انتقال جرم الکتروولیت در درون الکتروودها را نیز ارتقاء می‌دهد و به‌عنوان یک نتیجه‌گیری، واکنش‌های اکسایش-کاهش سریع‌تر و فرایندهای شارژ و دشارژ لایه دوگانه موجب بهبود عملکرد الکتروشیمیایی می‌شود [۱۰]. نتیجه‌ها نشان داد که روش پتانسیل ثابت موجب چین خوردگی بیشتری در صفحه می‌شود که نشان می‌دهد روش پتانسیل ثابت کارایی بیشتری در کاهش گرافن اکسید دارد.

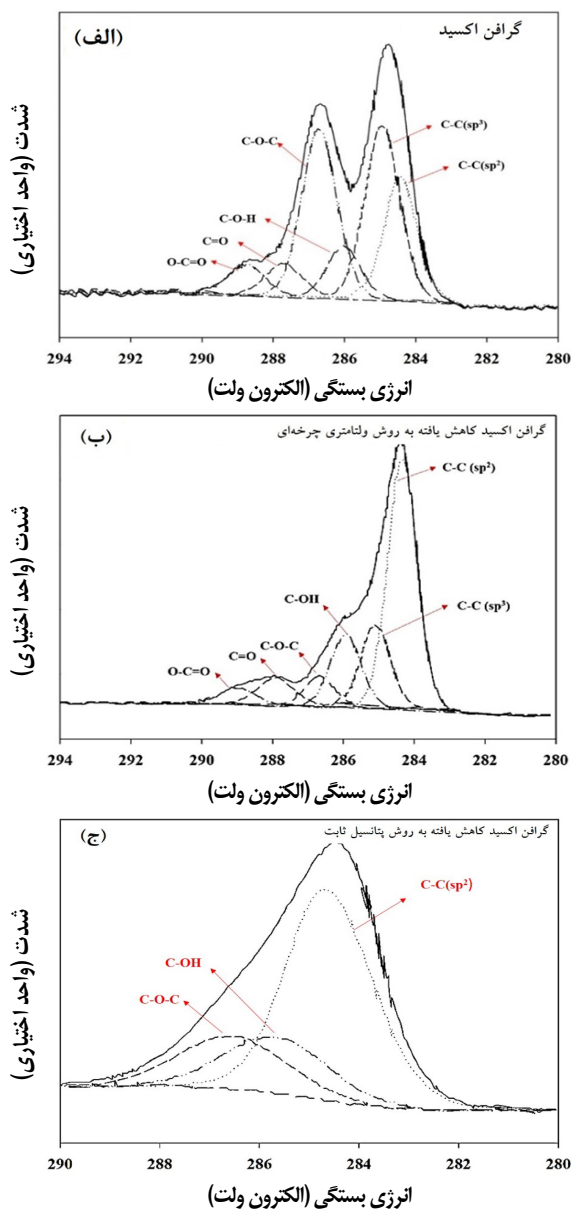
1. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)



شکل ۲ نمودارهای هم‌دم جذب و واجذب به همراه نمودار توزیع حفره‌ها برای گرافن اکسید یافته با روش های ولتامتری چرخه‌ای (الف) و پتانسیل ثابت (ب)

بررسی طیف‌های XPS نمونه‌ها
 طیف‌های XPS نمونه‌ها در شکل ۳ آورده شده‌اند. در شکل ۳-الف، طیف XPS در ناحیه C1s از ترکیب GO با تفکیک بالا آورده شده است که مشخص‌کننده گروه‌های عاملی متفاوت مرتبط با اتم‌های کربن است. تفکیک پیک‌های طیف C1s برای GO شامل هیدروکسیل (eV) ۲۸۵٫۲-۲۸۶٫۲، اپوکسی-اتر (eV) ۲۸۶٫۲-۲۸۷٫۲، کربونیل (eV) ۲۸۸٫۲-۲۸۹٫۲ و کربوکسیلات (eV) ۲۸۸٫۲-۲۸۹٫۲ است. در سرعت پویش ۵۰ mV/s کاهش درصد پیوندهای اپوکسید (C-O-C) و افزایش پیوند هیدروکسیل (C-O-H) را داریم. چون گروه‌های عاملی (C-O-C) در گرافن اکسید حالت حلقه‌حلقه داشته، این گروه‌ها متمایل به باز شدن حلقه‌ها در طول واکنش کاهش و سپس ایجاد پیوندهای (C-O-H) را داشته‌اند. به همین دلیل مقدار (C-O-H) در طول

بررسی طیف‌های XPS نمونه‌ها در شکل ۳ آورده شده‌اند. در شکل ۳-الف، طیف XPS در ناحیه C1s از ترکیب GO با تفکیک بالا آورده شده است که مشخص‌کننده گروه‌های عاملی متفاوت مرتبط با اتم‌های کربن است. تفکیک پیک‌های طیف C1s برای GO شامل هیدروکسیل (eV) ۲۸۵٫۲-۲۸۶٫۲، اپوکسی-اتر (eV) ۲۸۶٫۲-۲۸۷٫۲، کربونیل (eV) ۲۸۸٫۲-۲۸۹٫۲ و کربوکسیلات (eV) ۲۸۸٫۲-۲۸۹٫۲ است. در سرعت پویش ۵۰ mV/s کاهش درصد پیوندهای اپوکسید (C-O-C) و افزایش پیوند هیدروکسیل (C-O-H) را داریم. چون گروه‌های عاملی (C-O-C) در گرافن اکسید حالت حلقه‌حلقه داشته، این گروه‌ها متمایل به باز شدن حلقه‌ها در طول واکنش کاهش و سپس ایجاد پیوندهای (C-O-H) را داشته‌اند. به همین دلیل مقدار (C-O-H) در طول



شکل ۳ طیف‌های XPS با تفکیک بالا در ناحیه کربن نمونه‌های گرافن اکسید (الف)، گرافن اکسید کاهش یافته با سرعت پویش ۵۰ mV/s (ب) و گرافن اکسید کاهش یافته به روش پتانسیل ثابت و پتانسیل صفر تا ۱٫۱ V (ج)

واکنش‌های کاهش بیشتر می‌شود. برپایه کار پژوهشی وینیکانوجا^۱ کاهش الکتروشیمیایی (C-O-C) منجر به تشکیل پیوندهای sp^2 (C=C) و گروه‌های عاملی هیدروکسیلی می‌شود [۱۱ و ۱۲].

در سرعت پویش ۵۰ mV/s، کربن sp^2 و گروه‌های عاملی C-OH افزایش یافته‌اند که در توافق با واکنش‌های باز شدن حلقه‌های C-O-C است. از طرف دیگر پس از کاهش الکتروشیمیایی، تغییر ناچیز در گروه‌های عاملی C=O و O-C=O ایجاد شده که بیانگر قابلیت ضعیف این روش در کاهش گروه‌های عاملی است.

پیک C1s طیف XPS با تفکیک بالا از ERGO، به دست آمده با پتانسیل ثابت، در شکل ۳-ج آورده شده که گروه‌های عاملی متفاوت مانند C=C (کربن هیبرید شده sp^2 در حلقه‌های آروماتیک، ۲۸۴٫۳ eV)، C-O (۲۸۶٫۸ eV) و C-OH (۲۸۵٫۷ eV) [۱۳ و ۱۴] در آن موجود است. برپایه این شکل، کاهش قابل توجهی در گروه‌های عاملی اکسیژن موجود در ERGO نسبت به GO دیده می‌شود که تاییدکننده حذف عمده گروه‌های عاملی کربوکسیل‌ها در طی کاهش الکتروشیمیایی است.

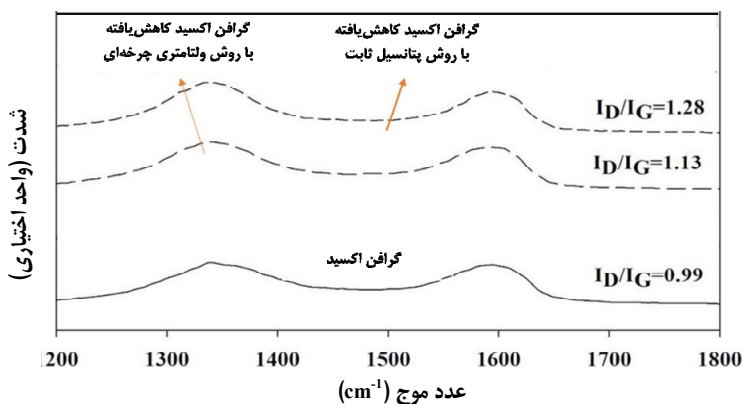
مقایسه طیف XPS نمونه‌های تهیه شده با دو روش، تایید می‌کند که با روش پتانسیل ثابت، بیشتر گروه‌های عاملی حذف شد. بنابراین، روش پتانسیل ثابت نسبت به روش ولتامتری چرخه‌ای، نیروی محرکه بیشتری برای حذف گروه‌های عاملی داشت. نتیجه کاهش گروه‌های عاملی در جدول ۱ آورده شده است.

بررسی طیف های رامان نمونه ها

شکل ۴ طیف های رامان نمونه های GO و گرافن اکسید کاهش یافته با روش های ولتامتری چرخه ای و پتانسیل ثابت را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، نوار گستره 1340 تا 1355 cm^{-1} (نوار D) مرتبط با وضعیت E_{2g} گرافیت است [۱۵] که همراه با ارتعاش اتم های کربن sp^2 در یک شبکه دوبعدی هگزاگونال است، در حالی که نوار گستره 1595 تا 1605 cm^{-1} (نوار G) مربوط به تقارن A_{1g} وضعیت فوتون های K-point است [۱۶] که تنها زمانی فعال می شوند که حلقه های کربن sp^2 نزدیک یک لبه یا نقص باشد. در واقع شدت نوار D مرتبط با نواقص و بی نظمی در نمونه است [۱۷ و ۱۸]. مقدار I_D/I_G برای گرافن اکسید کاهش یافته با روش ولتامتری چرخه ای بالاتر از مقدار مربوط به GO (۰٫۹۹) است که در توافق با گزارش های پیشین است.

جدول ۱ ترکیب عناصر گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته با روش های ولتامتری چرخه ای و پتانسیل ثابت و توزیع گروه های عاملی بدست آمده از تجزیه قله C1s

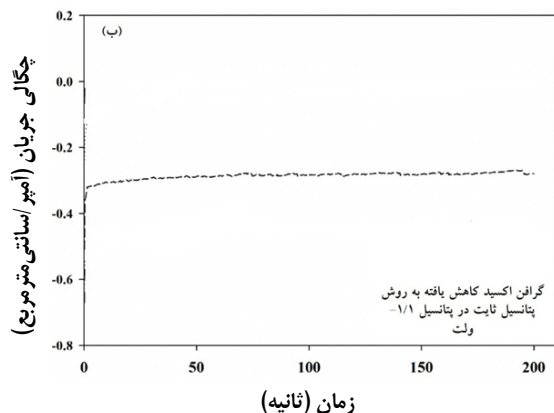
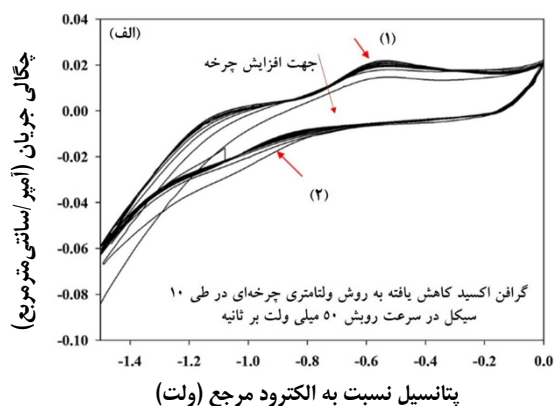
نمونه	درصد اتمی گروه های عاملی سطحی (%)			
	C=C (sp ²)	C-OH	C-O	COOR
گرافن اکسید	۱۱٫۸	۶٫۴	۴۱٫۶	۴۰٫۲
گرافن اکسید کاهش یافته با روش ولتامتری چرخه ای	۴۷٫۱	۱۵٫۸	۳۷٫۱	-
گرافن اکسید کاهش یافته با روش پتانسیل ثابت	۵۸٫۱	۲۴٫۱	۱۷٫۸	-



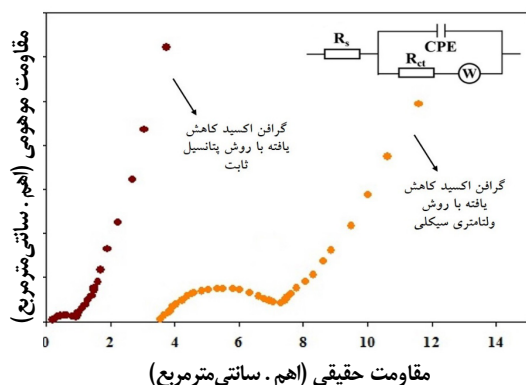
شکل ۴ طیف های رامان نمونه های GO و گرافن اکسید کاهش یافته با روش های ولتامتری چرخه ای و پتانسیل ثابت

در نتیجه کاهش الکتروشیمیایی دوباره چارچوب کربنی sp^2 را بازیابی کرده است؛ این نتیجه به تشکیل خوشه های شبکه کربنی sp^2 کوچک تر در اثر کاهش الکتروشیمیایی نسبت داده می شود. در نتیجه طیف های رامان نمونه ها نیز تایید

با به کارگیری روش پتانسیل ثابت، شدت I_D/I_G افزایش یافت که نشان دهنده افزایش چگالی نواقص در نمونه ها بود. در واقع در روش پتانسیل ثابت افزایش I_D/I_G (۱/۲۸) چگالی و بالایی از نواقص را در گرافن اکسید کاهش یافته ایجاد و



شکل ۵ منحنی‌های جریان-زمان برای گرافن اکسید کاهش‌یافته با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای (الف) و پتانسیل ثابت (ب)



شکل ۶ مقایسه عامل‌های گرافن اکسید کاهش‌یافته با روش پتانسیل ثابت و ولتامتری چرخه‌ای با به‌کارگیری آزمون EIS

می‌کند که در این پژوهش روش پتانسیل ثابت نسبت به روش ولتامتری چرخه‌ای بهترین روش برای کاهش گرافن اکسید است. همچنین، بررسی‌ها نشان می‌دهد که اگر شدت اکسید (I_G/I_D) کمتر از ۰/۸ باشد، تعداد لایه‌های شکل گرفته کمتر از ۶ است. در نتیجه، تعداد لایه‌های ERGO در روش ولتامتری چرخه‌ای بیشتر از ۶ لایه، و در روش پتانسیل ثابت کمتر از ۶ لایه است [۱۹].

روش الکتروشیمیایی امداناس (EIS) برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها

شکل ۵-الف نمودار رسوب نشانی و کاهش گرافن اکسید از راه ولتامتری چرخه‌ای بر زیرلایه مسی را نشان می‌دهد، جایی که قله آندی (۱) و قله کاتدی (۲) در نمودارها دیده می‌شود [۱۱].

کاهش قله جریان در اثر افزایش سرعت پوشش نشان‌دهنده این بود که رسوب گرافن با موفقیت انجام شده است. قله آندی به برخی گروه‌های عاملی فعال بر صفحه‌های گرافنی نسبت داده می‌شود که به قدری پایدار هستند که با فرایندهای ولتامتری چرخه‌ای قابل کاهش نیستند و قله کاتدی نیز به کاهش الکتروشیمیایی GO نسبت داده می‌شود [۱۹]. شکل ۵-ب نمودار جریان-زمان کاهش GO بر زیرلایه مس را ارائه می‌دهد. افزایش جریان با پتانسیل کاهش، نشان‌دهنده رسوب گرافن بر زیرلایه مس است. در پتانسیل‌های کاهش بالا، متعاضد شدن شدید گاز اکسیژن در الکتروده مشاهده شد که روند کاهش را مختل کرد. الکتروشیمیایی الکترودها با آزمون EIS مطالعه شد که نتیجه در شکل ۶ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که در روش پتانسیل ثابت نسبت به روش ولتامتری چرخه‌ای، مقاومت انتقال بار کاهش و درجه نفوذ یون‌ها افزایش یافته است. مقدار مقاومت پوشش گرافن کاهش‌یافته با روش پتانسیل ثابت کمتر از ۱ اهم و برای روش ولتامتری چرخه‌ای کمتر از ۱۰ اهم بود.

پتانسیل ثابت نسبت به روش ولتامتری چرخه‌ای بیشتر بود که نشان‌دهنده مقاومت کمتر گرافن کاهش‌یافته بود که با آزمون EIS نیز اثبات شد.

نتیجه‌گیری

گرافن اکسید با روش ولتامتری چرخه‌ای بر زیرلایه مس رسوب‌نشانی و کاهش یافت. همچنین، در روش پتانسیل ثابت یک فرایند دو مرحله‌ای (قطره چکانی و کاهش GO با روش پتانسیل ثابت) برای رشد گرافن اکسید کاهش‌یافته بر مس به‌کاربرده شد. روش به‌کاربرده‌شده ساده، ارزان قیمت و سازگاری خوبی با محیط‌زیست داشت. نتیجه‌ها نشان داد که بهترین روش کاهش گرافن اکسید که در آن درصد کاهش گروه‌های عاملی بیشتر بود و بالاترین مقدار I_D/I_G را داشت، روش پتانسیل ثابت بود. همچنین، برپایه تصاویر SEM، بیشترین مقدار چروکیدگی متعلق به روش پتانسیل ثابت بود که نتیجه آن افزایش رسانایی است که آزمون EIS نیز این نتیجه را ثابت کرد.

مقادیر عامل‌ها با نرم افزار ZSimp Win و برازش نمودار انجام شد که نتیجه‌های مربوط در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲ عامل‌های استخراج شده از نمودار EIS با مدار معادل برازش شده

عامل	کاهش با روش ولتامتری چرخه‌ای	کاهش با روش پتانسیل ثابت
مقاومت سری معادل (ESR) (Ω)	۳,۵۴۳	۰/۱
مقاومت انتقال بار (Ω)	۷,۸۸۴	۰,۹۳۵
مقاومت واربرگ ($\Omega.s^{0.5}$)	۰,۶۲۵	۰,۴۷۸

برپایه مشاهدات SEM در روش پتانسیل ثابت یک ساختار منظم وجود داشته و توزیع یکنواختی از گرافن اکسید کاهش‌یافته بر زیرلایه مسی موجود بود که توانست نفوذ یون و انتقال الکترون‌ها از فصل مشترک زیرلایه مسی و گرافن اکسید کاهش‌یافته را آسان کند [۲۰ و ۲۱]. از طرفی طیف‌های XPS هم ثابت کرد که درصد کاهش گروه‌های عاملی موجود بر گرافن اکسید با روش

مراجع

- [1] Davies, A.; Yu, A.; CAN.; J. Chem. Eng. 89, 1342-1357, 2011.
- [2] Bhat, U.; Meti, S.; Mater.Res. Fou. 64, 181-189, 2020.
- [3] Horn, M.; Gupta, B.; MacLeod, J.M.; Liu, J.; Motta, N.; Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 17, 42-48, 2019.
- [4] Yang, Z.; Tian, J.; Yin, Z.; Cui, C.; Qian, W.; Wei, F.; Carbon 141, 467-480, 2019.
- [5] Hilder, M.; Winther-Jensen, B.; Li, D.; Forsyth, M.; MacFarlane, D.R.; Phys.Chem. Chem. Phys. 13, 9187-9193, 2011.
- [6] Guo, .H.L.; Wang, X.F.; Qian, Q.Y.; Wang, F.B.; Xia, X.H.; ACS Nano 3, 2653-2659, 2009.
- [7] Chen, L.; Tang, Y.; Wang, K.; Liu, C.; Luo, S.; Electrochem. commun. 13, 133-137, 2011.
- [8] Liu, S.; Ou, J.; Wang, J.; Liu, X.,; Yang, S.; J. Appl. Electrochem. 41, 881-884, 2011.
- [9] Yu, H.; He, J.; Sun, L.; Tanaka, S.; Fugetsu, B.; Carbon 51, 94-101, 2013.
- [10] Kundu, M.; Liu, L.; J. Power Sources. 243, 676-681, 2013.
- [11] Lesiak, B.; Appl.; Surf. Sci. 452, 223-231, 2018.

- [12] Wong, S.I.; Lin, H.; Sunarso, J.; Wong, B.T.; Jia, B.; Proc SPIE Int Soc Opt Eng. 11201, 112010L, 2019.
- [13] Wei, A.; Mater. Res. Bull. 48, 2855-2860, 2013.
- [14] Okhay, O.; Tkach, A.; Staiti, P.; Lufano, F.; Electrochim. Acta. 353, 136540-136546, 2020.
- [15] Ferrari, A.C.; Phys. Rev. Lett. 97, 187401-187406, 2006.
- [16] Tuinstra, F.; Koenig, J.L.; J. Chem. Phys. 53, 1126-1130, 1970.
- [17] Jiang, Y.; Lu, Y.; Li, F.; Wu, T.; Niu, L.; Chen, W.; Electrochem. commun. 19, 21-24, 2012.
- [18] Park, S.; Ruoff, R.S.; Nat. Nanotechnol. 4, 217-223, 2009.
- [19] Shao, Y.; Wang, J.; Engelhard, M.; Wang, C.; Lin, Y.; J. Mater. Chem. 20, 743-748, 2010.
- [20] Stoller, M.D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R.S.; Nano Lett. 8, 3498-3502, 2008.
- [21] Singh, A.; Ojha, A.K.; Chem. Phys. 530, 110607-110612, 2020.

Electrochemical reduction of graphene oxide by cyclic voltammetry and constant potential methods on copper substrate

Majid Mirzaee^{1,*}, Changiz Dehghanian²

1. PhD of Faculty of Engineering, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.
2. Professor of Corrosion and Protection of Materials, Faculty of Engineering, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Abstract: In this paper, graphene oxide (GO) was reduced using inexpensive and environmentally friendly methods on the copper substrate. These methods included constant potential and cyclic voltammetry. In the cyclic voltammetry method, GO was deposited on the copper substrate and reduced. In the constant potential method, GO was firstly deposited by a drop cast and then reduced by constant potential method. Electrochemically reduced graphene oxide (ERGO) was characterized by using scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy. In this study, the results showed that the constant potential method was the best method for the electrochemical reducing of GO. In this way, most functional groups had been reduced. In addition, a high density of the defects and wrinkling of the sheets was observed. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test also proved that most of the conductivity belonged to the GO reduced by the constant potential method. Consequently, the method can replace chemical methods for the reducing of GO and eliminates the major weakness of chemical methods that use toxic substances.

Keywords: Graphene oxide, Cyclic voltammetry, Constant potential, Electrochemical methods