

روشی جدید برای افزایش عامل دار شدن الکتروشیمیایی گرافن با استفاده از فعال کننده سطحی

علی حسنی، مجید بنی‌آدم* و مرتضی مغربی

گروه مهندسی شیمی دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۶/۲۳ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۰۲/۱۵)

DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.4.27

چکیده - فرایند لایه‌برداری الکتروشیمیایی جزء متداولترین روش‌هایی است که به منظور تولید گرافن استفاده می‌شود، اما جدا شدن ذرات چند لایه از گرافن در این روش مانع رسیدن به گرافن با خواص واقعی می‌شود. در این پژوهش برای اولین بار افزایش لایه‌برداری توسط یک فعال کننده سطحی جدید به نام ستیل تری‌متیل آمونیوم کلراید و تأثیر این ماده بر مقدار گرافن لایه‌برداری شده و مقدار گروه عاملی در آن مورد بررسی قرار گرفته است. برای تعیین مشخصات محصولات از آزمون‌های رسانایی سنجی، توزین، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) و طیف‌سنجی جذبی مرئی - فرابنفش استفاده شد. بر اساس نتایج، حضور فعال کننده سطحی ستیل تری‌متیل آمونیوم کلراید در حلال، مقدار خوردگی از الکتروود را کاهش می‌دهد و باعث افزایش لایه‌برداری می‌شود، گرچه فراتر از غلظت بحرانی تشکیل مایسل این فعال کننده سطحی، وزن لایه‌برداری کاهش می‌یابد.

واژگان کلیدی: لایه‌برداری، گرافن، گروه عاملی، فعال کننده سطحی

Novel Approach for Electrochemical Functionalization of Graphene with Surfactant

A. Hasani, M. Baniadam* and M. Maghrebi

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

Abstract: *The electrochemical exfoliation of graphite via intercalation is one of the attractive methods to obtain graphene. However, presence of coarse graphite particles in product is the drawback of this method. In this research, the effect of adding cetyl trimethyl ammonium chloride (CTAC), on the amount of exfoliated graphene and functional groups was studied. Transmission electron microscopy, weighing, UV-vis spectroscopy and electrical conductivity were used for characterization of the products. According to results, presence of this surfactant decreases the erosion, while it increases the exfoliation of graphene flakes. However, after critical micelle concentration (CMC) of the surfactant, exfoliated weight decreased.*

Keywords: *Exfoliation, Graphene, Surfactant, Functional group*

* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: baniadam@um.ac.ir

این صورت با افزایش فعال کننده سطحی می توان لایه برداری را بهبود بخشید.

در این پژوهش تاثیر فعال کننده سطحی ستیل تری متیل آمونیوم کلراید بر مقدار گرافن لایه برداری شده و گروه عاملی در آن ها با در نظر گرفتن غلظت بحرانی تشکیل مایسل بررسی شده است. این فعال کننده سطحی دارای زنجیر مولکولی بزرگی است و می تواند گزینه خوبی برای میانه نهی باشد. از طرف دیگر، در سایر کارهای مشابه تا به حال از آن استفاده نشده و برای اولین بار در این پژوهش به کار گرفته شده است. برای تعیین مشخصات گرافن سنتز شده از آزمون های تیتراسیون، طیف سنجی جذبی مرئی-فرابنفش، رسانایی سنجی و روش میکروسکوپی الکترونی عبوری استفاده شده است.

۲- مواد و روش ها

در این پژوهش از الکترودهای گرافیتی با خلوص بالای ۹۰ درصد، وزن ۲۵ گرم، طول و عرض به ترتیب ۹ و ۱ سانتی متر و سولفوریک اسید به عنوان الکترولیت استفاده شد. در پژوهش های مشابه صورت گرفته، زمان تقریبی واکنش ۱۵ دقیقه است و اختلاف پتانسیل اعمال شده به سل الکتروشیمیایی نیز معمولاً از ۱۵ ولت بیش تر نیست [۱۲، ۱۳]. در این فرایند از یک بشر ۱۵۰ میلی لیتری، شامل دو الکتروده گرافیتی، به عنوان ظرف واکنش استفاده شد که الکترودها به فاصله ۲۰ میلی متری از یکدیگر (فاصله استاندارد) قرار داده شدند. هم چنین در زمان انجام فرایند، سل واکنش به وسیله فویل آلومینیم پوشانده شد تا تأثیر عوامل محیطی تا حد امکان کاهش یابد و شرایط آزمایش برای هر مرحله یکسان باشد. شکل ۱، طرحواره ای از سل الکتروشیمیایی ساخته شده در این پژوهش است.

برای شروع آزمایش، الکترودهای گرافیتی به عنوان آند و کاتد در ۱۰۰ میلی لیتر سولفوریک اسید به مدت ۱۵ دقیقه در اختلاف پتانسیل های ۱/۹، ۵، ۹، ۱۲ و ۱۳/۶ ولت قرار داده شدند. در این پژوهش سعی شده برای بررسی تأثیر توان بر

نازک ترین و مستحکم ترین ماده ای که تا کنون شناخته شده، ورقه ای دو بعدی از اتم های کربن به نام گرافن است [۱]. گرافن انعطاف پذیری، هدایت گرمایی و رسانایی بالایی دارد [۲] و در ساخت حسگرهای شیمیایی، فیلم های شفاف رسانا برای سلول های خورشیدی و کامپوزیت های با مقاومت بالا به کار می رود [۳]. هر چقدر تعداد لایه های گرافن کم باشد، خواص آن بیش تر نمود دارد و ارزشمندتر است [۴، ۵]. به همین دلیل روش هایی که بتوان با آن ها گرافن کم لایه و در مقیاس بالا تولید کرد دارای اهمیت اند. لایه برداری الکتروشیمیایی جزو روش های بالا به پایین سنتز گرافن است که در مقایسه با سایر روش ها نه تنها ارزان تر بلکه مقدار تولید گرافن آن نیز بیش تر است [۶]. هم چنین با انواع حلال ها، انواع گرافیت و در دمای اتاق نیز انجام پذیر است [۷].

مشکلی که لایه برداری الکتروشیمیایی دارد، جدا شدن ذرات درشت از الکتروده گرافیتی است. ونگ چنگ و همکارانش نشان دادند که هر چقدر اختلاف انرژی سطحی حلال و گرافن کاهش یابد، ذرات ریزتری از الکتروده لایه برداری می شوند [۸، ۹]. یکی از راه های کاهش انرژی سطحی حلال، استفاده از فعال کننده سطحی است که از یک طرف با کاهش انرژی سطحی حلال، منجر به جدا شدن ذرات ریزتر گرافیت می شود و از طرف دیگر فعال کننده های سطحی منفرد بین ذرات گرافیت میانه نهی و باعث لایه برداری بیش تر گرافن می شود [۱۰].

در کاری مشابه، آلان یالی اوغلو و همکاران، با استفاده از محلول ۰/۱ مولار فعال کننده سطحی آنیونی سدیم دودسیل سولفات، لایه برداری الکتروشیمیایی انجام دادند [۱۱]. در کار آن ها به غلظت بحرانی تشکیل مایسل اشاره نشده است که این خود از انتقادات وارد به کار آن ها است. چه بسا غلظتی که از فعال کننده سطحی استفاده شده است مربوط به نقطه بحرانی تشکیل مایسل آن باشد. از طرف دیگر، ممکن است با غلظت تشکیل مایسل زیادی داشته باشد که در

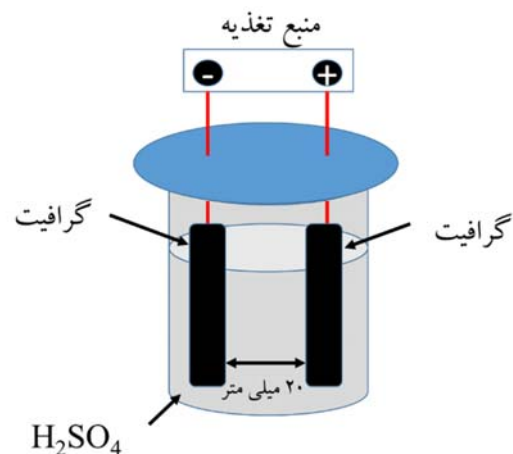
این متغیر، کافی است محصول بعد از سانتریفیوژ توزین شود. لازم به ذکر است که مدت زمان و دور سانتریفیوژ بر اساس استاندارد کارهای مشابه تعیین شده است [۱۷].

۳- نتایج و بحث

یکی از متغیرهای مهم مورد بررسی در لایه‌برداری الکتروشیمیایی گرافیت، توان ورودی به سل است. از طرفی در هر مرحله از اعمال اختلاف پتانسیل‌های مختلف، تغییرات جریان و ولتاژ یکسان نیستند [۱۸]. برای اینکه هم تغییرات ولتاژ و هم تغییرات جریان لحاظ شود، حاصل ضرب آن‌ها یعنی توان برای هر مرحله در نظر گرفته می‌شود. به این ترتیب توان ورودی به سل الکتروشیمیایی بیانگر تغییرات ولتاژ و جریان در طول فرایند است (شکل ۲).

با توجه به شکل ۲، با افزایش اختلاف پتانسیل، توان نیز افزایش می‌یابد. هم‌چنین در اختلاف پتانسیل‌های ۹، ۱۲ و ۱۳/۶ ولت با گذشت زمان، توان ورودی به سل الکتروشیمیایی بیش‌تر می‌شود. مطابق آنچه که بحث شد، با اعمال اختلاف پتانسیل بیش‌تر، جریان نیز بیش‌تر می‌شود و در نتیجه توان افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، در ولتاژهای ۹، ۱۲ و ۱۳/۶ ولت با گذشت زمان، انرژی ورودی به سل الکتروشیمیایی صرف تخریب ساختار الکتروود نیز می‌شود. بنابراین دلیل افزایش توان در ولتاژهای بالا در طول واکنش، این است که سیستم علاوه بر لایه‌برداری، برای تخریب الکتروود نیز به انرژی نیاز دارد.

یکی از اهداف افزودن فعال‌کننده سطحی ستیل‌تری‌متیل‌آمونوم کلراید به الکتروولیت سولفوریک اسید، کاهش مقدار کل خوردگی در طول فرایند الکتروشیمیایی است [۱۹]، چراکه کاهش خوردگی ذرات درشت از گرافیت، می‌تواند بیانگر این باشد که فرایند بیش‌تر به سمت لایه‌برداری گرافن کم‌لایه تا تخریب الکتروود می‌رود [۲۰]. به‌همین منظور، نمودار وزن خورده شده بر حسب توان ورودی در غلظت‌های مختلف از فعال‌کننده سطحی رسم شده است (شکل ۳).

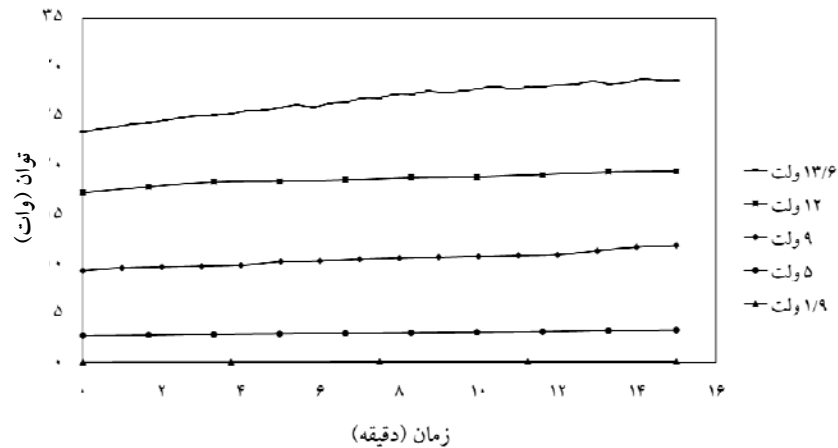


شکل ۱- طرحواره سل الکتروشیمیایی ساخته شده

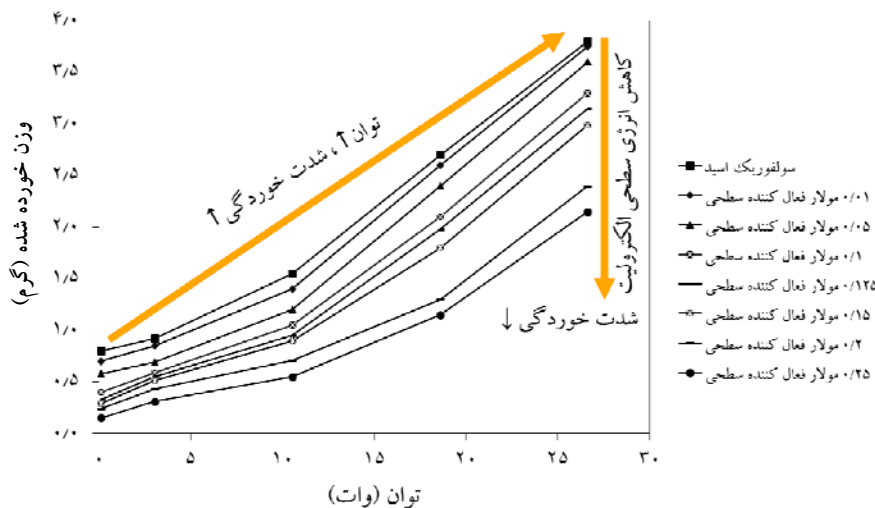
لایه‌برداری الکتروشیمیایی، بازه بین بیشینه و کمینه ولتاژ پوشش داده شود. از طرفی، در کارهای مشابه معمولاً با تغییر ۳ تا ۴ واحدی اختلاف پتانسیل، تغییرات محسوسی در مکانیزم واکنش و خواص محصولات مشاهده شده است [۱۴، ۱۵]. بر این اساس، بازه‌های انتخاب شده در این کار، بین بیشترین و کمترین ولتاژ، به نحوی است که با کارهای مشابه مطابقت داشته باشد.

با توجه به اینکه تاکنون این فعال‌کننده سطحی در لایه‌برداری الکتروشیمیایی گرافیت استفاده نشده است، اطلاعاتی از غلظت مناسب بکارگیری آن در دسترس نیست. به همین دلیل از غلظت فعال‌کننده‌های سطحی مشابه به کار رفته در سایر کارها الگوبرداری شد [۱۶].

برای مقایسه کمی مقدار گرافن سنتز شده در توان‌های مختلف، دو متغیر وزن خورده شده و وزن لایه‌برداری شده تعریف شد. بر این اساس وزن خورده شده عبارت از وزن همه ذرات جدا شده از الکتروود گرافیتی است و برای اندازه‌گیری این متغیر، وزن سل الکتروشیمیایی قبل و بعد از واکنش محاسبه و اختلاف آن‌ها به‌عنوان وزن خورده شده معرفی می‌شود. هم‌چنین، وزن لایه‌برداری شده ذراتی هستند که پس از سه بار عملیات سانتریفیوژ، هر بار به مدت ۱۰ دقیقه با چرخش ۴۰۰۰ دور بر دقیقه، پایدار می‌مانند و ته نشین نمی‌شوند. برای محاسبه



شکل ۲- تغییرات توان ورودی به سل الکتروشیمیایی با گذشت زمان



شکل ۳- تغییرات وزن خورده شده نسبت به توان ورودی به سل الکتروشیمیایی در غلظت‌های

مختلف از فعال کننده سطحی ستیل تری متیل آمونیوم کلراید

زمانی که از سولفوریک اسید به عنوان الکترولیت استفاده می‌شد، با افزایش توان ورودی به سل، یونها با میانه نهی گروهی، گرافیت را بیش تر تخریب می‌کنند و در نتیجه وزن خورده شده افزایش می‌یابد. این روند با افزودن فعال کننده سطحی به الکترولیت نیز مشاهده می‌شود و نسبت به زمانی که از سولفوریک اسید به تنهایی استفاده می‌شود، تغییر چندانی نمی‌کند. هم‌چنین، افزایش شیب تغییرات وزن خورده شده بعد از ۱۰/۵ وات را می‌توان به تغییر مکانیزم، از لایه برداری سطحی

با توجه به شکل ۳، افزایش توان ورودی به سل الکتروشیمیایی در هر غلظتی از ستیل تری متیل آمونیوم کلراید در سولفوریک اسید، وزن خورده شده نیز افزایش می‌یابد. از طرفی، بعد از توان ۱۰/۵ وات، شیب تغییرات وزن خورده شده بیش تر می‌شود. علاوه بر این، با افزایش غلظت فعال کننده سطحی تا غلظت ۰/۱۵ مولار، خوردگی به تدریج کم تر می‌شود، اما اضافه کردن غلظت از ۰/۱۵ تا ۰/۲ مولار، منجر به افت بیش تری در وزن خورده شده می‌شود.

به تخریب گرافیت مرتبط دانست، چراکه تقریباً از این توان به بعد، تخریب الکتروود مکانیزم غالب و وزن خورده شده به نسبت توان‌های پایین، بیش تر است.

بر اساس نتایجی که ونگ و چنگ و همکاران [۹] ارائه کردند، اختلاف انرژی سطحی حلال و گرافن با شدت خوردگی رابطه مستقیم دارند. یعنی در یک مدت زمان معین، هر چقدر این اختلاف انرژی سطحی کاهش یابد، ذرات ریزتری از الکتروود جدا می‌شوند. برعکس، زمانی ذرات درشت گرافیت از الکتروود جدا می‌شوند که اختلاف انرژی سطحی حلال و گرافن زیاد باشد. در این پژوهش نیز افزودن ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم کلراید به عنوان فعال کننده سطحی، انرژی سطحی حلال را کاهش می‌دهد و اختلاف آن با انرژی سطحی گرافن را کم تر می‌کند. بنابراین اضافه کردن غلظت فعال کننده سطحی، باعث می‌شود در یک مدت زمان معین ذرات ریزتر گرافن از گرافیت جدا شوند و وزن خورده شده کاهش یابد.

در غلظت‌های کم از فعال کننده سطحی، اختلاف انرژی سطحی حلال و گرافن زیاد است و در نهایت با جدا شدن ذرات درشت گرافیت، وزن خورده شده بیش‌تری حاصل می‌شود. هم‌چنین می‌توان اینگونه استدلال کرد که در غلظت‌های کم فعال کننده سطحی، یعنی زمانی که انرژی سطحی حلال زیاد است، نفوذ بیش‌تری به داخل گرافیت دارد و در نتیجه ذرات درشت‌تری از الکتروود جدا می‌شود [۲۱]. بنابراین در یک مدت زمان معین، وزن خوردگی بیش‌تر می‌شود. در طرف مقابل، با افزودن غلظت فعال کننده سطحی، انرژی سطحی حلال کم‌تر می‌شود و به صورت سطحی در گرافیت نفوذ می‌کند [۲۲]. به این ترتیب در مدت زمانی مشخص، با جدا شدن ذرات ریزتری از الکتروود، وزن خورده شده کاهش می‌یابد.

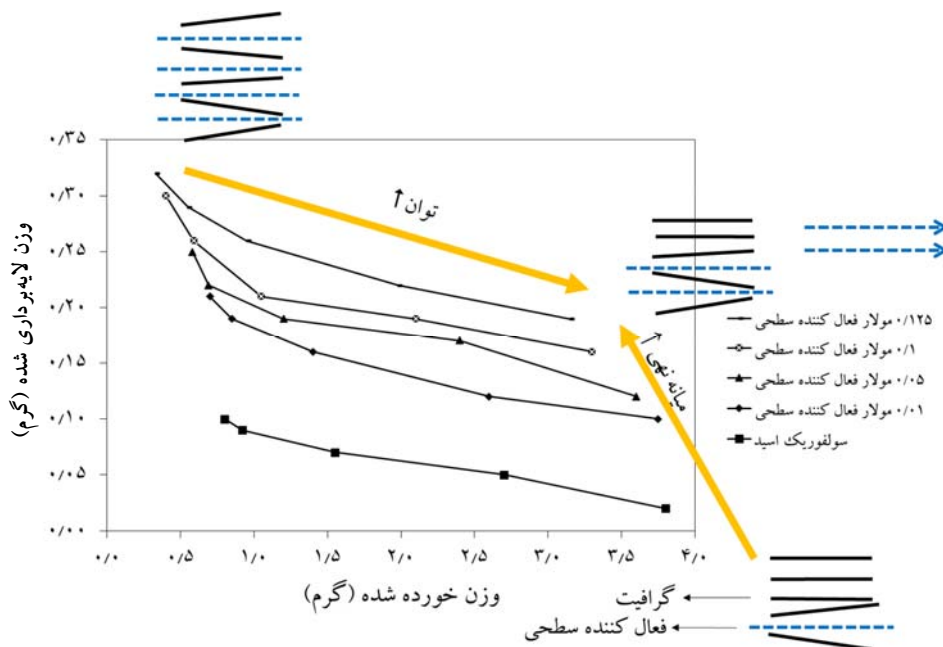
در غلظت ۰/۲ مولار از فعال کننده سطحی، انرژی سطحی حلال به اندازه‌ای کاهش یافته که نفوذ به داخل گرافیت و جدا شدن ذرات درشت انجام نمی‌شود، بلکه نفوذ سطحی حلال و خوردگی سطحی گرافیت، پدیده غالب است. بنابراین، دلیل

اینکه وزن خورده شده در غلظت ۰/۲ مولار از فعال کننده سطحی با شدت بیش‌تری کاهش می‌یابد، می‌تواند عدم نفوذ عمقی حلال و جدا نشدن ذرات درشت گرافیت باشد.

نوتلی در پژوهشی تأثیر افزودن فعال کننده سطحی به مخلوط حلال و گرافیت را بررسی کرده است [۲۳]. در کار او، فعال کننده سطحی به طور پیوسته به ظرف حاوی حلال و ذرات گرافیت، در حین عملیات فراصوت اضافه می‌شود. در نتیجه افزودن فعال کننده سطحی، انرژی سطحی حلال کاهش می‌یابد و با نفوذ سطحی به ذرات گرافیت، مقدار گرافن بیش‌تری لایه‌لایه می‌شوند. نوتلی این کار را با فعال کننده سطحی آنیونی، کاتیونی و غیر یونی نیز بررسی کرده است که نتیجه یکسانی برای آن‌ها به دست آمده است [۲۴].

مطابق نتایج شکل ۳، با اضافه کردن ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم کلراید به سولفوریک اسید، از شدت خورده شدن گرافیت کاسته شد. این نتیجه می‌تواند یک گام مثبت در تولید گرافن با تعداد لایه کم باشد [۲۵]. اما آنچه که می‌تواند میزان موفقیت این آزمایش را دقیق‌تر نشان دهد، وزن لایه‌برداری شده است، چرا که این متغیر مربوط به ذرات ریز گرافنی است که با توجه به پایداری و اندازه آن‌ها حتی با سانتریفیوژ هم ته‌نشین نمی‌شوند. برای بررسی اینکه افزودن فعال کننده سطحی، علاوه بر کاستن از وزن خورده شده، چه تأثیری بر وزن لایه‌برداری شده دارد، نمودار تغییرات این دو وزن بر حسب هم در شکل ۴ و ۵ رسم شده است.

با توجه به شکل ۴، با افزایش توان ورودی به سل، وزن خورده شده نیز بیش‌تر می‌شود، در حالی که وزن لایه‌برداری شده کاهش می‌یابد. در طرف مقابل، در توان‌های پایین، عکس این قضیه اتفاق می‌افتد، یعنی از وزن خورده شده کاسته و لایه‌برداری بیش‌تر می‌شود. علاوه بر این با افزایش غلظت ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم کلراید نیز لایه‌برداری بیش‌تر و وزن خورده شده کم‌تر می‌شود. هم‌چنین با افزایش غلظت فعال کننده سطحی، شیب تغییرات وزن لایه‌برداری شده بر حسب وزن خورده شده، افزایش می‌یابد. از طرفی، افزایش توان



شکل ۴- تغییرات وزن لایه برداری شده نسبت به وزن خورده شده در غلظت صفر تا ۰/۱۲۵ مولار از فعال کننده سطحی ستیل تری متیل آمونیوم کلراید

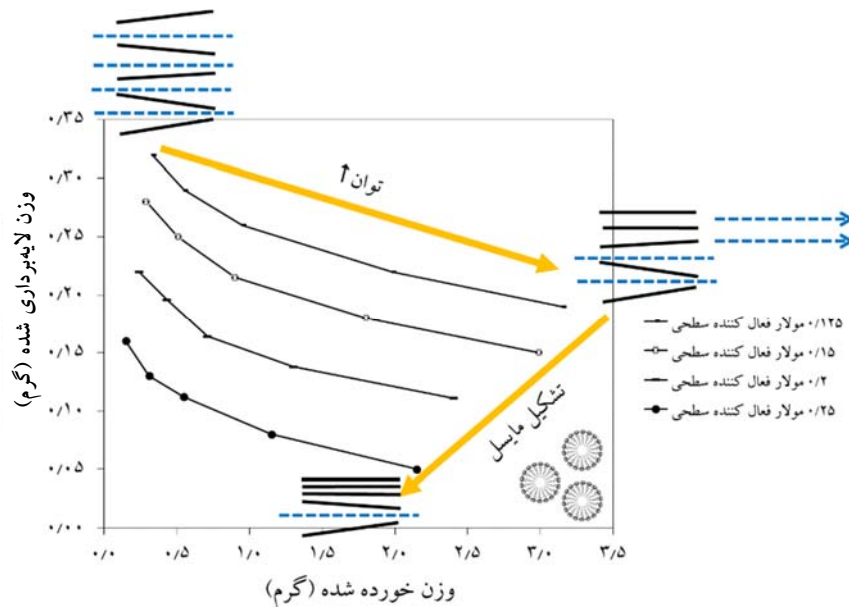
بالا، دافعه بیش تری از آنند دارد و از آن فاصله می گیرد. بنابراین فعال کننده سطحی کم تری به سمت آنند می رود و بین ذرات گرافیت میان نهی می شوند. پس با افزایش توان، لایه برداری به کمک فعال کننده سطحی کم تر می شود و وزن لایه برداری شده نیز کاهش می یابد. در توان های پایین، دافعه فعال کننده سطحی از آنند کم تر است و فعال کننده سطحی بیش تری در لایه لایه شدن گرافیت شرکت می کنند. در نتیجه با کاهش توان، لایه برداری با فعال کننده سطحی بیش تر می شود و وزن لایه برداری شده افزایش می یابد.

در نتایج و بحث شکل ۴ مشاهده شد که افزایش غلظت ستیل تری متیل آمونیوم کلراید از صفر تا ۰/۱۲۵ مولار، باعث بهبود لایه برداری و در نتیجه افزایش وزن لایه برداری شده می شود. اما با توجه به شکل ۵، افزایش غلظت فعال کننده سطحی به بیش از ۰/۱۲۵ مولار، نه تنها لایه برداری را بیش تر نمی کند، بلکه باعث کاهش آن می شود. نکته ای که اینجا می توان مطرح کرد مربوط به غلظت بحرانی تشکیل مایسل است. غلظتی که در آن، فعال کننده های سطحی منفرد به هم متصل

ورودی منجر به میان نهی گروهی یون ها، تخریب گرافیت و در نتیجه افزایش وزن خورده شده می شود. در توان های پایین، با میان نهی انفرادی یون ها تخریب کم ترند و بنابراین وزن خوردگی کاهش می یابد.

طبق شکل ۵، زمانی که توان ورودی به سل الکتروشیمیایی بیش تر می شود، وزن خورده شده افزایش و لایه برداری شده کاهش می یابد. در حالی که در توان های پایین، وزن خورده شده کم تر و لایه برداری شده بیش تر می شود. علاوه بر این، با اضافه کردن غلظت فعال کننده سطحی از ۰/۱۲۵ تا ۰/۲۵ مولار، هم وزن خورده شده و هم لایه برداری شده کاهش می یابند.

همانطور که در شکل ۴ نیز بحث شد، در توان های بالا، در اثر میان نهی گروهی یون ها، گرافیت بیش تر تخریب و بنابراین وزن خورده شده بیش تر می شود. در توان های پایین، چون لایه برداری سطحی پدیده غالب است، تخریب کم تری اتفاق می افتد و در نتیجه وزن خورده شده کاهش می یابد. از طرفی، چون ستیل تری متیل آمونیوم کلراید یک فعال کننده سطحی کاتیونی است و لایه برداری در آن انجام می شود، در توان های



شکل ۵- تغییرات وزن لایه برداری شده نسبت به وزن خورده شده در غلظت ۰/۱۲۵ تا ۰/۲۵ مولار از فعال کننده سطحی ستیل تری متیل آمونیوم کلراید

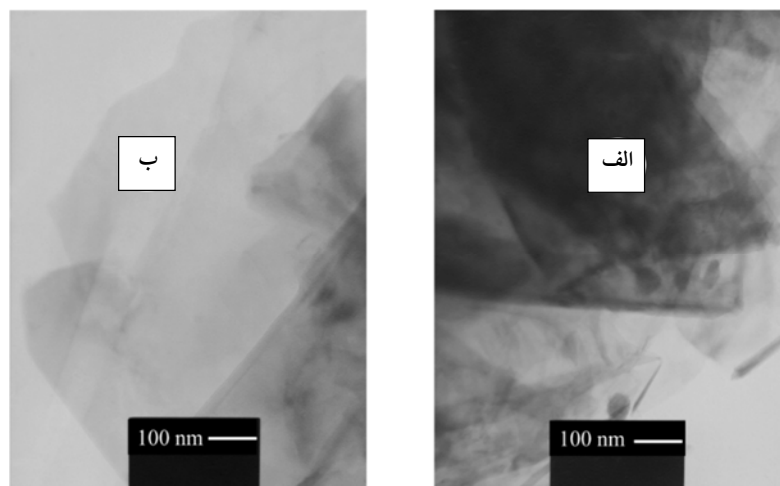
پژوهش به منظور بررسی تأثیر ستیل تری متیل آمونیوم کلراید بر لایه برداری از گرافیت، تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) محصولات، با یکدیگر مقایسه شده است. تصویر ذرات TEM به دست آمده در الکترولیت سولفوریک اسید (بدون فعال کننده سطحی) و ذرات حاصل از الکترولیت با غلظت ۰/۱۲۵ فعال کننده سطحی به ترتیب در شکل های ۶-الف و ۶-ب آمده است.

مطابق ناحیه ۱ از شکل ۶-الف، زمانی که تنها از سولفوریک اسید به عنوان الکترولیت استفاده شد، ضخامت و تعداد لایه های گرافن، زیاد به نظر می رسد. از طرفی، مطابق ناحیه ۲ در شکل ۶-ب در الکترولیت ۰/۱۲۵ مولار ستیل تری متیل آمونیوم کلراید، ذرات گرافیت بیش تر لایه لایه و محصول نهایی شامل گرافن کم لایه و حتی تک لایه است. این نتیجه را می توان به حضور فعال کننده سطحی ربط داد، چرا که این مواد از یک سو با کاهش انرژی سطحی حلال، منجر به جدا شدن ذرات ریزتری از الکتروود می شوند [۲۹، ۳۰] و از سوی دیگر، فعال کننده های سطحی منفرد با میانه نهی بین ذرات

می شوند و مایسل تشکیل می دهند. به عبارتی با اضافه کردن فعال کننده سطحی بعد از این غلظت، مایسل های بیش تری شکل می گیرند.

برای ستیل تری متیل آمونیوم کلراید نیز دو غلظت بحرانی تشکیل مایسل ۰/۱۲۵ و ۰/۲ مولار تعریف شده است [۲۶]. به این ترتیب که افزایش غلظت به بیش از ۰/۱۲۵ مولار، منجر به تشکیل مایسل های به اصطلاح کروی می شود. در غلظت های بیش از ۰/۲ مولار، مایسل های کروی در کنار یکدیگر قرار می گیرند و مایسل های استوانه ای را تشکیل می دهند. بنابراین قبل از ۰/۱۲۵ مولار، فعال کننده های سطحی منفرد در لایه برداری شرکت می کنند و وزن لایه برداری شده بیش تر می شود. از طرف دیگر، بعد از غلظت ۰/۱۲۵ مولار، فعال کننده های سطحی بیش تر در تشکیل مایسل، تا در لایه برداری شرکت می کنند. در نتیجه با افزایش غلظت به بیش از ۰/۱۲۵ مولار، وزن لایه برداری شده کم تر می شود.

ساختار و تعداد لایه های گرافن حاصل شده می تواند مشخص کننده میزان موفقیت در لایه برداری گرافن باشد [۲۷، ۲۸]. در این



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری از گرافن تولید شده در الف) سولفوریک اسید و ب) غلظت ۰/۱۲۵ مولار ستیل تری متیل آمونیوم کلراید

می شود. همچنین، وجود یک شانه در طول موج 350 نانومتر در تمام منحنی‌ها مشخص است. علاوه بر این، با افزودن ستیل تری متیل آمونیوم کلراید، جذب اکسید گرافن تولید شده نیز بیش تر می شود. اما این افزایش جذب تا غلظت ۰/۱۲۵ مولار ادامه دارد و با اضافه کردن فعال کننده سطحی به بیش از ۰/۱۲۵ مولار، جذب نمونه‌های سنتز شده کاهش می یابد.

حضور فعال کننده سطحی تا غلظت ۰/۱۲۵ مولار، منجر به افزایش میانه‌نهی بین ذرات گرافیت و در نتیجه لایه‌برداری یا برش خوردگی بیش تر می شود. این اتفاق باعث اکسایش بیش تر گرافن می شود و پراکندگی آن‌ها را افزایش می دهد. این افزایش پراکندگی با بیش تر شدن میزان جذب در شکل ۷ مشخص شده است.

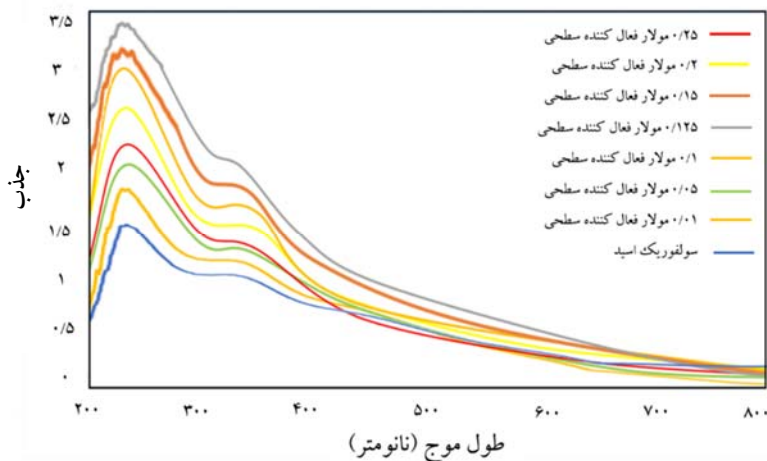
به دلیل اینکه غلظت ۰/۱۲۵ مولار ستیل تری متیل آمونیوم کلراید، نقطه بحرانی تشکیل مایسل است، اضافه کردن فعال کننده سطحی به بیش از این غلظت منجر به شکل‌گیری مایسل می شود. در نتیجه میانه‌نهی کم تر می شود و به دنبال آن وزن لایه‌برداری کاهش می یابد. یعنی گروه‌های عاملی مکان محدودتری برای اتصال به گرافن دارند و اکسایش کم تر می شود. با کاسته شدن از گروه‌های عاملی، تمایل به پراکندگی کم می شود و میزان جذب مرئی- فرابنفش کاهش می یابد.

گرافیت لایه‌برداری را افزایش می دهند [۳۱].

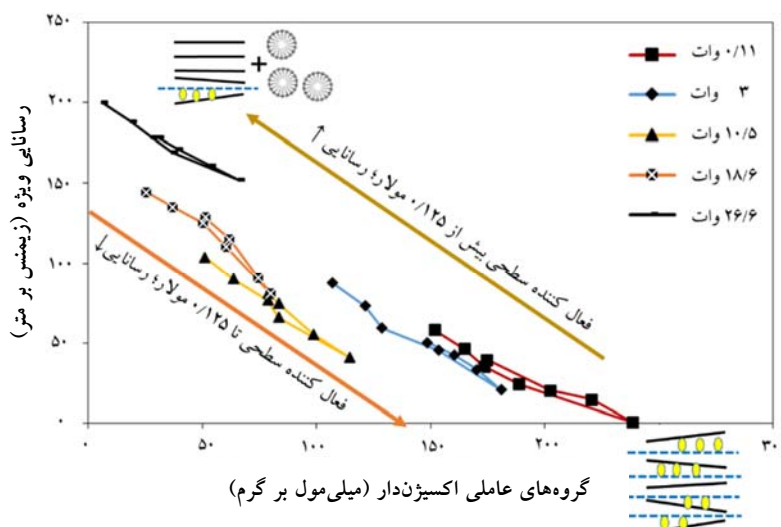
میزان پراکندگی در یک حلال، جزء متداول ترین متغیرهایی است که برای گرافن تعریف می شود [۳۲، ۳۳]. بر اساس این متغیر می توان درباره میزان لایه‌لایه شدن گرافیت بحث کرد، به این ترتیب که افزایش پراکندگی گرافن در حلال، نشان دهنده یک لایه‌برداری موفق است که طی آن ورقه‌های گرافن به خوبی از یکدیگر جدا شده‌اند. علاوه بر این، هر چقدر ذرات گروه‌های عاملی بیش تری داشته باشند، بیش تر پراکنده می شوند و پایدار می مانند [۳۴].

در این بخش از آزمون طیف‌سنجی ناحیه مرئی- فرابنفش برای بررسی میزان پراکندگی گرافن استفاده شده است. با مشخص شدن میزان جذب نور هر نمونه گرافن در این آزمون، می توان درباره پراکندگی آن‌ها اظهار نظر کرد. بیش تر بودن پراکندگی بیانگر لایه‌برداری بهتر و گروه عاملی بیش تر است. از طرفی لایه‌برداری نامطلوب و گروه عاملی کم، منجر به پراکندگی کم تر گرافن می شود. شکل ۷، نمودارهای جذب محصولات گرافن حاصل شده در کمترین توان (۰/۱۱ وات) و در غلظت‌های مختلف فعال کننده سطحی است.

با در نظر گرفتن شکل ۷، در همه نمودارهای جذب، یک قله بیشینه در حدود طول موج 230 نانومتر مشاهده



شکل ۷- (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار جذب مرئی- فرابنفش اکسید گرافن سنتز شده در توان ۰/۱۱ وات و غلظت‌های مختلف فعال کننده سطحی ستیل تری متیل آمونیوم کلراید



شکل ۸- نمودار رسانایی الکتریکی بر حسب گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در توان‌ها و غلظت‌های مختلف ستیل تری متیل آمونیوم کلراید

رسانایی بر حسب گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، نمودار این دو متغیر در شکل ۸ رسم شده است. مطابق شکل ۸، کاهش توان ورودی به سل الکتروشیمیایی منجر به افزایش گروه عاملی اکسیژن‌دار و کاهش رسانایی می‌شود. در حالی که در توان‌های بالاتر، مقدار گروه عاملی کم‌تر می‌شود و به دنبال آن، رسانایی افزایش می‌یابد. علاوه بر این،

رسانایی یکی از آزمون‌هایی است که به کمک آن می‌توان درباره میزان لایه‌برداری و هم‌چنین اکسایش گرافن بحث و بررسی کرد. در یکی از پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه به کار گیری اکسید گرافن در حسگرهای گازی توسط باسو و همکاران [۳۵]، به نقش مهم گروه عاملی در تغییرات رسانایی گرافن اشاره شده است. در این پژوهش نیز برای بررسی

گرافن چند لایه، مکان کم‌تری برای قرار گرفتن گروه‌های عاملی فراهم و در نتیجه اکسایش ذرات کم‌تر می‌شود. به این ترتیب با حفظ یکپارچگی، برش خوردگی و ایجاد نقص در ساختار این ذرات کاهش می‌یابد. از طرفی الکترون آزاد کم‌تری برای تشکیل پیوند با گروه عاملی به اشتراک گذاشته می‌شود. در نتیجه این عوامل، رسانایی نمونه‌ها افزایش می‌یابد.

۴- نتیجه‌گیری

افزودن ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌کلراید به‌عنوان فعال‌کننده سطحی، باعث کاهش وزن خورده شده و افزایش وزن لایه‌برداری شده می‌شود. به عبارتی مقدار کل لایه‌برداری تابعی از غلظت ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌کلراید در حلال است و با افزایش غلظت آن تا نقطه بحرانی تشکیل مایسل، برش خوردگی یا لایه‌لایه شدن بیش‌تر می‌شود. در این کار با استفاده از فعال‌کننده سطحی وزن لایه‌برداری شده ۲/۲ برابر افزایش یافت. حضور ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌کلراید در لایه‌برداری موجب شد تا با ایجاد سطح تماس بیش‌تر، مقدار گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، ۵۷ درصد افزایش پیدا کند.

افزودن ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌کلراید تا غلظت ۰/۱۲۵ مولار باعث افزایش گروه عاملی شده ولی رسانایی کم‌تر می‌شود. از طرف دیگر، در غلظت‌های بیش از ۰/۱۲۵ مولار از فعال‌کننده سطحی، با کاهش گروه عاملی، رسانایی افزایش می‌یابد.

در توان‌های پایین، میانه‌نهی یون‌ها به صورت انفرادی و لایه‌برداری غالباً سطحی است. با افزایش لایه‌لایه شدن، سطح در دسترس بیش‌تری برای اتصال گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مهیا و بنابراین اکسایش بیش‌تر می‌شود. هم‌چنین، افزودن فعال‌کننده سطحی تا غلظت ۰/۱۲۵ مولار، به لایه‌لایه شدن ذرات کمک می‌کند و با فراهم کردن سطح تماس بیش‌تر برای گروه‌های عاملی، مقدار آن‌ها روی صفحه‌های گرافن افزایش می‌یابد. این بدین معنی است که به منظور برقراری پیوند کربن با گروه عاملی، نه تنها در ورقه‌های گرافن برش ایجاد شده، بلکه الکترون آزاد اتم‌های کربن نیز درگیر شده‌اند. بنابراین با افزایش مقدار گروه عاملی، رسانایی کاهش می‌یابد. اعداد به‌دست آمده برای رسانایی اکسید گرافن، قابل مقایسه با اعداد این آزمون در پژوهش استانکوویچ و همکاران است که بر روی تولید ورقه‌های گرافن به‌وسیله کاهش شیمیایی اکسید گرافیت لایه‌برداری شده کار کردند [۳۶].

در توان‌های بالا، به دلیل جدا شدن ذرات درشت گرافیت و

مراجع

1. Low, C., and Walsh, F., "Chakrabarti, M., Hashim, M.A., and Hussain, M.A., Electrochemical Approaches to the Production of Graphene Flakes and their Potential Application", *Carbon*, Vol. 54, pp. 1-21, 2013.
2. Maitra, U., Matte, H., Kumar, P., and Rao, C., "Strategies for the Synthesis of Graphene, Graphene Nanoribbons, Nanoscrolls and Related Materials", *Chimia*, Vol. 66, pp. 941-948, 2012.
3. Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., and Sun, Z., "Improved Synthesis of Graphene Oxide", *ACS NANO*, Vol. 4, pp. 4806-4814, 2010.
4. Paredes, J., and Villar Rodil, S., "Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide", *Langmuir*, Vol. 25, pp. 5957-5968, 2009.
5. Pumera, M., "Electrochemistry of Graphene, Graphene Oxide and other Graphenoids", *Electrochemistry Communications*, Vol. 36, pp. 14-18, 2013.
6. Sadasivuni, K.K., Ponnamma, D., Thomas, S., and Grohens, Y., "Evolution from Graphite to Graphene Elastomer Composites", *Progress in Polymer Science*, Vol. 39, pp. 749-780, 2014.
7. Salvatierra, R., Domingues, S., Oliveira, M., and Zarbin, A., "Tri-Layer Graphene Films Produced by Mechanochemical Exfoliation of Graphite", *Carbon*, Vol. 57, pp. 410-415, 2013.
8. Saner, B., Dinç, F., and Yürüm, Y., "Utilization of Multiple Graphene Nanosheets in Fuel Cells 2.: The Effect of Oxidation Process on the Characteristics of Graphene Nanosheets", *Fuel*, Vol. 90, pp. 2609-2616, 2011.
9. Du, W., Jiang, X., and Zhu, L., "From Graphite to Graphene: Direct Liquid-Phase Exfoliation of

- Graphite to Produce Single- and Fewlayered Pristine Graphene”, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, pp. 10592–10606, 2013.
10. Yuan, B., Zeng, X., Xu, C., Liu, L., Ma, Y., Zhang, D., and Fan, Y., “Electrochemical Modification of Graphene Oxide Bearing Different Types of Oxygen Functional Species for the Electro-Catalytic Oxidation of Reduced Glutathione”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 184, pp. 15-20, 2013.
 11. Alanyalioglu, M., and Segura, J., “The Synthesis of Graphene Sheets with Controlled Thickness and Order Using Surfactant-Assisted Electrochemical Processes”, *Carbon*, Vol. 50, pp. 142-152, 2012.
 12. Sima, M., Enculescu, I., and Sima, A., “Preparation of Graphene and its Application in Dye-Sensitized Solar Cells”, *Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 5, pp. 414-418, 2011.
 13. Singh, V., Joung, D., Zhai, L., and Das, S., “Graphene Based Materials Past, Present and Future”, *Progress in Materials Science*, Vol. 56, pp. 1178-1271, 2011.
 14. Singh, V., Patra, M., Manoth, M., Gowd, G., Vadera, S., and Kumar, N., “In Situ Synthesis of Graphene Oxide and its Composites with Iron Oxide”, *New Carbon Materials*, Vol. 24, pp. 147-152, 2009.
 15. Su, C., Lu, A., Xu, Y., and Chen, F., “High Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation”, *ACS NANO*, Vol. 5, pp. 232-2339, 2011.
 16. Sun, L., “Mass Production of Graphene Oxide from Expanded Graphite”, *Materials Letters*, Vol. 109, pp. 207-210, 2013.
 17. Terrones, M., Botello-Méndez, A., Campos-Delgado, J., López-Urías, F., and Vega-Cantú, Y., “Graphene and Graphite Nanoribbons Morphology, Properties, Synthesis, Defects and Applications”, *Nano Today*, Vol. 5, pp. 351-372, 2010.
 18. Yang, H., Hernandez, Y., Schlierf, A., and Felten, A., “A Simple Method for Graphene Production based on Exfoliation of Graphite in Water Using 1-Pyrenesulfonic Acid Sodium Salt”, *Carbon*, Vol. 53, pp. 357-365, 2013.
 19. Yuan, W., Li, B., and Li, L., “A Green Synthetic Approach to Graphene Nanosheets for Hydrogen Adsorption”, *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 10183-10187, 2011.
 20. Zhang, D., Liu, X., and Wang, X., “Green Synthesis of Graphene Oxide Sheets Decorated by Silver Nanoprisms and their Anti-Bacterial Properties”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 105, pp. 1181-1186, 2011.
 21. Taheri Najafabadi, A., and Gyenge, E., “High-Yield Graphene Production by Electrochemical Exfoliation of Graphite: Novel Ionic Liquid (IL)–Acetonitrile Electrolyte with Low IL Content”, *Carbon*, Vol. 71, pp. 58-69, 2014.
 22. Zhang, Y., Wang, S., Li, L., Zhang, K., Qiu, J., and Davis, M., “Tuning Electrical Conductivity and Surface Area of Chemically-Exfoliated Graphene through Nanocrystal Functionalization”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 135, pp. 1057-1063, 2012.
 23. Notley, S.M., “Highly Concentrated Aqueous Suspensions of Graphene through Ultrasonic Exfoliation with Continuous Surfactant Addition”, *Langmuir*, Vol. 28, pp. 14110–14113, 2012.
 24. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R., and Ruoff, R.S., “Graphene and Graphene Oxide Synthesis, Properties, and Applications”, *Advanced Materials*, Vol. 22, pp. 3906-3924, 2010.
 25. Bykkam, S., and Thunugunta, T., “Synthesis and Characterization of Graphene Oxide and its Antimicrobial Activity Against *Klebsiella* and *Staphylococcus*”, *International Journal of Advanced Biotechnology and Research*, Vol. 4, pp. 142-146, 2013.
 26. Parvez, K., Li, R., Puniredd, S.R., Hernandez, Y., Hinkel, F., and Wang, S., “Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics”, *ACS NANO*, Vol. 7, pp. 3598-3606, 2013.
 27. Morales, G., Schifani, P., and Ellis, G., “High-Quality Few Layer Graphene Produced by Electrochemical Intercalation and Microwave-Assisted Expansion of Graphite”, *Carbon*, Vol. 49, pp. 2809-2816, 2011.
 28. Zhou, M., Tang, J., Cheng, Q., and Xu, G., “Few-Layer Graphene Obtained by Electrochemical Exfoliation of Graphite Cathode”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 572, pp. 61-65, 2013.
 29. Li, D., Li, H., Fu, Y., and Zhang, J., “Critical Micelle Concentrations of Cetyltrimethylammonium Chloride and Their Influence on the Periodic Structure of Mesoporous Silica”, *Colloid Journal*, Vol. 70, pp. 747-752, 2008.
 30. Vadukumpully, S., Paul, J., and Valiyaveetil, S., “Cationic Surfactant Mediated Exfoliation of Graphite into Graphene Flakes”, *Carbon*, Vol. 47, pp. 3288-3294, 2009.
 31. Saner, B., Okyay, F., and Yürüm, Y., “Utilization of Multiple Graphene Layers in Fuel Cells. 1.: An Improved Technique for the Exfoliation of Graphene-Based Nanosheets from Graphite”, *Fuel*, Vol. 89, pp. 1903-1910, 2010.
 32. Sheka, E.F., and Popova, N.A., “Molecular Theory of Graphene Oxide”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 15, pp. 13304-13322, 2013.
 33. Bai, L., Zhang, D., Xie, W., Zhang, J., and Shen, Z., “A Comparative Study of Electrochemical Performance of Graphene Sheets, Expanded Graphite and Natural Graphite as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries”, *Electrochimica Acta*, Vol. 107, pp. 555-561, 2013.

34. Chakrabarti, M.H., Low, C., Brandon, N., Yufit, V., Hashim, M., and Irfand, M., "Progress in the Electrochemical Modification of Graphene-Based materials and their Applications", *Electrochimica Acta*, Vol. 107, pp. 425-440, 2013.
35. Basu, S., and Bhattacharyya, P., "Recent Developments on Graphene and Graphene Oxide Based Solid State Gas Sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 173, pp. 1-21, 2012.
36. Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., and Kohlhaas, K.A., "Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide", *Carbon*, Vol. 45, pp. 1558-1565, 2007.