

سنتز گرافن سه بعدی و بهینه سازی مورفولوژی آن

زهرا خسروشاهی^{*}، فتح الله کریمزاده و مهشید خرازی ها

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۲/۱۰ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۶/۱)

چکیده- مواد گرافنی به دلیل خواص الکتریکی (موبیلیته حامل بار بالا)، خواص الکتروشیمیایی (نرخ انتقال الکترون بالا) و ساختار منحصر به فرد (نسبت سطح به حجم بالا) در زمینه های مختلف علوم بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. البته این مواد به دلیل صفحات دو بعدی دارای محدودیت در مکان های فعال واکنش هستند. بر این اساس، تبدیل صفحات دو بعدی به سه بعدی باعث ایجاد ماده گرافنی با سطح ویژه و سینتیک انتقال جرم و الکترون بالا می شود. در این پژوهش، گرافن سه بعدی با استفاده از اکسید گرافن و توسط ذرات فداشونده پلی استایرن سنتز شد. برای این منظور، محلول آبی اکسید گرافن احیا شده همراه با محلول آبی ذرات کروی پلی استایرن با دو نسبت وزنی ۵:۹۵ و ۱۵:۸۵ مخلوط شدند و با کنترل pH در محدوده ۶-۸، داربست گرافن سه بعدی - پلی استایرن سنتز شد. برای خروج قالب فداشونده استایرن، این داربست در تولوئن غوطه ور شد. علاوه بر این، تأثیر دو روش مختلف سنتز، سانتریفیوژ و صاف کردن بر مورفولوژی داربست مورد بررسی قرار گرفت. داربست سه بعدی سنتز شده توسط آزمون پراش پرتو ایکس و میکروسکوپی الکترونی روبشی مشخصه یابی شد. طبق این نتایج، گرافن سه بعدی سنتز شده با روش سانتریفیوژ دارای تخلخل های بیشتر و یکنواخت تری است. علاوه بر این، استفاده از نسبت وزنی اکسید گرافن به پلی استایرن ۵:۹۵ امکان خروج کامل ذرات پلی استایرن فداشونده را فراهم می آورد. بنابراین با استفاده از روش قالب فداشونده پلی استایرن و سانتریفیوژ و همچنین نسبت وزنی اکسید گرافن به پلی استایرن ۵:۹۵ می توان به یک شبکه سه بعدی گرافن با توزیع یکنواختی از تعداد بسیار زیاد تخلخل های میکروسکوپی دست یافت. همچنین طبق ارزیابی الکتروشیمیایی انجام گرفته با این نمونه بهینه نسبت به اکسید گرافن احیا شده، گرافن سه بعدی دارای خواص الکتروشیمیایی بهتری نسبت به اکسید گرافن احیا شده است و بنابراین گرافن سه بعدی با نسبت بهینه اکسید گرافن احیا شده به پلی استایرن ۵:۹۵ یک جایگزین ایده آل برای اکسید گرافن احیا شده برای کاربردهای الکتروشیمیایی است.

واژه های کلیدی: گرافن سه بعدی، پلی استایرن، روش قالب فداشونده.

Synthesis of Three-dimensional Graphene and Optimization of Its Morphology

Z. Khosroshahi*, F. Karimzadeh, and M. Kharaziha

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

Abstract: Due to electrical properties (high electron mobility) and electrochemical characteristics (high electron transport rate), graphene-based materials have been widely applied for various scientific fields. However, due to their two-dimensional structures, these materials have low active sites for reaction. Therefore, changing from two-dimensional sheets dimensional to the three-dimensional ones could provide graphene-based materials with high specific surface and electron and mass transport particles. For these purpose, reduced graphene oxide (rGO) and polystyren (PS) aqueous solution were mixed with two different

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: z.khosroshahi@iut.ac.ir

weight ratios kinetic. In this study, the three-dimensional graphene (3DG) was synthesized with graphene oxide using sacrificial PS particles. For this purpose, rGO and the PS aqueous solution were mixed with two different weight ratios of 95:5 and 85:15. Then, the 3DG-PS scaffolds were synthesized by controlling the pH value in the range of 6-8. Subsequently, PS particles were removed by immersing the synthesized scaffolds in toluene. In this research, the effect of filtering through the member filter and centrifuge on the morphology of the scaffolds was investigated. The scaffolds were characterized with X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results showed the formation of 3DG with a uniform distribution of porosities by using the centrifuge procedure. Moreover, the sacrificial PS particles were completely removed when the rGO to PS weight ratio was 95:5. So, 3DG with the uniform distribution of microscopy porosity could be synthesized through the sacrificial mold method and the centrifuge procedure; graphene oxide was also reduced with the PS weight ratio of 95:5. Further, based on the electrochemical evaluation of this optimized sample, as compared to the rGO, it was found that the 3DG had better electrochemical properties than the rGO. Therefore, 3DG with the optimized rGO to PS weight ratio of 95:5 could be an ideal substitute for rGO in electrochemical applications

Keywords: Three-dimensional graphene, Polystyrene, Sacrificial mold method.

۱- مقدمه

گرافن، تک لایه‌ای از اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp^2 در یک شبکه هگزاگونال (شبکه دو بعدی لانه زنبوری) است. گرافن از آلوتروپی‌های اصلی کربن و واحد ساختمانی مواد گرافیتی در ابعاد مختلف است [۱ و ۲]. گرافن می‌تواند به‌صورت فولرین صفر بعدی و لوله پیچیده شود تا نانولوله یک بعدی ایجاد شود و یا به‌صورت گرافیت سه بعدی انباشته و متراکم شود. این ماده به دلیل ویژگی‌های حرارتی، مکانیکی، الکتریکی، شیمیایی و نوری عالی مانند ضریب کشسانی بالا (یک تراپاسکال)، سطح زیاد ($2630 \text{ مترمربع بر گرم}$)، مویلیته ذاتی ($200000 \text{ سانتی‌متر مربع بر ولت بر ثانیه}$)، هدایت حرارتی بالا ($5000 \text{ وات بر متر بر کلوین}$) در مقایسه با مس با هدایت حرارتی $401 \text{ وات بر متر بر کلوین}$ ، شفافیت $97/7$ درصد و هدایت الکتریکی 10^6 اهم بر متر (در مقایسه با مس با ضریب هدایت الکتریکی $58/5 \times 10^6$ اهم بر متر) [۳]. مجموعه این ویژگی‌ها منجر به کاربرد گسترده گرافن در زمینه‌های مختلف مانند دستگاه‌های الکترونیکی، مواد نانوکامپوزیت، دستگاه‌های ذخیره و تبدیل انرژی (باتری‌ها، سل‌های سوختی، سل‌های خورشیدی)، بیوتکنولوژی، زیست‌حسگرها و مهندسی بافت شده است [۴].

با وجود ویژگی‌های منحصر به فرد گرافن، ساختار صفحات دو بعدی این ماده و مورفولوژی آن به راحتی قابل تغییر نیست که این عامل باعث محدودیت در سایت‌های فعال برای واکنش می‌شود [۵]. به عبارت دیگر، کاربردهای مواد پایه گرافن در زمینه بیولوژیکی، حسگر، محیطی و انرژی نیازمند تبدیل

صفحات گرافن دو بعدی به ساختار سه بعدی برای عملکرد بهتر است. ساختارهای سه بعدی به دلیل داشتن ویژگی‌های فوق‌العاده گرافن و حضور یک ساختار سه بعدی متخلخل با سطح ویژه، استحکام مکانیکی و سیستیک انتقال الکترون و جرم بالاتر از مواد گرافنی دو بعدی، می‌تواند خواص مطلوب‌تری داشته باشد. ساختمان‌های سه بعدی یک شبکه هادی با سطح ویژه زیاد برای بارگذاری کاتالیست، جذب مولکول‌های آلی و غیرآلی و مسیرهای آسان برای انتقال بار و یون هستند [۶].

تاکنون تحقیقات مختلفی برای توسعه ساختار متخلخل سه بعدی انجام شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش خود-مونتاژ^۱ (شامل روش تعلیقی^۲ [۷] و روش احیای هیدروترمال^۳ [۸]) و استراتژی رهاسازی^۴ اشاره کرد [۹]. در روش تعلیقی از پلی‌وینیل الکل^۵ برای ساختن گرافن سه بعدی استفاده می‌شود. در این حالت، شبکه‌ای سه بعدی از صفحات گرافن با عامل کراس‌لینک پلی‌وینیل الکل ایجاد می‌شود که این شبکه به‌صورت یک هیدروژل نانوکامپوزیت است. ساختار نهایی به شدت به pH حساس است و قابلیت تعلیق در محیط‌های اسیدی را دارد، درحالی که در محیط‌های بازی به‌صورت سل-ژل خواهد بود [۷]. استراتژی رهاسازی فرایندی است که ساختار فشرده گرافن به یک ساختار متخلخل تبدیل می‌شود. در این روش، ابتدا محلول آبی اکسید گرافن تهیه شده که در ادامه از یک غشاء متخلخل عبور داده می‌شود. بعد از عبور محلول اکسید گرافن از فیلتر، فیلم اکسید گرافن همراه با هیدرازین مونوهیدرات برای احیای اکسید گرافن، در

یک محفظه تفلون قرار گرفته و این محفظه در یک اتوکلاو به مدت ۱۰ ساعت تحت دمای ۹۰ درجه سانتی گراد قرار می گیرد. فوم ایجاد شده با این روش دارای شبکه متخلخل با تخلخل هایی با اندازه میکرومتر است [۹]. در فرایند هیدروترمال، محلول آبی اکسید گرافن در داخل اتوکلاو قرار گرفته و به مدت یک تا ۱۲ ساعت تحت دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد قرار می گیرد. سپس اتوکلاو تا دمای اتاق سرد شده و با استفاده از یک فیلتر آب جذب شده در سطح خارج می شود [۸]. روش های قبلی ذکر شده برای ساخت گرافن سه بعدی، همگی نیازمند عملیات چند مرحله ای و طولانی در داخل اتوکلاو و در دمای بالا (حدود ۱۸۰ درجه سانتی گراد) هستند و این فرایندهای زمان بر گاهی اوقات منجر به فروپاشی ساختار اصلی می شود. یک روش ساده و مؤثر برای تولید ساختار سه بعدی گرافن که اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته است، روش قالب فداشونده^۶ است [۱۰-۱۲]. در این روش، از ذرات پلیمری مختلف با اندازه های گوناگون به عنوان قالب فداشونده برای سنتز داربست سه بعدی متخلخل گرافن استفاده می شود. اندازه و میزان تخلخل های ایجاد شده در این داربست بسیار وابسته به اندازه و میزان ذرات پلی استایرن هستند. بررسی های انجام شده نشان می دهد که تأثیر میزان ذرات فداشونده پلیمری در مورفولوژی و ویژگی های محصول نهایی از جمله اندازه و میزان تخلخل های ساختار، استحکام، هدایت الکتریکی و سطح ویژه، تاکنون بررسی نشده است. بنابراین، هدف از این پژوهش سنتز گرافن سه بعدی با استفاده از روش قالب فداشونده و بهینه سازی مورفولوژی آن با تغییر درصد پلی استایرن استفاده شده در سنتز آن، است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد مورد استفاده

اکسید گرافن با خلوص ۹۹ درصد، ۶ تا ۱۰ لایه و ضخامت ۳/۴ تا ۷ نانومتر از شرکت نانومواد ایرانیان خریداری شد. محلول هیدرازین ۸۰ درصد مرک و محلول آمونیا ۲۸ درصد

از شرکت مرک تهیه شد. استایرن، متیل متاکریلات، پلی وینیل پیرولیدون کا-۳۰، اتیل الکل، آمونیوم پرسولفات، سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید سایر مواد مورد استفاده در این پژوهش هستند که همگی از شرکت سیگما خریداری شدند.

۲-۲- سنتز گرافن سه بعدی

۲-۲-۱- آماده سازی ذرات پلی استایرن

به منظور تهیه ذرات پلی استایرن، در ابتدا استایرن (۳۰ درصد وزنی کل، به عنوان مونومر)، متیل متاکریلات (یک درصد وزنی مونومر، به عنوان کومونومر با استایرن کوپلیمر شده و با روش درجا پایدار کننده را ایجاد می کند)، پلی وینیل پیرولیدون کا-۳۰ (۱۸ درصد وزنی مونومر، به عنوان پایدار کننده) و اتیل الکل به یک بالن ته گرد سه گردنه تجهیز شده با یک کندانسور، منتقل شد. در ادامه، بالن در حمام روغن با دمای از پیش از تنظیم شده غوطه ور شد. برای خروج اکسیژن از سیستم، گاز نیتروژن به صورت حباب به داخل محلول تزریق شد. سپس هم زدن با یک سرعت معین شروع شد و به محض اینکه دما به مقدار مطلوب رسید، محلول آمونیوم پرسولفات (یک درصد وزنی مونومر) در حلال اتیل الکل، به آن اضافه شد تا پلیمریزاسیون شروع شود. بعد از گذشت چند دقیقه (حدوداً ۳۰ دقیقه)، هیدروکلریک اسید (۲/۰ درصد حجمی مونومر)، به سیستم واکنش اضافه شد و پلیمریزاسیون در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد برای ۲۴ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن انجام شد.

۲-۲-۲- سنتز داربست گرافن سه بعدی

در ابتدا، محلول ۵/۰ میلی گرم بر میلی لیتر اکسید گرافن تهیه شد برای این منظور مقدار مورد نیاز اکسید گرافن همراه با آب دیونیزه به مدت یک ساعت تحت فرایند آلتراسونیک قرار گرفت. محلول همگن اکسید گرافن (پنج میلی لیتر) به صورت شیمیایی و با اضافه کردن محلول هیدرازین (نسبت وزنی اکسید گرافن به هیدرازین برابر با ۱۰ به ۷) و محلول آمونیا (پنج

میکرولیتر) و قرار گرفتن آن به مدت دو ساعت در حمام آب ۹۰ درجه سانتی گراد، احیا شد. به طور جداگانه، سوسپانسیون حاوی ذرات پلی استایرن (۱۰ درصد وزنی، اندازه ذرات متوسط دو میکرومتر) در آب دوبار یونیزه تحت $\text{pH}=2$ آماده شد. دو محلول اکسید گرافن احیا شده و پلی استایرن (با نسبت وزنی ۵:۹۵ و ۱۵:۸۵) تحت $\text{pH}=2$ با هم مخلوط شدند و به مدت ۳۰ دقیقه تحت فرایند هم زدن قرار گرفتند. برای رسیدن pH محلول به مقدار دو از محلول کلریک اسید استفاده شد. به منظور خروج ذرات گرافن / پلی استایرن از محلول، از دو شیوه مختلف استفاده شد. در روش اول، ذرات گرافن / پلی استایرن با استفاده از سانتی فیوژ با دور ۶۰۰۰ دور بر دقیقه رسوب داده شده و با خارج کردن محلول رویی، از آن جدا شد. در روش دوم، ذرات گرافن / پلی استایرن با عبور دادن از کاغذ صافی واتمن ۴۲ و صاف کردن با در $\text{pH}=6-8$ از محلول جدا شد. محصول به دست آمده از هر دو روش به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد منتقل و خشک شد. لازم به ذکر است که برای رساندن pH به این مقدار، از محلول سدیم هیدروکسید یک مولار استفاده شد. در ادامه، با غوطه ور کردن گرافن / پلی استایرن در تولوئن به مدت یک ساعت، ذرات پلی استایرن خارج شده و داربست گرافن سه بعدی نهایی ایجاد شد. در نهایت گرافن سه بعدی ایجاد شده با آب دیونیزه و اتانول چندین بار شسته شد و به مدت ۲۴ ساعت در آون ۶۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت تا خشک شود. برای مقایسه گرافن سه بعدی سنتز شده با اکسید گرافن احیا شده، مراحل فوق تا قبل از اضافه کردن پلی استایرن به محلول اکسید گرافن احیا شده انجام شد و ذرات اکسید گرافن احیا شده با عبور دادن مخلوط حاصل از کاغذ صافی واتمن ۴۲ و شستن آن با اتانول و آب دیونیزه به دست آمد و در نهایت پوردهای حاصل در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

۲-۳- مشخصه یابی

آنالیز فازی گرافن سه بعدی با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس^۸

توسط دستگاه با مدل Philips X'Pert-MPD انجام شد که این آنالیز با اندازه و زمان پله به ترتیب برابر ۰/۰۵° و ۱/۲۵ ثانیه و محدوده دوتای برابر ۱۰-۸۰ درجه انجام شد. همچنین به منظور ارزیابی مورفولوژی اکسید گرافن اولیه و گرافن سه بعدی حاصل و همچنین ذرات پلی استایرن سنتز شده، از میکروسکوپی الکترونی روبشی^۹ (مدل Philips, Netherland) استفاده شد. برای این منظور ذرات در اتانول بری مدت زمان ۳۰ دقیقه توزیع شد. پیش از تصویربرداری، نمونه ها توسط طلا پوشش داده شد. تصاویر در بزرگنمایی های ۱۰۰۰، ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ برابر تهیه شد. برای آنالیز تصاویر و تعیین میزان تخلخل از نرم افزار ImageJ استفاده شد. برای این منظور، اندازه ۵۰ تخلخل اندازه گیری و متوسط آنها تعیین شد.

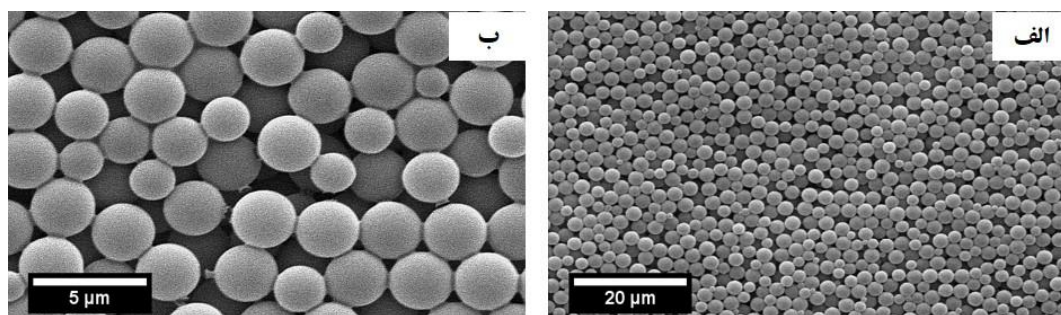
۲-۴- ارزیابی الکتروشیمیایی

ابتدا الکترود کربن شیشه ای با خمیر آلومینای ۰/۰۵ میکرومتر پولیش و با آب دیونیزه شسته شد. سپس ۱۰ میکرولیتر از محلول نمونه سنتز شده (یک میلی گرم بر میلی لیتر در اتانول) روی الکترود رسوب داده شد. برای ارزیابی الکتروشیمیایی نمونه های سنتز شده از دو آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (دامنه فرکانس برابر ۰/۰۱ میکروهرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز) و ولتاژمتری چرخه ای (دامنه پتانسیل برابر ۰/۲- تا ۰/۸ ولت و نرخ اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه) در محلول آبی ۰/۱ مولار نمک سیانید آهن ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) و توسط دستگاه معمول سه الکترودی در دمای محیط انجام شد. الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده، الکترود کالومل و الکترود پلاتین به ترتیب به عنوان الکترود کاری، مرجع و شمارنده انتخاب شدند.

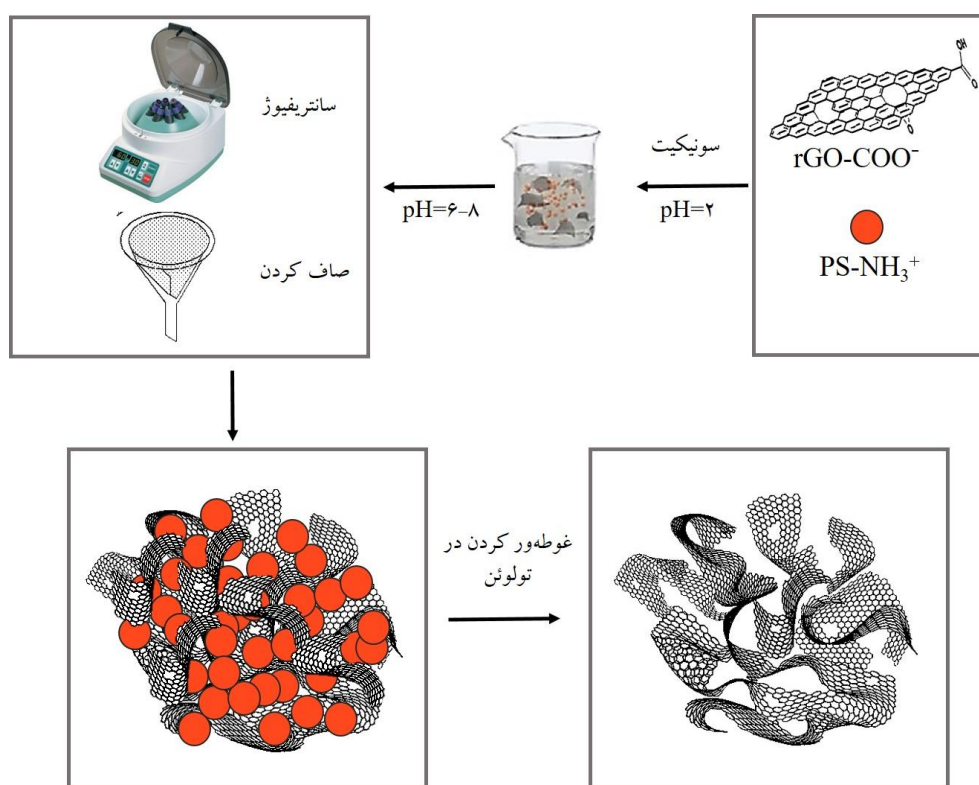
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی پودرها

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ذرات پلی استایرن در بزرگنمایی های مختلف در شکل (۱) نشان داده شده است. تمام ذرات پلی استایرن به صورت کروی و با قطر متوسط $2/3 \pm 0/4$ میکرومتر به دست آمدند. ذرات پلی استایرن به عنوان



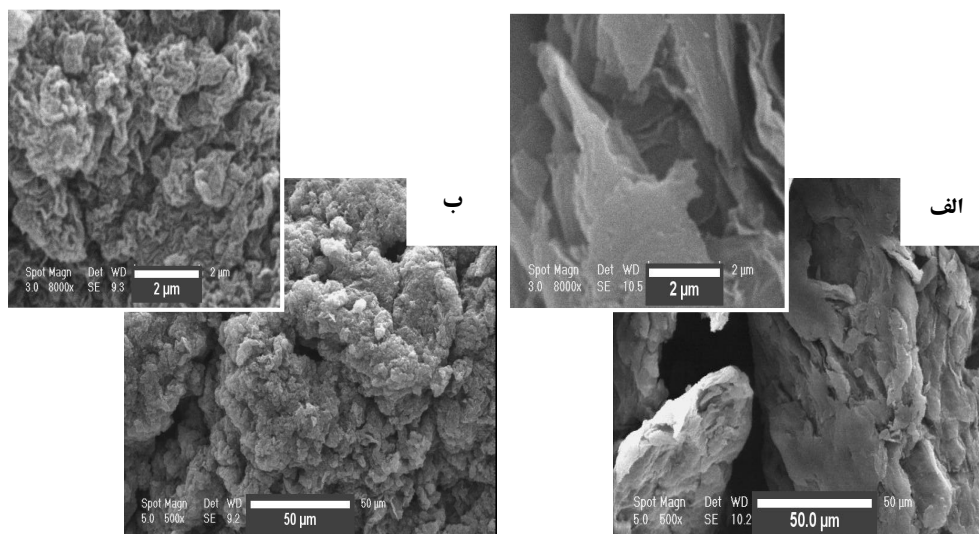
شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ذرات پلی استایرن سنتز شده در بزرگنمایی‌های مختلف



شکل ۲- نمادین روش سنتز داربست متخلخل گرافن سه بعدی

بر مبنای فرایند ذرات فداشونده، سنتز فیلم گرافن سه بعدی در دو مرحله تشکیل شد، مرحله اول شامل ساخت ذرات اکسید گرافن احیا شده/ پلی استایرن توسط فیلتر کردن یا سانتریفیوژ سوسپانسیون اکسید گرافن احیا شده و پلی استایرن و مرحله دوم شامل خارج کردن ذرات پلی استایرن. مخلوطی از محلول آبی اکسید گرافن احیا شده با بار منفی (rGO-COO^-) که توسط احیای اکسید گرافن با استفاده از هیدرازین و در حضور آمونیا سنتز شد و محلول آبی پلی استایرن با بار مثبت (PS-NH_3^+)

یک قالب فداشونده برای تشکیل گرافن سه بعدی استفاده می‌شود و در واقع تخلخل ایجاد شده در گرافن سه بعدی ناشی از خروج این ذرات از آن است. بنابراین اندازه ذرات پلی استایرن و میزان آنها تأثیر زیادی بر مورفولوژی گرافن سه بعدی سنتز شده دارد. در واقع میزان و اندازه تخلخل‌های گرافن سه بعدی وابسته به اندازه و میزان ذرات پلی استایرن است. روش تهیه ذرات گرافن سه بعدی با استفاده از ذرات فداشونده پلی استایرن در شکل (۲) نشان داده شده است.

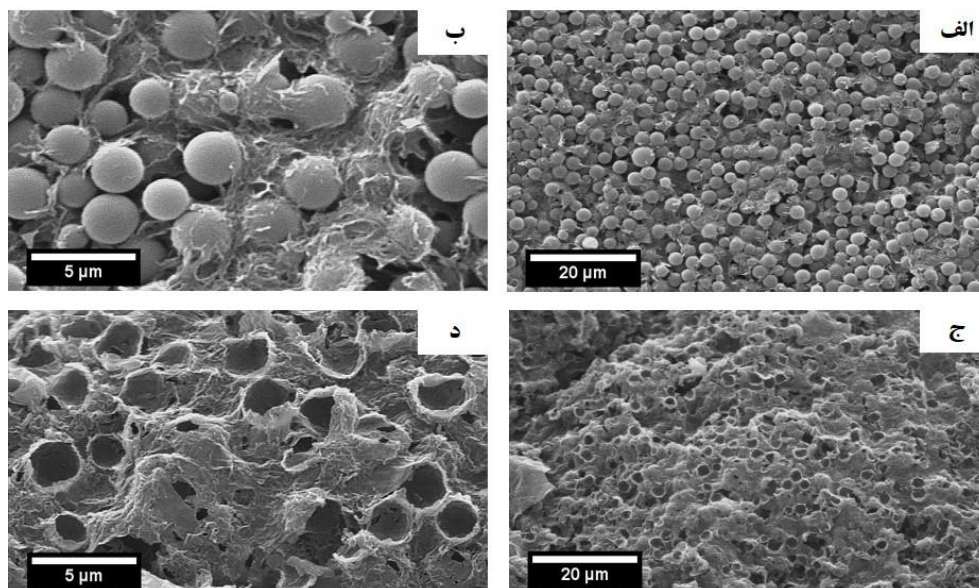


شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی: الف) اکسید گرافن و ب) اکسید گرافن احیا شده، در بزرگنمایی‌های مختلف

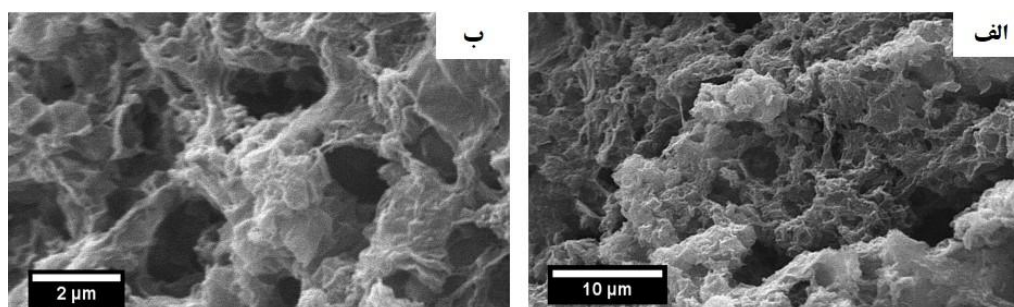
تحت pH برابر ۲ آماده شد. بر مبنای تحقیقات پیشین، در این pH، هر دو ترکیب دارای بار سطحی مشابه هستند و مقدار پتانسیل زتا برای اکسید گرافن احیا شده و پلی استایرن به ترتیب برابر $13 \pm 2/4$ و $68 \pm 5/6$ میلی ولت است [۱۲]. داربست اکسید گرافن احیا شده / پلی استایرن از طریق فیلتر کردن یا سانتریفیوژ مخلوط حاصل تحت pH کنترل شده در محدوده ۸-۶ ایجاد شد. در این محدوده pH، اکسید گرافن احیا شده و ذرات پلی استایرن به ترتیب دارای پتانسیل زتای $29 \pm 3/7$ و $51 \pm 2/5$ میلی ولت هستند و این باعث می شود که به دلیل برهم کنش الکترواستاتیکی و آب گریزی بین آنها، داربست سه بعدی اکسید گرافن احیا شده / پلی استایرن ایجاد شود [۱۳]. در نهایت ذرات پلی استایرن به وسیله تولوئن خارج شده و داربست متخلخل گرافن سه بعدی ایجاد شد.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پودر اکسید گرافن و اکسید گرافن احیا شده در شکل (۳) نشان داده شده است. پودر اکسید گرافن شامل نانوصفحاتی با سطح صاف و لبه‌هایی به صورت اشکال پیچیده است. سطح صفحات اکسید گرافن صاف است و اثر واضحی از متراکم شدن آنها دیده نمی شود. در حالی که پودر اکسید گرافن احیا شده شامل لایه‌های زیاد است که روی همدیگر انباشته شده‌اند و دارای صفحات نازک و

چروکیده هستند. صفحات اکسید گرافن احیا شده دارای لبه‌های بیشتر نسبت به اکسید گرافن است که باعث واکنش بهتر آن با مواد مختلف می شود. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی داربست گرافن سه بعدی با نسبت وزنی اکسید گرافن به پلی استایرن ۵:۹۵، قبل و بعد از خروج ذرات پلی استایرن و تهیه شده به روش سانتریفیوژ، در بزرگنمایی‌های مختلف در شکل (۴) قابل مشاهده است. قبل از خروج ذرات پلی استایرن (شکل ۴- الف و ب)، این ذرات با توزیع تقریباً یکنواخت در تصویر قابل مشاهده هستند. برخی از ذرات با لایه‌های گرافن سه بعدی پوشیده شده‌اند که در بزرگنمایی‌های بالاتر به خوبی قابل مشاهده هستند. قرارگیری برخی ذرات پلی استایرن در روی لایه‌های گرافن و پوشیده شدن برخی از آنها با صفحات گرافن نشان دهنده توزیع ذرات پلی استایرن در بین لایه‌های گرافن و ایجاد یک شبکه سه بعدی ناشی از تأثیر بارهای منفی و مثبت بین اکسید گرافن و ذرات پلی استایرن است. همچنین در تصویر با بزرگنمایی بالاتر (شکل ۴- ب) عدم اتصال ذرات پلی استایرن به همدیگر به طور واضح تر قابل مشاهده است. بعد از خروج ذرات پلی استایرن از داربست (شکل ۴- ج و د)، هیچ تأثیر نامطلوبی ناشی از خروج این ذرات دیده نمی شود که نشان دهنده پایدار شدن داربست ایجاد شده بعد از خشک شدن است و همچنین غوطه‌ور شدن این داربست در تولوئن تأثیر



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی داربست گرافن سه بعدی با نسبت وزنی اکسید گرافن به پلی استایرن ۵:۹۵: الف و ب) قبل از خروج ذرات پلی استایرن، ج و د) بعد از خروج ذرات پلی استایرن، در بزرگنمایی های مختلف

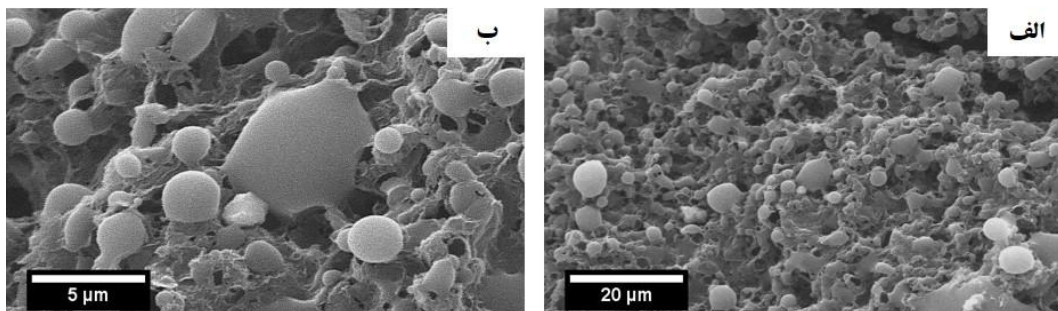


شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی داربست گرافن سه بعدی با نسبت وزنی اکسید گرافن به پلی استایرن ۵:۹۵ و با روش صاف کردن بعد از غوطه ور کردن داربست در تولوئن در بزرگنمایی های مختلف

روش صاف کردن در شکل (۵) نشان داده شده است. در مقایسه با تصاویر شکل (۴) مشاهده می شود که استفاده از روش صاف کردن به منظور جدایش ذرات جامد منجر به تغییر قابل توجهی در شکل ساختار نسبت به قبل از خروج ذرات پلی استایرن می شود. داربست شکل قبلی خود را حفظ نکرده است و تغییر مورفولوژی داربست قابل مشاهده است، ضمن اینکه تخلخل های کمتری در ساختار وجود دارد و تخلخل ها به طور یکنواخت در ساختار ایجاد نشده است. درحالی که در روش سانتریفیوژ شکل (۴)، داربست بعد از خروج ذرات پلی استایرن، شکل و مورفولوژی خود را حفظ کرده است. در

نامطلوبی بر صفحات گرافن ایجاد نکرده است. با خروج ذرات پلی استایرن، اندازه تخلخل ها تغییر خیلی زیادی نسبت به اندازه پلی استایرن نداشته است و از مقدار 0.4 ± 0.3 میکرومتر برای ذرات پلی استایرن به مقدار 0.2 ± 0.1 میکرومتر تغییر یافته است. در بزرگنمایی بالاتر این نمونه (شکل ۴-د)، علاوه بر تخلخل های سطحی، یک سری تخلخل های داخلی هم قابل مشاهده است که نشان دهنده وجود تخلخل های به هم پیوسته در کل ساختار است.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی فیلم گرافن سه بعدی با نسبت وزنی اکسید گرافن به پلی استایرن ۵:۹۵ و با

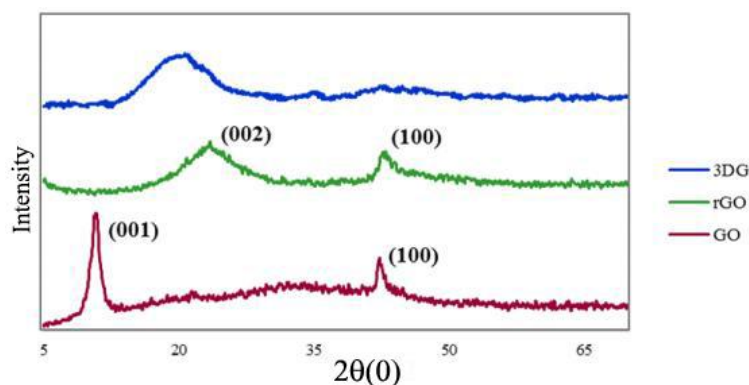


شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی داربست گرافن سه بعدی با روش سانتریفیوژ برای نسبت وزنی اکسید گرافن به پلی استایرن ۸۵:۱۵ بعد از غوطه‌ور کردن آن در تولوئن در بزرگنمایی‌های مختلف

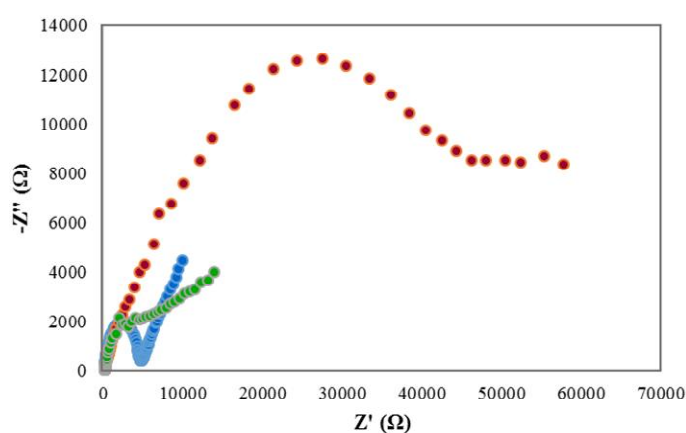
تخلخل‌های ایجاد شده در این حالت در مقایسه با نسبت وزنی اکسید گرافن به پلی استایرن ۵:۹۵ (شکل ۴- ج و ۴- د) تغییر زیادی نداشته است و توزیع تخلخل‌ها نیز یکنواخت است ولی به دلیل عدم خروج کامل ذرات پلی استایرن و همچنین تغییر شکل و مورفولوژی داربست گرافن سه بعدی بعد از خروج ذرات، با نسبت وزنی اکسید گرافن به پلی استایرن ۵:۹۵ می‌توان به مورفولوژی بهتری برای گرافن سه بعدی دست یافت. بنابراین گرافن سه بعدی با نسبت وزنی اکسید گرافن به پلی استایرن ۵:۹۵ برای ارزیابی الکتروشیمیایی انتخاب شد. نمودار پراش پرتو ایکس اکسید گرافن، اکسید گرافن احیا شده و گرافن سه بعدی در شکل (۷) نشان داده شده است. اکسید گرافن دارای پیک بلند در زاویه دوتای برابر $10/02^\circ$ درجه است که این پراش مربوط به صفحات (۰۰۱) است. همان‌طور که قبلاً بیان شد، اکسید گرافن با استفاده از هیدرازین و در حضور آمونیا احیا می‌شود. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه اکسید گرافن احیا شده دارای پیک‌های مشخص در زاویه دو تتای برابر 24° و 43° درجه است که این پیک‌ها به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۲) و (۱۰۰) است؛ بنابراین احیای اکسید گرافن به خوبی انجام شده است [۱۳]. طبق نتایج تحقیقات انجام شده در مورد گرافن سه بعدی، الگوی پراش پرتو ایکس داربست گرافن سه بعدی دارای یک پیک در زاویه دوتای برابر 21° درجه است [۱۰] که وجود چنین پیکی در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه گرافن سه بعدی سنتز شده دیده می‌شود.

این حالت تخلخل‌ها با توزیع یکنواخت‌تر از حالت صاف کردن در ساختار پراکنده شده‌اند. قطر تخلخل‌ها در روش صاف کردن به $2/0 \pm 0/3$ میکرومتر است. بنابراین با روش سانتریفیوژ می‌توان به تخلخل‌های بیشتر، توزیع یکنواخت‌تر و اندازه ریزتر از روش صاف کردن دست یافت ضمن اینکه شکل داربست ایجاد شده بعد از خروج ذرات پلی استایرن و از بین رفتن تأثیر بارهای منفی و مثبت حفظ می‌شود.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی داربست گرافن سه بعدی در بزرگنمایی‌های مختلف با روش سانتریفیوژ برای نسبت وزنی اکسید گرافن به پلی استایرن ۸۵:۱۵ بعد از غوطه‌ور کردن داربست در تولوئن و خروج ذرات پلی استایرن، در شکل (۶) نشان داده شده است. در این حالت، تخلخل‌هایی در ساختار ایجاد شده است که توزیع نسبتاً یکنواخت داشته و دارای اندازه برابر $1/8 \pm 0/2$ میکرومتر هستند. همچنین با غوطه‌ور کردن داربست در تولوئن تمام ذرات پلی استایرن قادر به خارج شدن نبودند و مقداری از ذرات پلی استایرن در داخل ساختار باقی مانده‌اند ضمن اینکه شکل ذرات پلی استایرن باقی‌مانده هم از حالت کروی خارج شده است. با مشاهده این تصاویر (شکل ۶- الف و ۶- ب) و تصویر در بزرگنمایی بالاتر (شکل ۶- ب)، تغییرات داربست گرافن سه بعدی بعد از خروج ذرات پلی استایرن قابل مشاهده است. که به دلیل زیاد بودن مقدار ذرات پلی استایرن این نتیجه قابل انتظار است که با خروج این ذرات و از بین رفتن تأثیر بارهای منفی و مثبت، شکل داربست تغییر کند. بنابراین علی‌رغم اینکه اندازه



شکل ۷- الگوی پراش پرتو ایکس اکسید گرافن، اکسید گرافن احیا شده و گرافن سه بعدی



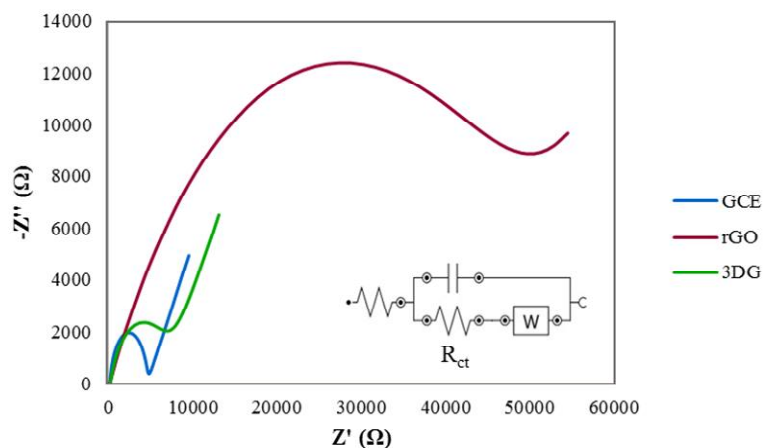
شکل ۸- نمودار امپدانس الکتروشیمیایی الکتروکود کربن شیشه‌ای، اکسید گرافن احیا شده و گرافن سه بعدی

۳-۲- ارزیابی الکتروشیمیایی پودرها

برای تعیین تأثیر ساختار سه بعدی بر خواص الکتروشیمیایی، نتایج دو آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی و ولتامتری چرخه‌ای گرافن سه بعدی (تهیه شده با روش سانتیفریوژ و نسبت وزنی اکسید گرافن به پلی استایرن ۵:۹۵ با مورفولوژی بهینه) و اکسید گرافن احیا شده مورد ارزیابی قرار گرفت که در ادامه بیان خواهد شد.

آزمایش امپدانس الکتروشیمیایی نشان‌دهنده تغییرات امپدانس سطح الکتروکود پس از اصلاح سطح آن است و برای تعیین قابلیت انتقال الکترون بین سطح الکتروکود و الکترولیت استفاده می‌شود. نمودار مربوط به تست امپدانس الکتروشیمیایی از دو ناحیه تشکیل شده است: ناحیه نیم‌دایره و ناحیه خطی. قسمت نیم‌دایره مربوط به فرکانس‌های بالا و مشخص‌کننده فرایند محدود کننده انتقال بار است و قطر این ناحیه برابر با

مقاومت انتقال بار (R_{ct}) است. قسمت خطی مربوط به فرکانس‌های پایین و تعیین‌کننده فرایند محدود کننده نفوذی است. با توجه به شکل (۸) و نمودارهای فیت شده توسط نرم‌افزار نوا با در نظر گرفتن مدار معادل واربرگ (شکل ۹) و همچنین مقاومت انتقال بار محاسبه شده توسط این نرم‌افزار (جدول ۱)، قطر ناحیه نیم‌دایره (R_{ct}) برای نمونه اکسید گرافن احیا شده بیشتر از گرافن سه بعدی است و بنابراین قابلیت انتقال الکترون برای گرافن سه بعدی بیشتر از اکسید گرافن احیا شده است. این نتیجه مربوط به مورفولوژی گرافن سه بعدی با تخلخل‌های بسیار زیاد و مسیرهای زیاد برای انتقال الکترون و بار است. بنابراین گرافن سه بعدی نسبت به اکسید گرافن احیا شده به دلیل انتقال الکترون بالا برای کاربردهای الکتروشیمیایی مناسب‌تر است.

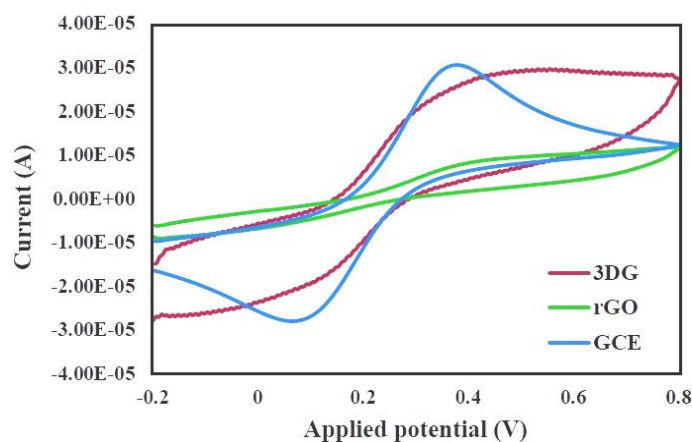


شکل ۹- نمودار امپدانس الکتروشیمیایی الکتروود کربن شیشه‌ای، اکسید گرافن احیا شده و گرافن سه بعدی مربوط به مدار معادل واربرگ همراه با شماتیک مدار واربرگ (رنگی در نسخه الکترونیکی)

جدول ۱- مقاومت انتقال بار محاسبه شده با استفاده از مدار معادل واربرگ برای الکتروود کربن شیشه‌ای،

اکسید گرافن احیا شده و گرافن سه بعدی

نمونه	GCE	rGO	3DG
مقاومت انتقال بار (کیلو اهم)	$4/425 \pm 0/001$	$52/453 \pm 0/003$	$6/884 \pm 0/005$



شکل ۱۰- منحنی آزمون ولتامتری چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای، اکسید گرافن احیا شده و گرافن سه بعدی با نرخ اسکن ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه (رنگی در نسخه الکترونیکی)

اصلاح شده بر سرعت انتقال الکترون و پاسخ الکتروشیمیایی اثر می‌گذارد. به‌طور کلی جریان بالاتر پیک اکسایش کاهش نشان‌دهنده هدایت الکتریکی بیشتر و انتقال یون آسان‌تر است. همان‌طور که در شکل مشخص است، جریان پیک مربوط به گرافن سه بعدی بالاتر از اکسید گرافن احیا شده است که در

شکل (۱۰) مربوط به نمودار ولتامتری چرخه‌ای پودرهای سنتز شده در محدوده پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۸ ولت (براساس الکتروود مرجع کالومل) با نرخ اسکن ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه است. نمودارها شامل یک جفت پیک اکسایش کاهش مربوط به انتقال الکترون بین $Fe[(CN)_6]^{4-}$ و $Fe[(CN)_6]^{3-}$ است. نوع الکتروود

نتیجه آن، سطح الکتروشیمیایی مربوط به گرافن سه بعدی بیشتر از اکسید گرافن احیا شده است. هرچه سطح الکتروشیمیایی یک نمونه بیشتر باشد، پاسخ الکتروشیمیایی افزایش می‌یابد. مطابق با نتایج بیان شده، پاسخ الکتروشیمیایی گرافن سه بعدی بیشتر از اکسید گرافن احیا شده است و هرچه پاسخ الکتروشیمیایی یک نمونه بیشتر باشد، این نمونه برای آنالیزهای الکتروشیمیایی مناسب‌تر است. بنابراین گرافن سه بعدی برای کاربردهای الکتروشیمیایی مناسب‌تر است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش داربست متخلخل گرافن سه بعدی با استفاده از قالب فداشونده پلی‌استایرن و با دو روش متفاوت سانتریفیوژ و صاف کردن سنتز شد. برای این منظور از ذرات پلی‌استایرن و با نسبت‌های متفاوت به عنوان قالب فداشونده استفاده شد و با کنترل pH در محدوده ۶-۸، داربست گرافن سه بعدی همراه با ذرات پلی‌استایرن سنتز و با غوطه‌ور کردن آن در تولوئن ذرات

واژه‌نامه

- | | |
|------------------------------|--|
| 1. self- assembly | 6. template guide |
| 2. gelation | 7. polyvinylpyrrolidone K-30(PVP K-30) |
| 3. hydrothermal reduction | 8. X-ray diffraction (XRD) |
| 4. leaving strategy | 9. scanning electron microscope |
| 5. poly(vinyl alcohol) (PVA) | |

مراجع

- | | |
|--|--|
| 1. Chen, W., Yan, L., and Bangal, P. R., "Preparation of Graphene by the Rapid and Mild Thermal Reduction of Graphene Oxide Induced by Microwaves", <i>Carbon</i> , Vol. 48, pp. 1146-1152, 2010. | Lin, Y., "Facile and Controllable Electrochemical Reduction of Graphene Oxide and Its Applications", <i>Journal of Materials Chemistry</i> , Vol. 20, pp. 743-748, 2010. |
| 2. Yan, Q., Liu, Q., and Wang, J., "A Simple and Fast Microwave Assisted Approach for the Reduction of Graphene Oxide", <i>Ceramics International</i> , Vol. 42, pp. 3007-3013, 2016. | 5. Ma, Y., Zhao, M., Cai, B., Wang, W., Ye, Z., and Huang, J., "3D Graphene Foams Decorated by CuO Nanoflowers for Ultrasensitive Ascorbic Acid Detection", <i>Biosensors and Bioelectronics</i> , Vol. 59, pp. 384-388, 2014. |
| 3. Álvarez-Romero, G., Alarcon-Angeles, G., and Merkoçi, A., "Graphene: Insights of Its Application in Electrochemical Biosensors for Environmental Monitoring", <i>Biosensors Nanotechnology</i> , pp. 111-140, 2014. | 6. Li, C., and Shi, G., "Three-dimensional Graphene Architectures", <i>Nanoscale</i> , Vol. 4, pp. 5549-5563, 2012. |
| 4. Shao, Y., Wang, J., Engelhard, M., Wang, C., and | 7. Bai, H., Li, C., Wang, X., and Shi, G., "A pH-sensitive Graphene Oxide Composite Hydrogel", <i>Chemical Communications</i> , Vol. 46, pp. 2376-2378, |

پلی‌استایرن خارج شد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی این داربست، هیچ اثر نامطلوب و تخریب ناشی از خروج ذرات پلی‌استایرن را نشان نمی‌دهند. مقدار بهینه پلی‌استایرن به اکسید گرافن برای رسیدن به داربست متخلخل گرافن سه بعدی عاری از ذرات پلی‌استایرن، ۵:۹۵ به دست آمد البته با افزایش درصد پلی‌استایرن تغییر زیادی در اندازه تخلخل‌ها مشاهده نشد. با تغییر روش از سانتریفیوژ به صاف کردن در حین سنتز گرافن سه بعدی، توزیع یکنواخت تخلخل‌ها کاهش یافته و اندازه آنها بزرگ‌تر شد. بنابراین با استفاده از نسبت اکسید گرافن به پلی‌استایرن برابر ۵:۹۵ و روش سانتریفیوژ می‌توان گرافن سه بعدی با مورفولوژی مناسب و اندازه تخلخل $1/8 \pm 0/2$ میکرومتر سنتز کرد. و طبق نتایج آنالیز الکتروشیمیایی این گرافن سه بعدی دارای مقاومت انتقال بار کمتر و پاسخ الکتروشیمیایی بالاتر نسبت به اکسید گرافن احیا شده است و برای کاربردهای الکتروشیمیایی مانند سنسورها، باتری‌ها و سل‌های سوختی و خورشیدی مناسب‌تر است.

- 2010.
8. Xu, Y., Sheng, K., Li, C., and Shi, G., "Self-assembled Graphene Hydrogel Via a One-step Hydrothermal Process", *ACS Nano*, Vol. 4, pp. 4324-4330, 2010.
9. Niu, Z., Chen, J., Hng, H. H., Ma, J., and Chen, X., "A Leavening Strategy to Prepare Reduced Graphene Oxide Foams", *Advanced Materials*, Vol. 24, pp. 4144-4150, 2012.
10. Lee, K. G., Jeong, J. -M., Lee, S. J., Yeom, B., Lee, M. K., and Choi, B. G., "Sonochemical-assisted Synthesis of 3D Graphene/nanoparticle Foams and Their Application in Supercapacitor", *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 22, pp. 422-428, 2015.
11. Choi, B. G., Chang, S. -J., Lee, Y. B., Bae, J. S., Kim, H. J., and Huh, Y. S., "3D Heterostructured Architectures of Co₃O₄ Nanoparticles Deposited on Porous Graphene Surfaces for High Performance of Lithium ion Batteries", *Nanoscale*, Vol. 4, pp. 5924-5930, 2012.
12. Choi, B. G., Yang, M., Hong, W. H., Choi, J. W., and Huh, Y. S., "3D Macroporous Graphene Frameworks for Supercapacitors with High Energy and Power Densities", *ACS Nano*, Vol. 6, pp. 4020-4028, 2012.
13. Wu, Y., Huang, M., Song, N., and Hu, W., "Electrochemical Detection of Guaiacol in Bamboo Juice Based on the Enhancement Effect of RGO Nanosheets", *Analytical Methods*, Vol. 6, pp. 2729-2735, 2014.