



## تأثیر تنوع روش‌های الکتروشیمیایی بر خواص ابرخازنی لایه نازک گرافن اکسید احیاشده به روش الکتروشیمیایی

مجید میرزایی، چنگیز دهقانان\*

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، پردیس دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، تهران، ایران

**چکیده** در تحقیق حاضر، با استفاده از روش‌های ارزان و سازگار با محیط‌زیست، گرافن اکسید (GO)، روی فوم اکسید نیکل، رسوب‌نشانی شد. سپس، ورقه‌های نازک GO، با روش‌های مختلف الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای (CV)، کروئامپرومتری و کروئوپتانسیومتری، احیا شدند. تأثیر روش‌های مختلف رسوب‌نشانی نیز بر خصوصیات ساختاری، مورفولوژی و ابرخازنی لایه نازک ERGO، با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی رامان، ولتامتری چرخه‌ای و گالوانواستاتیک شارژ و دشارژ (GCD)، مورد بررسی قرار گرفت. تشکیل ERGO توسط هر سه حالت، با استفاده از الگوهای پراش اشعه ایکس، تأیید شد و تغییرات قابل ملاحظه‌ای نیز در ساختار و مورفولوژی لایه نازک ERGO، به علت حالت‌های مختلف رسوب‌نشانی، مشاهده گردید. سپس، خواص ابرخازنی لایه نازک ERGO در الکترولیت ۱ M KOH مورد مطالعه قرار گرفت و مشاهده شد که حداکثر مقدار ظرفیت خازنی برای حالت‌های ولتامتری چرخه‌ای، روش‌های کروئامپرومتری و کروئوپتانسیومتری، به ترتیب، ۱۳۸۰، ۱۲۵۹ و ۱۹۹۵ فاراد بر گرم است که به طور کامل، در توافق با نتایج سطح ویژه و امپدانس است. نتایج، نشان داد که روش جریان ثابت، بهترین روش در احیای گرافن اکسید است و بیشترین گروه‌های عاملی احیا شده و بیشترین دانسیته نواقص و چروکیدگی صفحات را به خود اختصاص می‌دهد. در نتیجه، این روش، می‌تواند جایگزین روش‌های شیمیایی، برای احیا گرافن اکسید شود و ضعف عمده روش‌های شیمیایی را که استفاده از مواد سمی در احیا است، برطرف کند.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۲/۲۲

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۶/۳۱

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۷/۲۲

کلیدواژه‌ها:

روش‌های الکتروشیمیایی

گرافن

ابرخازن

مشخصه‌یابی الکتروشیمیایی

JAMT: Vol. 9, No. 2, (Summer 2020), 1-8

## Effect of Different Types of Electrochemical Methods on the Super Capacitor Properties of Thin Graphene Oxide Reduced by Electrochemical Method

Majid Mirzaee, Changiz Dehghanian\*

School of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Tehran, Tehran, Tehran, Iran

### Paper History:

Received: 2019-05-12

Revised in revised form: 2020-09-21

Accepted: 2020-??-??

### Keywords:

Modes of Electrodeposition

Surface Morphology

Super Capacitor

Electrochemical Characterization

### Abstract

In the present study, Graphene oxide (GO) was deposited using inexpensive and environmentally-compatible methods on the nickel oxide foam. Then, GO thin films have been reduced by Cyclic Voltammetry (CV), Chronoamperometry and Chronopotentiometry modes of electrodeposition. The effects of different modes on structural, surface morphological and supercapacitive properties of ERGO thin films have been investigated by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), Raman spectroscopy, Cyclic Voltammetry, and Galvanostatic charge and discharge (GCD). Formation of ERGO by all three modes is confirmed by X-ray diffraction (XRD) patterns. A Significant change in the surface morphologies of the ERGO thin film due to different modes has been observed. The supercapacitive properties of ERGO thin films have been studied in 1 M KOH electrolyte. The maximum supercapacitance obtained for potentiodynamic, potentiostatic, and galvanostatic modes is 1380, 1259, and 1995 F/g, respectively which is completely in agreement with the special level and impedance results. The results showed that the constant current method is the best way for the electrochemical reducing of graphene oxide. In this way, most functional groups have been reduced. In addition, a high density of the defects and wrinkling of the sheets is observed. Consequently, the method can replace chemical methods for the reducing of graphene oxide and eliminate the major weakness of chemical methods that use toxic substances.

\*عهده دار مکاتبات

نشانی: تهران، تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده فنی، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، صندوق پستی ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵، تلفن: -، دورنگار: -

پیام نگار: cdehghan@ut.ac.ir

## ۱- مقدمه

به دلیل سهولت نفوذ یونها به داخل شبکه مزومتخلخل است که در نهایت، موجب کاهش مقاومت سری معادل می‌شوند.

رسانایی کم و ظرفیت پایین مواد کربنی متخلخل، باعث محدودیت کاربرد آنها در ابرخازن‌های با دانسیته توان بالا می‌شود. به عبارت دیگر، ابرخازن‌های مبتنی بر نانولوله کربنی، عملکردهای مورد انتظار را برآورده نمی‌کنند که شاید یکی از دلایل آن، مقاومت اتصال بین الکتروود و کلکتور باشد [۱]. بنابراین، به منظور بهبود عملکرد ابرخازن‌ها، چندین مطالعه روی مورفولوژی مواد کربنی انجام شده است. گرافن، یک لایه ضخیم دوبعدی با مورفولوژی منحصر به فرد است که به عنوان الکتروود، پیشنهاد شده است. گرافن، خواص منحصر به فردی، از قبیل رسانایی الکتریکی بالا ( $200 \text{ S/m}$ )، مساحت سطح بالا ( $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ ) و پایداری شیمیایی دارد [۳]. ابرخازن‌های پایه گرافنی چندلایه، در الکتروولیت آبی اسیدسولفوریک، دارای ظرفیت  $205 \text{ F/g}$ ، ولتاژ کاری  $1 \text{ V}$ ، دانسیته انرژی  $28/5 \text{ Wh/kg}$  و دانسیته توان  $10 \text{ Kw/kg}$  هستند. در مطالعه‌ای دیگر، گرافن، در الکتروولیت مایع‌های یونی، ولتاژ کاری  $4 \text{ V}$  و دانسیته انرژی  $85/6 \text{ Wh/kg}$  را نشان داد. سنتز گرافن، از طریق روش بالا به پایین و نیز پایین به بالا، امکان‌پذیر است. روش پایین به بالا، شامل سنتز مواد، از منابع کربنی متفاوت است [۴]. از همین رو، مطالعات مختلف، خواص و کاربردهای متفاوتی را برای آماده‌سازی گرافن مطرح ساختند. شاید مهم‌ترین روش سنتز گزارش شده، روش هامر<sup>۲</sup> باشد. هامر و آفمن<sup>۳</sup>، گرافیت را با استفاده از مخلوط اسیدسولفوریک غلیظ، نترات سدیم و پرمنگنات پتاسیم، به اکسیدگرافیت تبدیل کردند [۵]. با این روش، می‌توان مقدار قابل توجهی گرافن، تولید کرد. همچنین، با کنترل مقدار GO، خواص الکتریکی محصول نهایی، تغییر کرد [۶]. احیا شیمیایی گرافن اکسید، با حذف گروه‌های عاملی، به کمک عواملی مانند هیدروکوئینین،  $\text{NaBH}_4$ ، هیدرازین آبدار، بخار هیدرازین یا هیدرازین به همراه  $\text{NH}_3$ ، انجام می‌گیرد. این عوامل احیاکننده، بسیار سمی هستند و باید با احتیاط فراوان، با آنها کار شود. علاوه بر این، رسیدن به گرافن نسبتاً خالص، از طریق روش‌های شیمیایی، دشوار است. بنابراین، توسعه یک روش کارآمد و مؤثر که بتواند لایه

امروزه، پژوهش در خصوص الکتروودهای ابرخازن، نظیر ترکیبات پایه کربنی، از قبیل کربن فعال، اروژل، زیروژل و کربن متخلخل که بر مبنای خازن لایه دوگانه تأکید دارند، افزایش یافته است. ابرخازن‌های کربن-کربن، به دلیل قیمت پایین کربن فعال و قابلیت تجاری شدن آنها، فناوری کم‌هزینه به‌شمار می‌آیند. ظرفیت ویژه این ابرخازن‌ها، معمولاً در گستره  $50 \text{ F/g}$  تا  $130 \text{ F/g}$  با تعداد سیکل کاری بسیار بالا (بیشتر از  $100000$  سیکل) است. این ابرخازن‌ها، در الکتروولیت‌های آبی و آلی نیز، می‌توانند به کار برده شوند و گستره پتانسیل کاری آنها، بین  $1$  تا  $3$  ولت است. در حال حاضر، تلاش بر این است که مساحت سطح الکتروودهای کربنی را به واسطه افزایش ظرفیت و دانسیته انرژی، با ایجاد تخلخل در کربن‌های فعال، افزایش دهند که برای این منظور، از یک قالب، استفاده می‌شود. روش دیگر، تولید کربن، از کاربرد فلزات انتقالی است؛ برای مثال، TiC مشتق شده از کربن، دانسیته انرژی در حدود  $10 \text{ Wh/l}$  با ولتاژی در گستره  $2/7$  ولت و ظرفیت  $120 \text{ F/g}$  ارائه داده است [۱]. با این وجود، مشاهده شده است که با افزایش مساحت سطح، ظرفیت به‌طور مستقیم، افزایش نمی‌یابد؛ علت این قضیه، این است که تخلخل‌ها، بسیار کوچک هستند و یون‌های الکتروولیت، نمی‌توانند وارد تخلخل‌ها شوند.

در عمده تحقیقات ابرخازنی، نانولوله‌های کربنی نیز، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این مواد، بار را روی لایه دوگانه الکتروشیمیایی، در فصل مشترک الکتروود-الکتروولیت، ذخیره می‌کنند که به‌طور مستقیم، با مساحت سطح، رابطه دارد. الکتروودهای ساخته شده از نانوساختارهای لوله‌ای، ولتامتری چرخه‌ای مستطیلی، از خود نشان می‌دهند [۲]. اگرچه آنها، سطح ویژه متوسطی در گستره  $120 \text{ m}^2/\text{g}$  تا  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  دارند، اما ظرفیت ویژه آنها، از  $15 \text{ F/g}$  تا  $80 \text{ F/g}$ ، تغییر می‌کند. نانولوله‌های کربنی، به هنگام رسوب‌دهی روی سطح الکتروود، شبکه مزومتخلخلی تشکیل می‌دهند که برای ذخیره‌سازی بار، بسیار سودمند است. این مزومتخلخل‌ها، ویژگی قابل توجه آزادسازی سریع انرژی را دارند که نتیجه آن، دانسیته توان بالا،

<sup>2</sup> Hummer's Method

<sup>3</sup> Offman

<sup>1</sup> Template

غلظت ۱ mg/ml، تنظیم شد. جهت احیا الکتروشیمیایی گرافن-اکسید، از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای، کروئوآمپرومتری و کروئوپتانسیومتری، استفاده شد. در سه روش ارائه شده، پژوهش‌های بسیار محدودی در لایه نشانی گرافن‌اکسید انجام شده است و هدف مقاله حاضر، این است که بهترین روش احیا را انتخاب کند.

سیستم ولتامتری چرخه‌ای موجود، سه الکترودی بود؛ الکتروود کاری، فوم اکسید نیکل، الکتروود کمکی و مرجع نیز، به ترتیب، الکتروود پلاتین و الکتروود اشباع کالومل (SCE) بودند. تعداد سیکل‌های اعمالی، ده سیکل، سرعت روبش ۵۰ mV/s و پتانسیل نیز، در گستره ۱/۵- تا ۰ V بود. احیا گرافن‌اکسید، با استفاده از پتانسیواستات سولارترون ۱۲۷۸، انجام گرفت.

با تک‌مرحله‌ای بودن روش ولتامتری چرخه‌ای، مصرف گرافن‌اکسید برای رسوب‌نشانی گرافن‌اکسید و احیا آن، بسیار بالا خواهد بود و در نتیجه، هزینه‌ها، افزایش خواهد یافت. برای رفع این مشکل، ابتدا گرافن‌اکسید، با روش قطره‌چکانی، روی سطح پوشش داده شد؛ سپس، با روش پتانسیل ثابت، گرافن‌اکسید، احیا گردید. برای این منظور، ۲۰ μL سوسپانسیون گرافن‌اکسید، روی فوم اکسید نیکل چکانده و به روش پوشش‌دهی چرخشی<sup>۳</sup>، با سرعت ۳۰۰۰ rpm طی زمان ۳۰۰ s، پوشش‌دهی شد و خشک کردن آن نیز، به مدت یک شبانه‌روز، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، انجام شد. احیا گرافن‌اکسید، در محلول ۱ M KOH، در پتانسیل ۱/۱- نسبت به کالومل اشباع، انجام شد و زمان احیا نیز، ۱۰۰s بود.

مشابه روش پتانسیل ثابت، مقدار مشخصی از گرافن-اکسید، روی سطح فوم اکسید نیکل، پوشش‌دهی شد و احیا گرافن‌اکسید، در دانسیته جریان ۱۰/۰ mA/cm<sup>۲</sup>، صورت گرفت و زمان احیا نیز، ۲۰۰ s بود.

مورفولوژی و ترکیب عناصر پوشش‌ها، به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (CamScan-MV2300) ارزیابی شد. ترکیب فاز نمونه‌ها نیز با XRD (XRD, Philips) مشخص شد. مشخصه‌یابی ساختاری کامپوزیت‌های ساخته شده، به وسیله طیف سنجی رامان (Horiba Jobin Yvon LabRAM) و لنز شیئی ۱۰۰ و لیزر

نازک گرافنی را روی زیرلایه رسانا رسوب‌نشانی کند، هنوز به‌عنوان چالش تلقی می‌شود. تکنیک‌های رسوب‌دهی باید کاملاً با زیرلایه‌های مختلف و پیچیده از جمله پلاستیکی، سازگار باشد و فرآیند نیز در دمای پایین‌تری انجام شود. در سال‌های اخیر، سنتز الکتروشیمیایی گرافن، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در مقایسه با روش‌های شیمیایی، این روش، امتیازهای زیادی از جمله، سادگی، صرفه‌جویی در زمان و سازگاری با محیط‌زیست دارد. روش‌های احیا اکسیدگرافن، روش‌های ولتامتری سیکلی، جریان و پتانسیل ثابت هستند که این روش‌ها، با توجه به احیا اکسید گرافن و درصد حذف گروه‌های عاملی، مورد ارزیابی قرار می‌گیرند. علاوه بر این، بسیاری از آلودگی‌های موجود در روش شیمیایی، از بین می‌رود. حضور گروه‌های عاملی موجود در گرافن‌اکسید، مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، یا اپوکسید، باعث آب‌دوست شدن و سهولت پراکندگی این ترکیب در آب می‌شود. از این رو، الکترولیت‌های آبی زیادی، از قبیل NaCl، Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>، Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>، KCl، KNO<sub>3</sub>، PBS، NaNO<sub>3</sub>، الکتروشیمیایی GO، مورد بررسی قرار گیرند. در مطالعات، حذف این گروه‌های عاملی، به وسیله احیا الکتروشیمیایی جزئی، گزارش شده است و علاوه بر این، بازیابی ساختار sp<sup>2</sup> با ترمیم نواقص sp<sup>3</sup> در GO، هنوز به‌عنوان یک چالش، تلقی می‌شود. بنابراین، در این مطالعه، گرافن‌اکسید، با روش‌های الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای، ولتاژ و جریان ثابت، احیا می‌شود و کاربرد ابرخازنی آن‌ها، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## ۲- مواد و روش‌ها

گرافن‌اکسید مورد استفاده در این مطالعه، به صورت پودری و از محصولات سیگما-آلدریج<sup>۱</sup> با خلوص بالا بود. فوم نیکل مورد استفاده، از محصولات سیگما-آلدریج بود که پیش از پوشش‌دهی، برای تشکیل اکسید نیکل در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس، به کار رفت. گرافن‌اکسید، به وسیله اولتراسونیک، در محلول بافر فسفات<sup>۲</sup> با غلظت ۰/۰۶۷ M، پخش شد و pH نیز، در حد ۹/۱۸، جهت ایجاد گرافن‌اکسید با

<sup>۱</sup> Sigma-Aldrich

<sup>۲</sup> Phosphate Buffer Solution (PBS)

<sup>۳</sup> Spin Coating

که از مشخصه‌های ساختار گرافنی است، به نمایش می‌گذارند. درجه چروکیدگی لایه‌های گرافنی، در حالت جریان ثابت، نسبت به سایر روش‌های الکتروشیمیایی، بیشتر است؛ بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که روش جریان ثابت، روش مناسبی برای احیا گرافن اکسید است. چنین مورفولوژی، دارای مزیت بهبود هدایت الکتریکی و افزایش مساحت سطح بین الکترولیت و مواد الکترودها است. علاوه بر این، فضای بین صفحات گرافن مجاور، موجب انتشار آسان الکترولیت و تماس کامل الکترولیت با گرافن‌ها می‌شود. علاوه بر این، توزیع یکنواخت گرافن روی سطح فوم اکسید نیکل، می‌تواند مساحت بالایی را برای واکنش‌های الکتروشیمیایی ایجاد کند. چنین سازه‌های مزومتخلخلی، به دلیل انتقال جرم زیاد بین الکترولیت و الکترودها، برای واکنش‌های سریع اکسایش-احیا و شارژ و دشارژ لایه دوگانه، مطلوب است. علاوه بر این، این نوع ساختار، می‌تواند سطح تماس الکترودها و الکترولیت را به شدت، افزایش دهد که به این ترتیب، عملکرد الکتروشیمیایی، افزایش می‌یابد [۷].

سطح ویژه BET برای ERGO بدست آمده در روش‌های ولتامتری سیکی، پتانسیل و جریان ثابت، به ترتیب، برابر ۸۹۱، ۹۲۵ و  $1153 \text{ m}^2/\text{g}$  بود. با ارزیابی PSD، مقادیر متوسط قطر تخلخل‌ها، محاسبه شدند. قطر تخلخل‌ها نیز، به ترتیب، برابر  $10/69$ ،  $11/71$  و  $9/36 \text{ nm}$  بود. ساختار بهینه‌شده حاصل از روش جریان ثابت، ساختاری مزو متخلخل بود که علاوه بر بهبود انتقال بار، چگالی توان و انرژی را با فراهم کردن مقاومت کمتر، بهبود می‌داد.

۶۳۲ nm تعیین شد. روش جذب و واجذب نیتروژن (ASAP (2020 Physisorption Analyzer) نیز، به منظور اندازه‌گیری سطح ویژه نمونه‌ها (BET)، به کار گرفته شد.

همه اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، در دمای اتاق و در محلول ۱ M KOH، انجام گرفت. در همه اندازه‌گیری‌ها، الکترودها، پلاتین و الکترودها مرجع نیز، کالومل اشباع بود. آزمون امپدانس، با استفاده از پتانسیواستات سولارترون ۱۲۷۸، در گستره فرکانسی ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz، با دامنه انحراف ۵ mV، صورت گرفت. همچنین، ظرفیت خازنی برحسب F/g، از منحنی گالوانواستاتیک شارژ-دشارژ، حاصل شد که در معادله (۱) نشان داده شده است.

$$C = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad (1)$$

در این معادله، I، جریان دشارژ،  $\Delta t$ ، زمان لازم برای یک دشارژ کامل، m، کل جرم مواد الکترودها و  $\Delta V$ ، تغییر پتانسیل بعد از یک دشارژ کامل است.

به منظور محاسبه ظرفیت خازنی، اندازه‌گیری CV، طبق معادله (۲)، انجام شد.

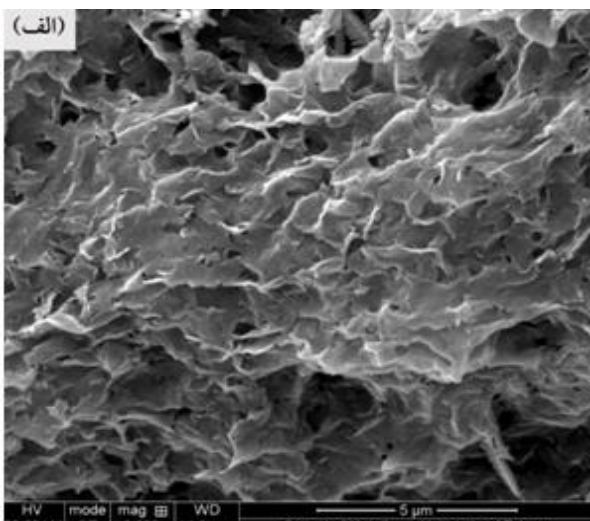
$$C = \frac{\int I dV}{v m \Delta V} \quad (2)$$

در این معادله، I، جریان ولتامتری، m، کل جرم پوشش، v، سرعت روبش پتانسیل و  $\Delta V$ ، اختلاف ولتاژ پایانی و اولیه در یک روبش است.

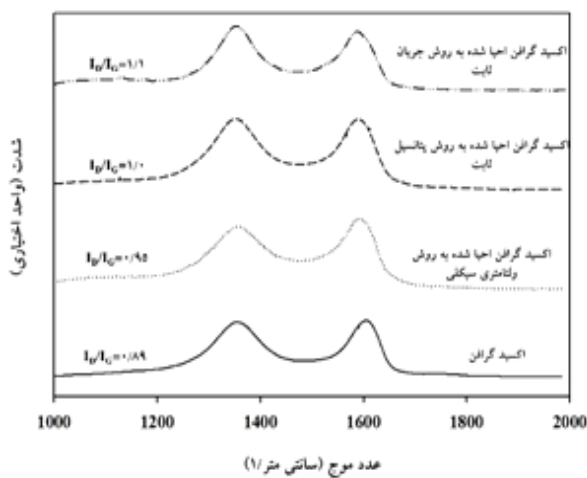
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی فوم‌های ERGO/NiO با SEM

شکل ۱ الف-ج، مورفولوژی سطح لایه نازک گرافن آماده‌شده در چگالی جریان ثابت را نشان می‌دهد. کامپوزیت حاصل، با تلفیق روش قطره‌چکانی گرافن اکسید و احیا آن توسط روش کروماتوآمپرومتری، ایجاد شد. طبق شکل ۱ الف-ج، فوم اکسید نیکل، با صفحه‌های گرافنی، پوشیده شده است. همانطور که مشاهده شد، چروک‌های صفحه‌های گرافنی، تداعی کننده مورفولوژی ناهموار روی سطح است. همه لایه‌های گرافنی سنتز شده با روش‌های ارائه شده، ساختار چروکیده را



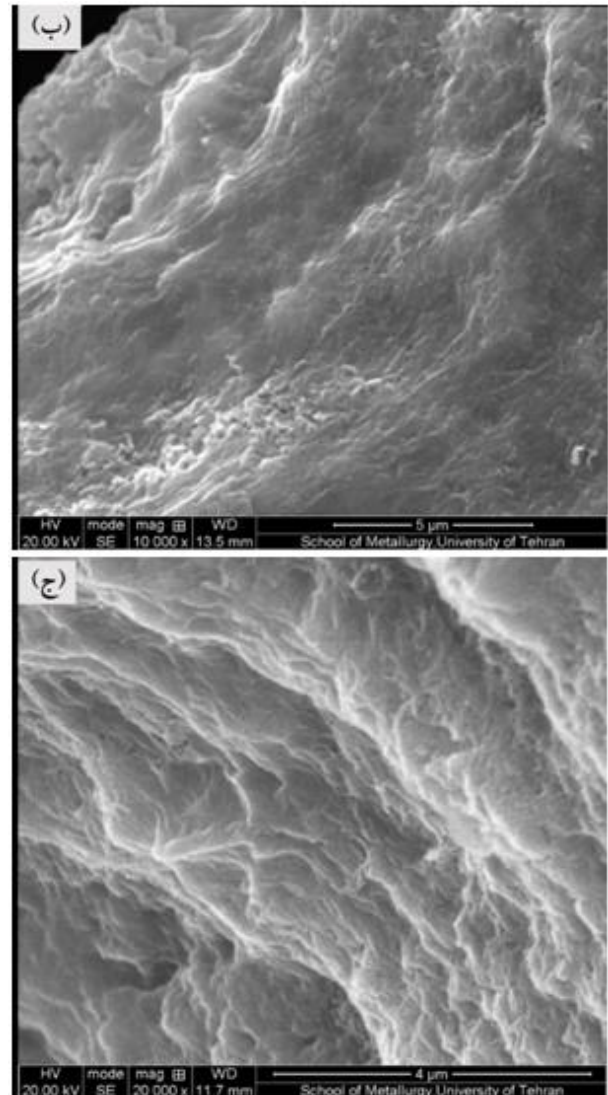
کرونوپتانسیومتری، به ترتیب، برابر ۰/۸۹، ۰/۹۵، ۱/۰ و ۱/۱ است. مطابق شکل، فرآیند احیا الکتروشیمیایی به روش کرونوپتانسیومتری، عمده گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار را که در فضای بین لایه‌های گرافیتی قرار گرفته‌اند، حذف کرده است. این امر، به تشکیل خوشه‌های شبکه کربنی  $sp^2$  کوچک‌تر در اثر احیا الکتروشیمیایی، نسبت داده می‌شود. به نظر می‌آید که روش کرونوپتانسیومتری، نسبت به روش‌های دیگر ارائه شده، نیروی محرکه بالاتری برای احیا گروه‌های عاملی، به خود اختصاص می‌دهد.



شکل ۲. طیف رامان گرافن اکسید و گرافن اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی

### ۳-۳- مشخصه‌یابی فوم‌های ERGO/NiO با XRD

شکل ۳، الگوهای XRD گرافن اکسید و گرافن اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی، در سرعت‌های روبش متفاوت است. پودر گرافن اکسید، فاصله بین‌لایه‌ای گسترده‌ای داشته که مشخصه پیک (۰۰۱) در زاویه  $11/9^\circ$  درجه است. فاصله بین لایه‌های گرافن اکسید، برابر  $7/43 \text{ \AA}$  بود که این فاصله زیاد، به حضور مولکول‌های آب و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در گرافن اکسید آب‌دوست، نسبت داده می‌شود. در مقایسه با گرافن اکسید، نمونه‌های گرافن اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی، پیک وسیعی از خود نشان می‌دهند. پیک اصلی گرافن اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی که (۰۰۲) است، در روش‌های ولتامتری چرخه‌ای، کرونوآمپرومتری و کرونوپتانسیومتری، به ترتیب، در زوایای



شکل ۱. تصاویر SEM کامپوزیت ERGO رسوب‌نشانی شده روی فوم نیکل با فرآیند (الف) ولتامتری چرخه‌ای، (ب) پتانسیل ثابت و (ج) جریان ثابت

### ۳-۲- مشخصه‌یابی فوم‌های ERGO/NiO با طیف سنجی رامان

شکل ۲، طیف رامان گرافن اکسید و گرافن اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد. پیک در گستره  $1327 \text{ cm}^{-1}$ ، نواقص و نامنظمی‌های لایه‌های گرافیتی را نشان می‌دهد (باند D)؛ در حالی که پیک در گستره  $1587 \text{ cm}^{-1}$  که مرتبط با حالت  $E_{2g}$  گرافیت است (باند G)، مرتبط با ارتعاش اتم‌های کربن اتصال‌یافته  $sp^2$  در شبکه دوبعدی هگزاگونال است. همچنین، دانسیته نواقص نیز، با متغیر  $I_D/I_G$  مشخص می‌شود. این متغیر، برای گرافن اکسید و گرافن اکسید احیا شده با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای، کرونوآمپرومتری و

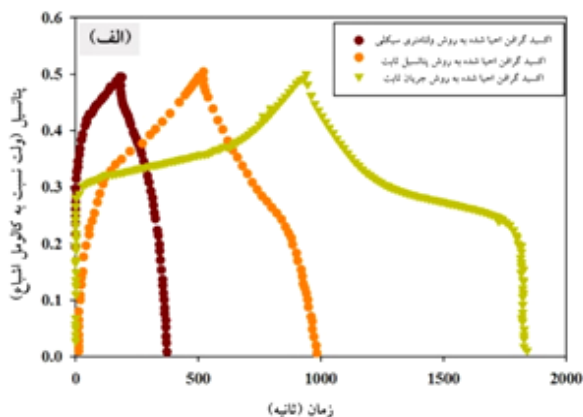
متخلخلی که در فوم‌های اکسید نیکل رسوب‌نشانی شده‌اند، در واکنش‌های اکسایش-احیا، مشارکت می‌کنند.

مطابق منحنی CV برای روش کروئوپتانسیومتری (شکل ۴ ب)، واکنش‌های معمول اکسایش-کاهش NiO، در گستره ۰/۱- تا ۰/۵ V، در محلول ۱ M KOH، به وسیله واکنش زیر ارایه شد [۸]:

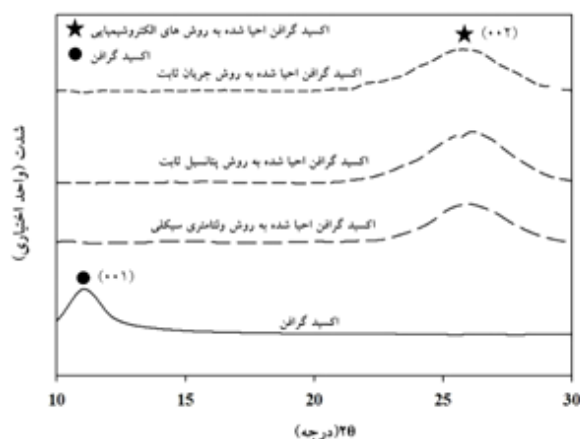


این منحنی، در سرعت روبش پتانسیل ۱ تا ۱۰۰ mV/s، نشان داده شده است. مطابق شکل ۴، همه منحنی‌های CV، رفتار شبه‌خازنی ارائه می‌دهند [۹]. پیک آندی، به اکسیداسیون NiO به NiOOH مرتبط است؛ در حالی که پیک کاتدی، مرتبط با واکنش عکس (۳) است.

ظرفیت خازنی، برای گرافن‌اکسید احیا شده با روش کروئوپتانسیومتری، در سرعت روبش‌های ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ mV/s، به ترتیب، برابر ۱۹۳۵، ۱۸۰۳، ۱۳۵۷، ۱۱۸۴، ۱۰۲۷، ۹۰۳ و ۷۸۱ F/g است (شکل ۴ ج). دانسیته جریان بالای مشاهده شده، به واسطه حضور لایه گرافن‌اکسید احیا شده روی فوم اکسید نیکل است که مکان‌های فعال متعددی را برای واکنش‌های اکسایش-احیا، فراهم می‌کند. علاوه بر این، بهبود سینتیک واکنش و فعالیت کروئوپتانسیومی NiO، در حضور گرافن، ایجاد می‌شود. در نهایت، مطابق با شکل ۴ د، بین جریان پیک کاتدی و ریشه سرعت روبش، از ۱ تا ۱۰۰ mV/s، رابطه خطی وجود دارد که می‌توان نتیجه گرفت واکنش‌های اکسایش-احیا در الکترولیت پتاسیم‌هیدروکسید، به وسیله فرآیند نفوذ، کنترل می‌شوند.



۲۴/۸، ۲۵/۵، و ۲۵/۹ درجه دیده شد. فاصله بین صفحه‌های آن‌ها، به ترتیب، ۳/۵۹، ۳/۴۹ Å و ۳/۴۴ Å بود که فاصله آن، بزرگتر از فاصله بین صفحه‌های گرافیت با اندازه ۳/۳۵ Å است. این نتایج، نشان می‌دهد که در روش کروئوپتانسیومتری، نسبت به روش‌های دیگر ارائه شده، گروه‌های عاملی اکسیژن و هیدروژن موجود در صفحه‌های گرافن‌اکسید، با موفقیت، حذف شده‌اند.

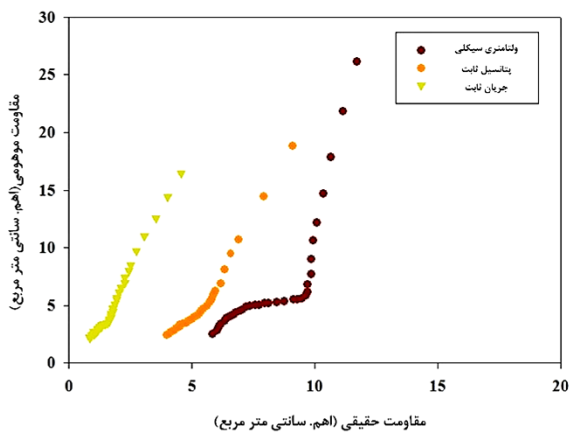


شکل ۳. الگوی XRD گرافن‌اکسید و گرافن‌اکسید احیا شده به روش‌های کروئوپتانسیومی

### ۳-۴- مشخصه‌یابی کروئوپتانسیومی فوم‌های ERGO/NiO

به منظور ارزیابی ظرفیت خازنی الکترود بهینه شده، اندازه‌گیری‌های گالوانواستاتیک شارژ و دشارژ، در دانسیته جریان‌های مختلف، انجام گرفت (شکل ۴ الف). به منظور مقایسه عملکرد ابرخازنی، منحنی شارژ و دشارژ الکترودهای اکسیدگرافن احیا شده به روش‌های کروئوپتانسیومی، روی فوم اکسید نیکل، در گستره ۰/۵-۰ V، در دانسیته جریان ۱ A/g، ترسیم شد. شکل مقارن همه منحنی‌ها، برای تمام فرآیندهای شارژ و دشارژ، فرآیندهای فارادیک و مشخصه‌های شبه‌خازنی را نشان می‌دهد. الکترود حاصل شده با روش کروئوپتانسیومتری، ظرفیت خازنی در حدود ۱۹۹۵ F/g، نشان می‌دهد که بالاتر از الکترود حاصل شده با روش کروئوپتانسیومتری (۱۲۵۹ F/g) و الکترود حاصل شده با روش ولتامتری چرخه‌ای (۱۳۸۰ F/g) است. ظرفیت بالای الکترود حاصل شده با روش کروئوپتانسیومتری، در نتیجه ساختار بسیار منظم آن است. به طوری که نانوصفحه‌های ERGO

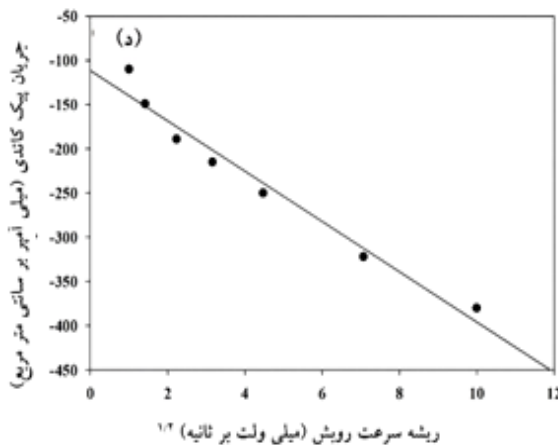
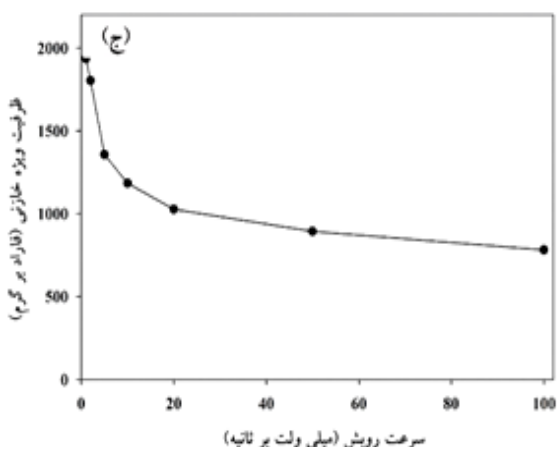
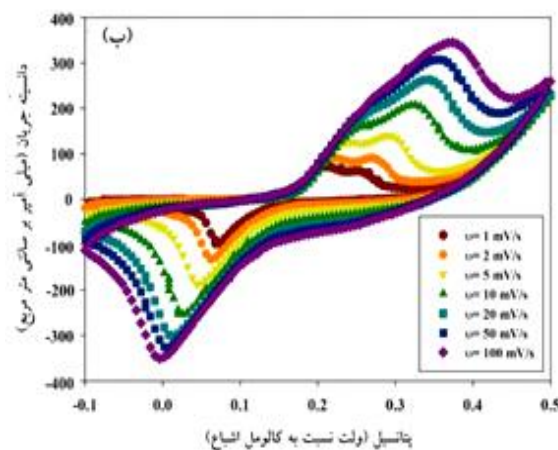
مقایسه امپدانس سه روش ذکر شده، در شکل 5، آورده شده است که نشان دهنده پایین تر بودن مقاومت انتقال بار و پوشش در روش جریان ثابت است و علت آن هم، حذف بیشتر گروه‌های عاملی است.



شکل 5. منحنی نایکوئیست سه روش ولتاژتری سیکلی، پتانسیل ثابت و جریان ثابت در احیا اکسیدگرافن

#### 4- نتیجه گیری

فرآیند دو مرحله‌ای (قطره‌چکانی و احیا گرافن اکسید با روش الکتروشیمیایی)، برای رشد گرافن اکسید احیا شده به کمک روش الکتروشیمیایی، روی فوم اکسید نیکل، اجرا شد. روش به کار برده شده، ساده و ارزان قیمت بود و سازگاری خوبی نیز با محیط زیست داشت. جوانه‌زنی و رشد گرافن، بستگی به روش به کار رفته برای احیا گرافن اکسید داشت. عمده تغییرات صورت گرفته، در مورفولوژی و درجه چروکیدگی صفحه‌های گرافنی بود. با در نظر گرفتن نتایج SEM، EIS، BET و روش‌های ارزیابی خازنی، از سه روش الکتروشیمیایی معرفی شده، روش کروپتانسیومتری، برای احیا گرافن اکسید، انتخاب شد که به دلیل تأمین سرعت کافی جهت احیا و جداسازی گروه‌های عاملی، به عنوان معیار احیا الکتروشیمیایی، انتخاب گردید. نتایج نشان داد که بهترین روش احیا گرافن اکسید به روش الکتروشیمیایی که در آن، میزان گروه‌های عاملی بیشتری حذف شده و بالاترین میزان  $I_d/I_g$  را دارا است، روش جریان ثابت است. همچنین، با استفاده از تصاویر SEM، مشخص شد که بیشترین میزان چروکیدگی، متعلق به روش جریان ثابت است؛ این میزان، نشان‌دهنده درصد بالایی از نواقص در شبکه بود که به وسیله آزمون رامان،



شکل 4. الف) مقایسه منحنی گالوانوستاتیک شارژ و دشارژ برای گرافن اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی روی فوم اکسید نیکل در دانشیه جریان  $1 \text{ A/g}$ ، ب) منحنی CV برای گرافن اکسید احیا شده به روش جریان ثابت روی فوم اکسید نیکل در سرعت رویش‌های متفاوت، ج) متوسط ظرفیت خازنی برای گرافن اکسید احیا شده به روش جریان ثابت روی فوم اکسید نیکل در سرعت رویش‌های متفاوت و د) ارتباط جریان پیک کاتدی و ریشه سرعت رویش الکتروکود برای گرافن احیا شده به روش جریان ثابت بر فوم اکسید نیکل

2. Frackowiak, E., Beguin, F., "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", *Carbon*, Vol. 9, No. 6, (2001), 937-950. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4)
3. Davies, A., Yu, A., "Material advancements in supercapacitors: From activated carbon to carbon nanotube and graphene", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 89, No. 6, (2011), 1342-1357. <https://doi.org/10.1002/cjce.20586>
4. Edwards, R. S., Coleman, K. S., "Graphene synthesis: Relationship to applications", *Nanoscale*, Vol. 5, No. 1, (2013), 38-51. <https://doi.org/10.1039/C2NR32629A>
5. Hummers Jr, W. S., Offeman, R. E., "Preparation of graphitic oxide", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 80, No. 6, (1958), 1339-1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
6. Eda, G., Fanchini, G., Chhowalla, M., "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material", *Nature Nanotechnology*, Vol. 3, No. 5, (2008), 270-274. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.83>
7. Kundu, M., Liu, L., "Direct growth of mesoporous MnO<sub>2</sub> nanosheet arrays on nickel foam current collectors for high-performance pseudocapacitors", *Journal of Power Sources*, Vol. 243, (2013), 676-681. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.059>
8. Min, S., Zhao, C., Chen, G., Qian, X., "One-pot hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/Ni(OH)<sub>2</sub> films on nickel foam for high performance supercapacitor", *Electrochimica Acta*, Vol. 115, (2014), 155-164. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.140>
9. Wang, H., Casalongue, S. H., Liang, Y., Dai, H., "Ni (OH)<sub>2</sub> nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 21, (2010), 7472-7477. <https://doi.org/10.1021/ja102267j>

تأیید شد. ساختار و مشخصه‌یابی عملکرد الکتروشیمیایی مطلوب این الکتروود، به ساختار متخلخل مناسب الکتروود، نسبت داده شد که با سطح ویژه بالا، مسیر نفوذ یون، کوتاه شده و مسیر انتقال مناسب برای یون‌ها، فراهم می‌شود. این روش، ساده، قابل اجرا در مقیاس بزرگ، کم‌هزینه و سازگار با محیط زیست است که در نهایت، گزینه بسیار مناسبی برای ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی خواهد بود.

## ۵- سپاسگزاری

از ستاد فناوری نانو و آزمایشگاه خوردگی و پوشش دانشگاه تهران، به سبب حمایت و همیاری در انجام این پژوهش، قدردانی می‌شود.

## مراجع

1. Inagaki, M., Konno, H., Tanaike, O., "Carbon materials for electrochemical capacitors", *Journal of Power Sources*, Vol. 195, No. 24, (2010), 7880-7903. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.036>