



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، 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

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.185410.1031>

URL: http://www.jamt.ir/article_117878.html

JAMT: Vol. 9, No. 2, (Summer 2020), 35-42

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: 2020-10-13

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

*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

Please cite this article as: Mirzaee, M., Dehghanian, Ch., "Effect of different types of electrochemical methods on the super capacitor properties of thin graphene oxide reduced by electrochemical method", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 2, (2020), 35-42. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.185410.1031>).



Keywords:
Modes of Electrodeposition,
Surface Morphology,
Super Capacitor,
Electrochemical Characterization

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.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.185410.1031>

URL: http://www.jamt.ir/article_117878.html

۱- مقدمه

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 F/g تا 80 F/g تغییر می‌کند. نانولوله‌های کربنی، به هنگام رسوب‌دهی روی سطح الکترو، 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، 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 الکترو 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 منحصربه‌فرد است که به عنوان الکترو، پیشنهاد شده است. گرافن، خواص منحصربه‌فردی، از قبیل رسانایی الکتریکی بالا (200 S/m)، مساحت سطح بالا ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$) و پایداری شیمیایی دارد [۳]. ابرخازن‌های پایه گرافنی چندلایه، در الکترولیت آبی اسیدسولفوریک، دارای ظرفیت 205 F/g ، ولتاژ کاری 1 V ، دانسیته انرژی $28/5 \text{ Wh/kg}$ و دانسیته توان 10 Kw/kg هستند. در مطالعه‌ای دیگر، گرافن، در الکترولیت مایع‌های یونی، ولتاژ کاری 4 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

امروزه، پژوهش در خصوص الکترودهای 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 F/g تا 130 F/g با تعداد سیکل کاری بسیار بالا (بیشتر از 100000 سیکل) است. این ابرخازن‌ها، در الکترولیت‌های 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 الکترودهای کربنی را به واسطه افزایش ظرفیت و دانسیته انرژی، با ایجاد تخلخل در کربن‌های فعال، افزایش دهند که برای این منظور، از یک قالب^۱، استفاده می‌شود. روش دیگر، تولید کربن، از کاربرد فلزات انتقالی است؛ برای مثال، TiC مشتق شده از کربن، دانسیته انرژی در حدود 10 Wh/l با ولتاژی در گستره $2/7$ ولت و ظرفیت 120 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 الکترولیت، 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 الکترو-الکترولیت، ذخیره می‌کنند که به‌طور مستقیم، با مساحت سطح، رابطه دارد. الکترودهای ساخته‌شده از نانوساختارهای لوله‌ای، ولتاژتری

¹ Template

می‌شود. بنابراین، در این مطالعه، گرافن اکسید، با روش‌های الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای، ولتاژ و جریان ثابت، احیا می‌شود و کاربرد ابرخازنی آن‌ها، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- مواد و روش‌ها

گرافن اکسید مورد استفاده در این مطالعه، به صورت پودری و از محصولات سیگما-آلدریچ^۳ با خلوص بالا بود. فوم نیکل مورد استفاده، از محصولات سیگما-آلدریچ بود که پیش از پوشش‌دهی، برای تشکیل اکسید نیکل در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس، به کار رفت. گرافن اکسید، به وسیله اولتراسونیک، در محلول بافر فسفات^۴ با غلظت ۰/۰۶۷ M، پخش شد و pH نیز، در حد ۹/۱۸، جهت ایجاد گرافن اکسید با غلظت ۱ mg/ml، تنظیم شد. جهت احیا الکتروشیمیایی گرافن-اکسید، از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای، کروئوپرومتری و کروئوپتانسیومتری، استفاده شد. در سه روش ارائه شده، پژوهش‌های بسیار محدودی در لایه نشانی گرافن اکسید 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 گرافن اکسید، با استفاده از پتانسیواستات سولارترون ۱۲۷۸، انجام گرفت.

با تک‌مرحله‌ای بودن روش ولتامتری چرخه‌ای، مصرف گرافن اکسید برای رسوب‌نشانی گرافن اکسید و احیا آن، بسیار بالا خواهد بود و در نتیجه، هزینه‌ها، افزایش خواهد یافت. برای رفع این مشکل، ابتدا گرافن اکسید، با روش قطره‌چکانی، روی سطح پوشش داده شد؛ سپس، با روش پتانسیل ثابت، گرافن اکسید، احیا گردید. برای این منظور، ۲۰ μL سوسپانسیون گرافن اکسید، روی فوم اکسید نیکل چکانده و به روش پوشش‌دهی چرخشی^۵، با سرعت ۳۰۰۰ rpm طی زمان ۳۰۰ s، پوشش‌دهی شد و خشک کردن آن نیز، به مدت یک

متفاوتی را برای آماده‌سازی گرافن مطرح ساختند. شاید مهم‌ترین روش سنتز گزارش‌شده، روش هامر^۱ باشد. هامر و آفمن^۲، گرافیت را با مخلوط اسیدسولفوریک غلیظ، نترات سدیم و پرمنگنات پتاسیم، به اکسیدگرافیت تبدیل کردند [۵]. با این روش، می‌توان مقدار قابل‌توجهی 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، NaBH_4 ، هیدرازین آبدار، بخار هیدرازین یا هیدرازین به همراه 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 نازک گرافنی را روی زیرلایه رسانا رسوب‌نشانی کند، هنوز به‌عنوان چالش تلقی می‌شود. تکنیک‌های رسوب‌دهی باید کاملاً با زیرلایه‌های مختلف و پیچیده از جمله پلیاستیکی، 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 گرافن اکسید، مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، یا اپوکسید، باعث آب‌دوست شدن و سهولت پراکندگی این ترکیب در آب می‌شود. از این‌رو، الکترولیت‌های آبی زیادی، از قبیل Na_2SO_4 ، Na_3PO_4 ، NaCl ، KNO_3 ، KCl ، NaNO_3 ، PBS ، می‌توانند به‌عنوان محیط احیا 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^2 با ترمیم نواقص sp^3 در GO، هنوز به‌عنوان یک چالش، تلقی

³ Sigma-Aldrich

⁴ Phosphate Buffer Solution (PBS)

⁵ Spin Coating

¹ Hummer's Method

² Offman

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 گرافن‌اکسید و احیا آن توسط روش کروئوآمپرومتری، ایجاد شد. طبق شکل ۱ الف-ج، فوم اکسید نیکل، با صفحه‌های گرافنی، پوشیده شده است. همانطور که مشاهده شد، چروک‌های صفحه گرافنی، تداعی کننده مورفولوژی ناهموار روی سطح است. همه لایه‌های گرافنی سنتز شده با روش‌های ارائه شده، ساختار چروکیده را 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 گرافن‌اکسید 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 فوم‌اکسید 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 الکترود 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 سیکلی، 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.

شبانروز، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، انجام شد. احیا گرافن‌اکسید، در محلول ۱ M KOH، در پتانسیل ۱/۱ V- نسبت به کالومل اشباع، انجام شد و زمان احیا نیز، ۱۰۰ s بود. مشابه روش پتانسیل ثابت، مقدار مشخصی از گرافن-اکسید، روی سطح فوم اکسید نیکل، پوشش‌دهی شد و احیا گرافن‌اکسید، در دانسیته جریان $10/0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ، 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) کامپوزیت‌های ساخته شده، به وسیله طیف سنجی رامان (PC-APD, Cu K α) مشخص شد. مشخصه‌یابی ساختاری کامپوزیت‌های ساخته شده، به وسیله طیف سنجی رامان (Horiba Jobin Yvon LabRAM) و لنز شینی ۱۰۰ و لیزر 633 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، الکترود آند، پلاتین و الکترود 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.

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

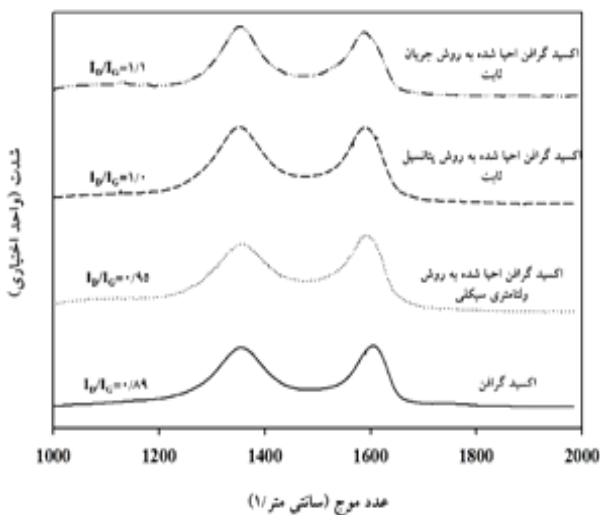
در این معادله، I، جریان دشارژ، Δt ، زمان لازم برای یک دشارژ کامل، m، کل جرم مواد الکترود و ΔV ، تغییر پتانسیل بعد از یک دشارژ کامل است.

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

$$C = \frac{\int IdV}{vm \Delta V} \quad (2)$$

در این معادله، I، جریان ولتامتری، m، کل جرم پوشش، U، سرعت روبش پتانسیل و ΔV ، اختلاف ولتاژ پایانی و اولیه در یک روبش است.

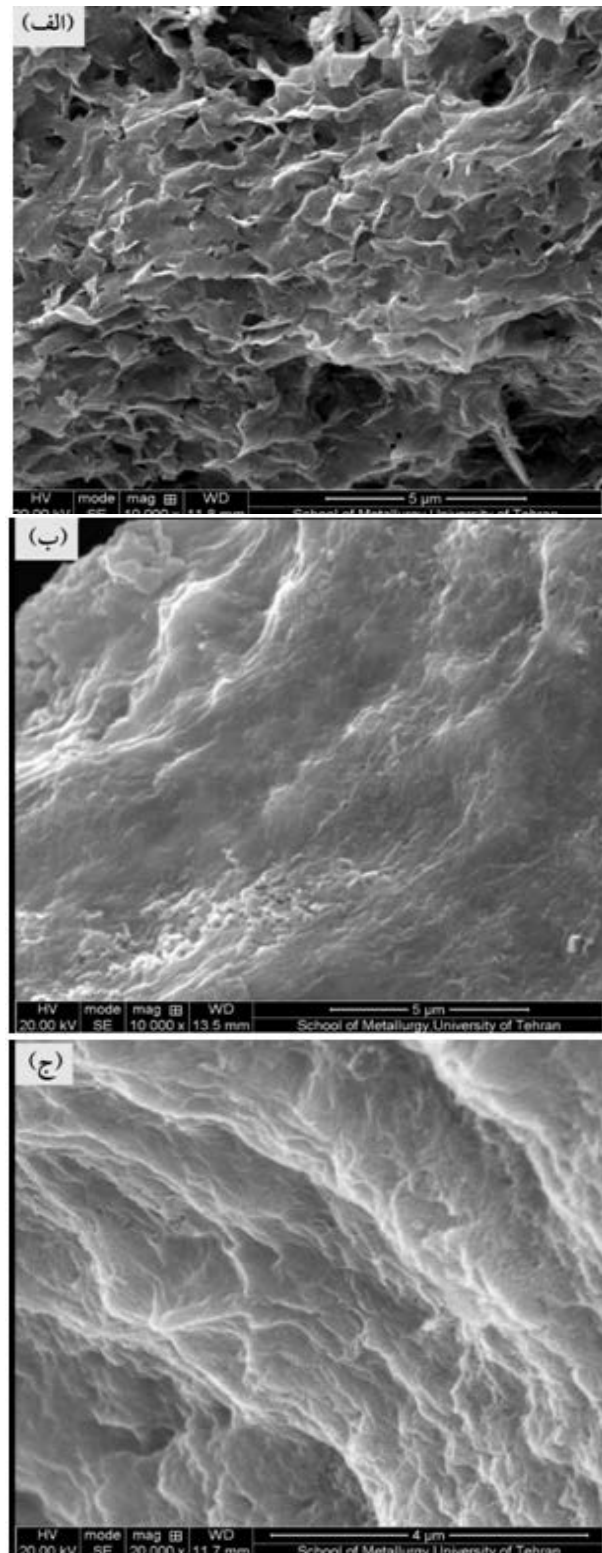
شده به روش‌های الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد. پیک در گستره 1327 cm^{-1} ، نواقص و نامنظمی‌های لایه‌های گرافیتی را نشان می‌دهد (باند D)؛ در حالی که پیک در گستره 1587 cm^{-1} که مرتبط با حالت E_{2g} گرافیت است (باند G)، مرتبط با ارتعاش اتم‌های کربن اتصال‌یافته sp^2 در شبکه دوبرعده‌ای هگزاگونال است. همچنین، دانسیته نواقص نیز، با متغیر I_D/I_G مشخص می‌شود. این متغیر، برای گرافن‌اکسید و گرافن‌اکسید احیا شده با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای، کروئوآمپرومتری و کروئوپتانسیومتری، به ترتیب، برابر 0.89 ، 0.95 ، 1.0 و 1.1 است. مطابق شکل، فرآیند احیا الکتروشیمیایی به روش کروئوپتانسیومتری، 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 کروئوپتانسیومتری، نسبت به روش‌های دیگر ارائه شده، نیروی محرکه بالاتری برای احیا گروه‌های عاملی، به خود اختصاص می‌دهد.



شکل ۲. طیف رامان گرافن‌اکسید و گرافن‌اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی

۳-۳- مشخصه‌یابی فوم‌های ERGO/NiO با XRD

شکل ۳، الگوهای XRD گرافن‌اکسید و گرافن‌اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی، در سرعت‌های روبش متفاوت است. پودر گرافن‌اکسید، فاصله بین‌لایه‌ای گسترده‌ای داشته که مشخصه پیک (۰۰۱) در زاویه 11.9° درجه است.



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 گرافن‌اکسید و گرافن‌اکسید احیا

ترسیم شد. شکل متقارن همه منحنی‌ها، برای تمام فرآیندهای شارژ و دشارژ، فرآیندهای فارادیک و مشخصه‌های شبه خازنی را نشان می‌دهد. الکتروود حاصل شده با روش کرونیپتانسیومتری، ظرفیت خازنی در حدود ۱۹۹۵ F/g، نشان می‌دهد که بالاتر از الکتروود حاصل شده با روش کرونیپرومتری (۱۲۵۹ F/g) و الکتروود حاصل شده با روش ولتامتری چرخه‌ای (۱۳۸۰ F/g) است. ظرفیت بالای الکتروود حاصل شده با روش کرونیپتانسیومتری، در نتیجه ساختار بسیار منظم آن است. به طوری که نانوصفحه‌های ERGO متخلخلی که در فوم‌های اکسید نیکل رسوب‌نشانی شده‌اند، در واکنش‌های اکسایش-احیا، مشارکت می‌کنند.

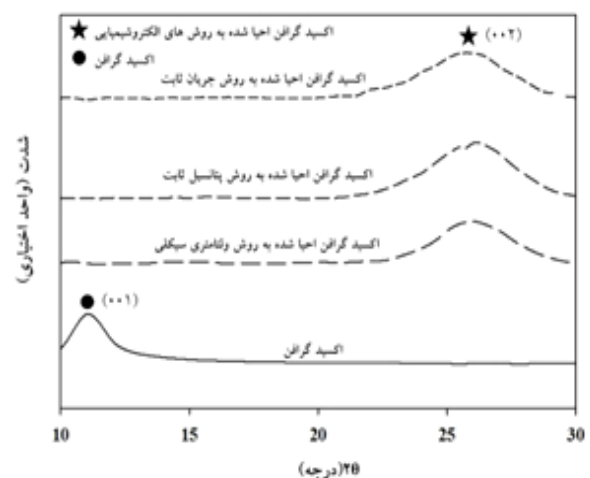
مطابق منحنی CV برای روش کرونیپتانسیومتری (شکل ۴ ب)، واکنش‌های معمول اکسایش-کاهش NiO، در گستره ۰/۱- تا ۰/۵ V، در محلول ۱ M KOH، به وسیله واکنش زیر ارایه شد [۸]:



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 کرونیپتانسیومتری، 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 الکتروشیمیایی 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 الکتروولیت پتاسیم‌هیدروکسید، به وسیله فرآیند نفوذ، کنترل می‌شوند.

فاصله بین لایه‌های گرافن‌اکسید، برابر $7/43 \text{ \AA}$ بود که این فاصله زیاد، به حضور مولکول‌های آب و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در گرافن‌اکسید آب‌دوست، نسبت داده می‌شود. در مقایسه با گرافن‌اکسید، نمونه‌های گرافن‌اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی، پیک وسیعی از خود نشان می‌دهند. پیک اصلی گرافن‌اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی که (۰۰۲) است، در روش‌های ولتامتری چرخه‌ای، کرونیپرومتری و کرونیپتانسیومتری، به ترتیب، در زوایای ۲۴/۸، ۲۵/۵ و ۲۵/۹ درجه دیده شد. فاصله بین صفحه‌های آن‌ها، به ترتیب، ۳/۵۹، ۳/۴۹ و ۳/۴۴ \AA بود که فاصله آن، بزرگتر از فاصله بین صفحه‌های گرافیت با اندازه $3/35 \text{ \AA}$ است. این نتایج، نشان می‌دهد که در روش کرونیپتانسیومتری، نسبت به روش‌های دیگر ارائه شده، گروه‌های عاملی اکسیژن و هیدروژن موجود در صفحه‌های گرافن‌اکسید، با موفقیت، حذف شده‌اند.

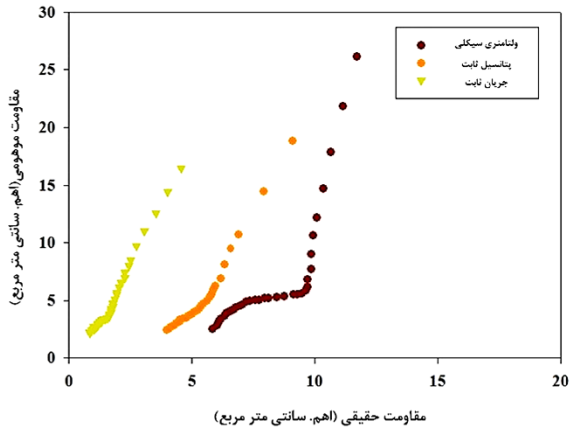


شکل ۳. الگوی XRD گرافن‌اکسید و گرافن‌اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی

۳-۴- مشخصه‌یابی الکتروشیمیایی فوم‌های ERGO/NiO

به منظور ارزیابی ظرفیت خازنی الکتروود بهینه شده، اندازه‌گیری‌های گالوانوستاتیک شارژ و دشارژ، در دانسیته جریان‌های مختلف، انجام گرفت (شکل ۴ الف). به منظور مقایسه عملکرد ابرخازنی، منحنی شارژ و دشارژ الکتروودهای اکسیدگرافن احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی، روی فوم اکسید نیکل، در گستره ۰/۵- تا ۰ V، در دانسیته جریان ۱ A/g،

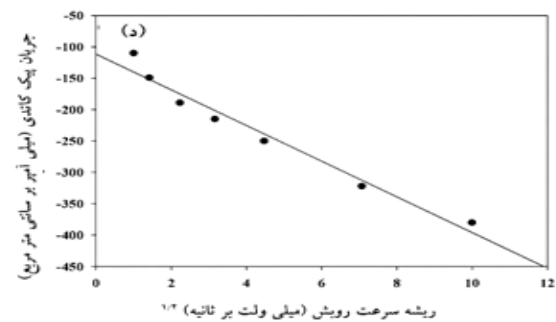
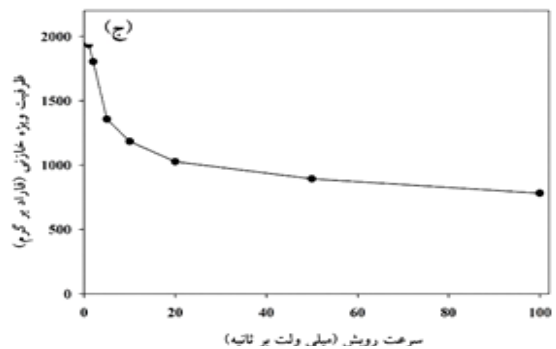
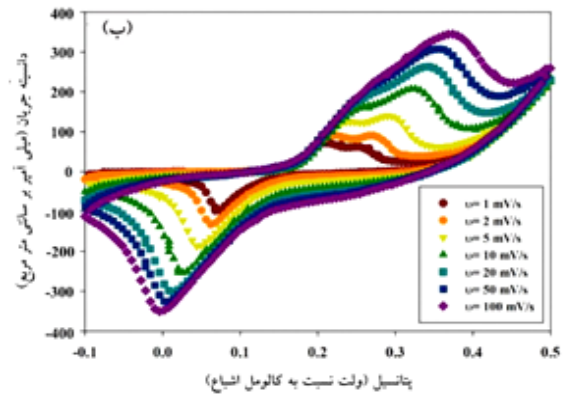
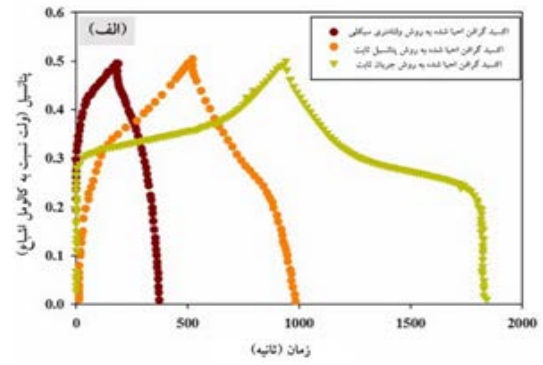
مقایسه امپدانس سه روش ذکر شده، در شکل ۵، آورده شده است که نشان‌دهنده پایین‌تر بودن مقاومت انتقال بار و پوشش در روش جریان ثابت است و علت آن هم، حذف بیشتر گروه‌های عاملی است.



شکل ۵. منحنی نایکوئیست سه روش ولتامتری سیکلی، پتانسیل ثابت و جریان ثابت در احیا اکسیدگرافن

۴- نتیجه‌گیری

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 به‌کار برده شده، ساده و ارزان قیمت بود و سازگاری خوبی نیز با محیط زیست داشت. جوانه‌زنی و رشد گرافن، بستگی به روش به‌کار رفته برای احیا گرافن اکسید داشت. عمده تغییرات صورت‌گرفته، 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 کروئوپتانسیومتری، برای احیا گرافن اکسید، انتخاب شد که به دلیل تأمین سرعت کافی جهت احیا و جداسازی گروه‌های عاملی، به‌عنوان 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_p/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 ۴. الف) مقایسه منحنی گالوانوستاتیک شارژ و دشارژ برای گرافن اکسید احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی روی فوم اکسید نیکل در دانشیه جریان 1 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 الکتروود 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 MnO₂ 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)₂ 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)₂ 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>