

سنتر و رسوب همزمان نانوپوشش گرافن دوپ شده با نیتروژن به روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

آسیه حبیبی^{۱*}، سید محمد موسوی خوئی^۲

^۱ استادیار، گروه مکانیک و پلیمر، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد

^۲ دانشیار، گروه مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

* habibi.a@lu.ac.ir

چکیده:

ایجاد پوشش گرافن دوپ شده با نیتروژن معمولاً در دو یا سه مرحله زمانبر سنتر گرافن، دوپ نیتروژن و رسوب آن بر زیرلایه انجام می‌شود. در این پژوهش، با استفاده از فرایند پلاسمای الکترولیتی کاتدی، در یک مرحله، نانورق‌های گرافن توربوسترانیک کم لایه دوپ شده با نیتروژن، سنتر شده و بر سطح زیرلایه نیکل رسوب داده شد. افزودن اوره به عنوان پیش‌ماده نیتروژنی به الکترولیت حاوی اتانول منجر به دوپ نیتروژن در ساختار گرافیتی همزمان با تشکیل آن در فرایند پلاسمای الکترولیتی می‌شود. این فرایند در اتمسفر محیط، تحت ولتاژ ۸۰۰ ولت و در زمان بسیار کوتاه یک دقیقه انجام شد. طیف سنجی انتشار نوری تخلیه جرقه حضور نیتروژن در پوشش را نشان داد. همچنین بررسی شدت و موقعیت باند ۲D در طیف رامان حضور نانورق‌های چندلایه گرافیتی را تایید کرد. افزایش 9 cm^{-1} در مکان باند G در طیف رامان با افزودن اوره به الکترولیت، غلظت بیش از ۱/۴ درصدی نیتروژن در پوشش را تایید کرد. بنابراین روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی می‌تواند فرایند یک مرحله‌ای و ساده برای ایجاد پوشش نانورق‌های کم لایه گرافن دوپ شده با نیتروژن باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۵ مرداد ۱۴۰۱

پذیرش: ۳ بهمن ۱۴۰۱

صفحه ۸۷ تا صفحه ۹۶

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

نانورق‌های گرافن، پلاسمای

الکترولیتی کاتدی، دوپ نیتروژن.

20.1001.1.23222352.1401.11.0.22.2

:DOR

۱- مقدمه

در بسیاری از کاربردهای الکترونیکی با مشکل مواجه است.

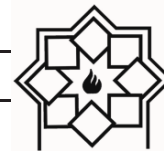
بنابراین باز کردن گاف نوار^۱ با اندازه مناسب، یک چالش بزرگ

برای ابزارهای الکترونی بر پایه گرافن است [۱]. یکی

با وجود خواص مطلوب الکترونیکی مانند تحرک الکترونی بالا

در گرافن، به علت نداشتن گاف نیمه‌هادی، استفاده از این ماده

^۱ Band Gap



از ساده‌ترین فرایندها برای کنترل خواص نیمه‌هادی گرافن، دوپ جانشینی اتم‌هایی مانند نیتروژن در ساختار کربنی است. زمانی که این اتم‌ها جایگزین اتم‌های کربن در شبکه گرافن می‌شوند و با اتم‌های کربن همسایه پیوند کوالانسی تشکیل می‌دهند، ساختار شبکه‌ای گرافن تغییر می‌کند و بنابراین منجر به اصلاح ساختار الکترونیکی گرافن می‌شود [۲]. به علاوه گرافن دوپ شده، کاربردهای بسیار گسترده‌تری دارد، مانند بهبود در قابلیت جذب گازها برای کاربرد در بیوحسگرها، بهبود در انتشار میدان و یا کاربرد به عنوان ابررسانا و فرومغناطیس که به عناصر دوپ شده و حالت پیوند آن‌ها بستگی دارد [۳، ۴]. ابزارهای بر پایه گرافن مانند ترانزیستورها، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی، ابرخازن‌ها و ابزار انتشار میدان در حال ساخت هستند و دوپ گرافن برای تغییر در چگالی حاملان بار روش مهمی برای کنترل خواص الکترونیکی آن است [۵].

گرافن دوپ شده با نیتروژن به دو روش می‌تواند به دست آید: دوپ اتم هم‌زمان با سنتز گرافن و دیگری عملیات دوپ پس از سنتز گرافن. بسیاری از عملیات دوپ پس از سنتز می‌تواند فقط منجر به دوپ سطحی شود. دوپ هم‌زمان با سنتز گرافن، ممکن است پتانسیل ایجاد دوپ همگن را در توده ماده داشته باشد [۶]. در این بین، رسوب گرافن دوپ شده بر سطح زیرلایه می‌تواند در طی فرایند سنتز و یا پس از آن انجام شود. سنتز گرافن دوپ شده و سپس رسوب آن بر زیرلایه در دو مرحله به روش الکتروفوریتیک شامل سنتز اکسید گرافن به روش شیمیایی و سپس رسوب آن بر زیرلایه به روش الکتروفوریتیک است که نیاز به زمان طولانی برای سنتز اکسید گرافن و تهیه سوسپانسیون آن قبل از رسوب دارد [۷].

در این روش معمولاً شیشه هادی یا فلزاتی مانند مس و نیکل به عنوان الکترود مثبت و فولاد ضد زنگ به عنوان الکترود منفی در سوسپانسیون اکسیدگرافن قرار گرفته و با اعمال ولتاژ (بین یک تا ۳۰۰ ولت) در مدت زمان مشخص (چندثانیه تا ۱۲ ساعت) فیلم اکسید گرافن بر زیرلایه تشکیل می‌شود. سپس لایه اکسید گرافن به روش الکتروشیمیایی احیا می‌شود [۸]. سنتز مستقیم گرافن دوپ شده با نیتروژن در یک مرحله به روش رسوب شیمیایی از فاز بخار (CVD) بر سطح زیرلایه انجام می‌شود که نیاز به محیط خلاء هزینه‌های فرایند را افزایش می‌دهد [۹].

بررسی‌ها نشان می‌دهد که فرایند پلاسمای الکترولیتی کاتدی می‌تواند با صرف هزینه و زمان کمتر در مقایسه با سایر روش‌ها برای تولید نانورق‌های گرافنی مورد استفاده قرار گیرد. در این راستا نانو ورق‌های گرافنی توسط فرایند پلاسمای الکترولیتی با اعمال جریان بین دو الکترود گرافیتی از طریق تورق گرافیت تولید شده و سپس به شکل پودر جمع شده و فیلتر می‌شوند [۱۰]. همچنین فرایند پلاسمای الکترولیتی برای تورق کامپوزیت گرافیت-مالمین و ایجاد پودر گرافن دوپ شده با نیتروژن مورد استفاده قرار گرفته است [۱۱].

پودر گرافن تولید شده به این روش به فرایند ثانویه برای ایجاد رسوب بر سطح زیرلایه نیازمند است. روش پلاسمای الکترولیتی برای تولید و رسوب هم‌زمان کامپوزیت اکسید گرافن احیا شده و اکسید نیکل و همچنین کامپوزیت اکسید گرافن احیا شده و Co_3O_4 مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲، ۱۳]. در بین پوشش‌های کربنی فرایند پلاسمای الکترولیتی برای دوپ اتم در ساختار کربنی تنها برای ساختار کربن شبه



شده و به عنوان نمونه دوپ نشده جهت مقایسه نتایج بررسی شده است.

شکل ۱ شماتیکی از فرایند را نشان می‌دهد. با توجه به هدایت الکتریکی بسیار پایین اتانول، $0/3$ درصد وزنی هیدروکسید سدیم برای افزایش هدایت محلول افزوده شد. در این فرایند از ورق نیکل با مساحت سطح 8 cm^2 به عنوان کاتد و گرافیت با سطح ده برابر بزرگ‌تر به عنوان آند استفاده شد. نسبت بیش‌تر سطح آند نسبت به کاتد منجر به متمرکز شدن دانسیته جریان در اطراف کاتد و ایجاد پلاسما می‌شود [۱۵]. فیلم نازک گرافن با اعمال ولتاژ 500 ولتی به الکترودها در مدت زمان یک دقیقه به روش پلاسمای الکترولیتی تهیه شد. به علت تبخیر سریع اتانول در طی فرایند، محلول تازه به صورت پیوسته افزوده شد.

جدول ۱- نسبت مولی اوره به اتانول در الکترولیت برای ایجاد پوشش گرافن چند لایه دوپ شده با نیتروژن به روش پلاسمای الکترولیتی.

نمونه	نسبت مولی اوره به اتانول
Ni-N ۱	۱:۱۰۰۰
Ni-N ۲	۱:۷۵۰
Ni-N ۳	۱:۵۰۰
Ni-N ۴	۱:۲۵۰
Ni-N ۵	۱:۱۲۵

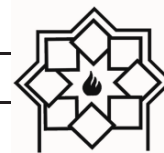
در این پژوهش، با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدان (JEOL, JSM-7000F) FESEM مورفولوژی سطح و ضخامت فیلم رسوب کرده مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین ضخامت پوشش کربنی رسوب کرده بر زیرلایه نیکل، در ابتدا با استفاده از تیغ تیزی خراشی بر سطح پوشش ایجاد کرده و سپس نمونه را با زاویه انحراف

الماس با اتم سیلسیم با استفاده از افزودن سیلیکات سدیم به ترکیب اتانول و آب به عنوان الکترولیت بر سطح زیرلایه نیکل مورد استفاده قرار گرفته است [۱۴]. ولی تاکنون گزارشی برای دوپ نیترون در ساختار گرافنی به این روش و در یک مرحله به صورت همزمان ارائه نشده است.

در این پژوهش تلاش می‌شود تا با کمک گرفتن از فرایند پلاسمای الکترولیتی کاتدی روش جدیدی برای سنتز و رسوب ورق‌های گرافن کم لایه بر زیرلایه فلزی و دوپ اتم‌های نیتروژن در ساختار گرافن همزمان با سنتز آن توسط پلاسما در محیط مایع، ارائه شود تا مشکلات بیان شده توسط روش‌های مطرح شده مانند زمان طولانی سنتز و هزینه بالای تولید که در روش‌های معمول رسوب گرافن بر زیرلایه فلزی وجود دارند، رفع شود. بنابراین با دستیابی به این هدف می‌توان ادعا کرد که فرایند پلاسمای الکترولیتی کاتدی می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش رایج الکتروفوریتیک و CVD در ایجاد و دوپ پوشش گرافنی باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

رسوب پوشش کربنی دوپ شده با نیتروژن توسط فرایند پلاسمای الکترولیتی با افزودن پنج غلظت متفاوت اوره به الکترولیت‌های حاوی 85 درصد اتانول تهیه شد. برای ارزیابی امکان دوپ نیتروژن در ساختار گرافن همزمان با سنتز آن به روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی، اوره به عنوان پیش‌ماده نیتروژنی، با غلظت حداقل $0/12$ و حداکثر $0/85$ درصد وزنی به الکترولیت افزوده شد که تحت عنوان Ni-N۱-۵ نامگذاری شده‌اند. نسبت مولی اوره به اتانول در الکترولیت برای این نمونه‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. نمونه تهیه شده از الکترولیت اتانول بدون افزودن اوره، تحت عنوان Ni نامگذاری



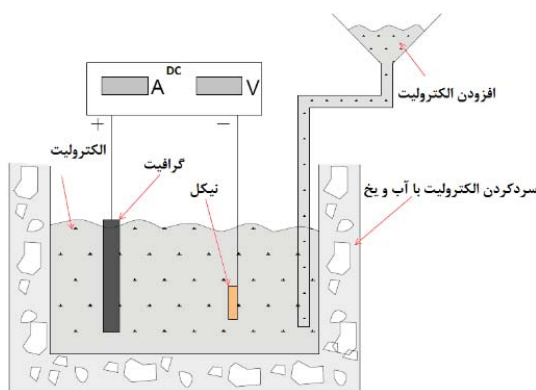
گرافنی تهیه شد. روش پلاسمای الکترولیتی به شکل کاتدی، با اعمال پتانسیل بسیار بالا در مقایسه با روش معمول الکترولیز و حرکت گونه‌های فعال موجود در الکترولیت به سمت الکتروود، می‌تواند برای تولید پوشش‌های متنوعی از انواع فلزات و آلیاژها و یا برای ساخت پوشش‌های پیچیده‌ای مانند گرافیت و اکسیدها مورد استفاده قرار گیرد [۱۵].

با توجه به ویژگی‌های برجسته گرافن دوپ شده نسبت به گرافن ساده، در این پژوهش امکان دوپ این پوشش با اتم نیتروژن به روش پلاسمای الکترولیتی بررسی شد [۱۷]. مزیت روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی برای ایجاد این پوشش نسبت به سایر روش‌ها زمان بسیار کوتاه فرایند (در حدود یک دقیقه) است. برای تهیه الکترولیت مناسب، اوره به عنوان پیش‌ماده نیتروژنی در پنج نسبت متفاوت به الکترولیت اتانول ۸۵٪ افزوده شد (جدول ۱).

روش طیف‌سنجی رامان برای تشخیص ساختار دوپ شده کربنی و غلظت ماده دوپ شده می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. در این راستا بررسی مکان و شدت چهار باند G ، D ، $2D$ و D' اهمیت دارد. شکل ۲ طیف رامان پوشش کربنی دوپ نشده را در مقایسه با نمونه‌های دوپ شده نشان می‌دهد. برای تحلیل شکل، مکان و حداکثر پهنای باند در نصف ارتفاع $(FWHM)$ ^۱ این باندها، نتایج تطبیق آن‌ها با لورنتزین و گوسین در جدول ۲ ارائه شده است.

طیف رامان گرافن کم لایه به‌علت حضور عیوب در این ساختار باند D با شدت بالایی را حتی بدون دوپ ساختار نشان می‌دهد که به‌علت فرایند سنتز به روش پلاسمای الکترولیتی در حضور یون‌ها و رادیکال‌های پرنرژی این مطلب طبیعی

۴۵° با میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدان بررسی می‌کنیم. همچنین، طیف سنجی رامان با طول موج ۶۳۳ نانومتر برای بررسی ساختار کربنی پوشش، کیفیت و تعداد لایه‌های گرافنی و تغییر در غلظت نیتروژن دوپ شده در پوشش کربنی مورد استفاده قرار گرفت. پروفیل شیمیایی پوشش در این پژوهش با استفاده از طیف (Horiba Scientific, Jobin Yvon, France) RF-GDOES مجهز به آند با قطر ۴ mm در فشار ۷۹۰ Pa و قدرت RF برابر با ۵۰ W تهیه و بررسی شد.



شکل ۱- شماتیک فرایند پلاسمای الکترولیتی کاتدی مورد استفاده برای تهیه پوشش گرافنی دوپ شده با نیتروژن.

۳- نتایج و بحث

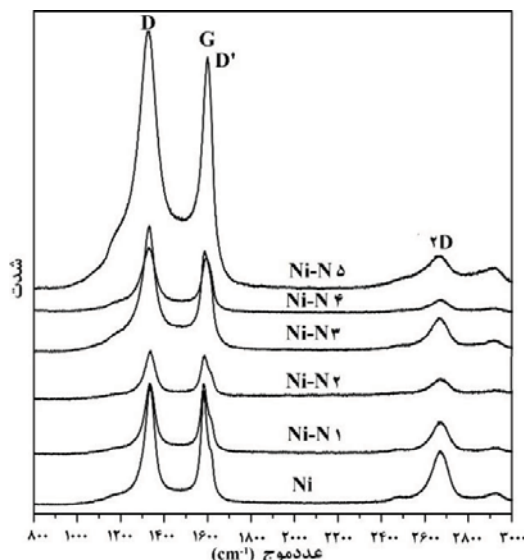
فیلم نازک نانورق‌های گرافنی کم لایه بر زیرلایه نیکل با استفاده از روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی تهیه شد که جزئیات بیش‌تر آن در مرجع [۱۶] ذکر شده است. برای تهیه این پوشش محلول اتانول با غلظت ۸۵ درصد به عنوان الکترولیت مورد استفاده قرار گرفت و با اعمال ولتاژ ۵۰۰ ولت به الکتروودها در مدت زمان بسیار کوتاه یک دقیقه پوشش

^۱ Full Width at half Maximum



نشده تا $1592/2$ با افزایش میزان نیتروژن می‌شود. غلظت‌های $0/6$ و $1/4$ درصد اتمی نیتروژن منجر به جابجایی باند G در طیف رامان گرافن به ترتیب به اندازه 3 و 5 cm^{-1} می‌شود [۲۱]. بنابراین می‌توان ادعا کرد که میزان نیتروژن در نمونه 5 Ni-N با جابجایی حدود 9 cm^{-1} در باند G ، بیش از $1/4$ درصد اتمی است. همچنین مکان باند D و $2D$ با افزایش نیتروژن در ساختار به سمت فرکانس‌های کمتر حرکت می‌کند که بیانگر کاهش کریستالیت ساختاری است.

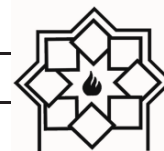
علاوه بر جابجایی باندهای G و $2D$ و نسبت I_{2D}/I_G و I_D/I_G ، نسبت I_D/I_G نیز می‌تواند برای بررسی عیوب در ساختار مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین برای تکمیل بررسی دوپ با رامان لازم است علاوه بر موقعیت باندها و نسبت I_{2D}/I_G ، میزان I_D/I_G نیز مورد بررسی قرار گیرد.



شکل ۲- طیف رامان پوشش گرافن چندلایه دوپ شده در غلظت متفاوت پیش‌ماده نیتروژنی در مقایسه با نمونه دوپ نشده (طول موج لیزر رامان 633 nm).

است. مشاهده باند D با شدت بالا تحت تاثیر عیوبی مانند اتم‌های خارجی جانشین، جای خالی، مرزدهانه‌ها و یا لایه‌های ساختار گرافن است. در نتیجه، جانشین شدن نیتروژن و نیز ایجاد جای خالی در طی فرایند پلاسمای الکترولیتی شدت این باند را افزایش می‌دهد. در رابطه با دوپ گرافن کم‌لایه این‌گونه فرض می‌شود که اتم‌های خارجی مانند نیتروژن علاوه بر امکان ورود به این عیوب و ایجاد پیوند ساده با کربن، می‌تواند به شکل گروه‌های عاملی نیز به سطح لایه‌های گرافن متصل شود.

بنابراین می‌توان گفت نیتروژن دوپ شده تقارن هگزاگونال ساختار گرافنی را به هم ریخته و در نتیجه شدت باند D افزایش می‌یابد. طبیعت متقارن باند $2D$ تشکیل لایه‌های گرافن توربواستراتیک با اتصال ضعیف بین لایه‌ای را نشان می‌دهد [۱۸]. نسبت I_D/I_G که به عنوان فاکتور کیفی در ساختار مواد کربنی در نظر گرفته می‌شود، با افزایش در میزان دوپ نیتروژن از $1/07$ تا $1/44$ افزایش می‌یابد. نسبت I_{2D}/I_G نیز از $0/50$ در نمونه دوپ نشده تا $0/22$ کاهش می‌یابد. این مقایسه نشان می‌دهد که با افزایش دوپ نیتروژن چگالی عیوب افزایش یافته است. مقدار $FWHM_G$ در نمونه دوپ نشده حدود 17 cm^{-1} است که بیانگر میزان بالایی گرافیت شدن ساختار است که با افزایش دوپ نیتروژن افزایش می‌یابد. همچنین افزایش در پهنای باند D نیز با افزایش در میزان نیتروژن در ساختار نشان‌دهنده افزایش در چگالی عیوب است [۱۹]. جابجایی در مکان باند G می‌تواند به عنوان یک اثر انگشت برای تخمین میزان دوپ نیتروژن مورد استفاده قرار گیرد [۲۰]. افزایش در غلظت نیتروژن در ساختار منجر به جابجایی باند G از $1582/9$ در نمونه دوپ



جدول ۲- نتایج تطبیق طیف رامان پوشش‌های گرافن چند لایه دوپ شده با نیتروژن.

نمونه	مکان باند D (cm ⁻¹)	FWHM _D (cm ⁻¹)	مکان باند G (cm ⁻¹)	FWHM _G (cm ⁻¹)	مکان باند ۲D (cm ⁻¹)	I _D /I _G	I _{2D} /I _G	I _D /I _G
Ni	۱۳۳۴/۹	۲۷/۰	۱۵۸۲/۹	۱۷/۰	۲۶۶۹/۹	۱/۰۷	۰/۵۰	۰/۲۸
Ni-N۱	۱۳۳۴/۸	۲۸/۰	۱۵۸۳/۳	۱۸/۱	۲۶۶۹/۷	۱/۰۹	۰/۴۸	۰/۲۹
Ni-N ۲	۱۳۳۴/۲	۲۹/۵	۱۵۸۵/۲	۱۹/۷	۲۶۶۹/۴	۱/۱۶	۰/۳۹	۰/۳۱
Ni-N ۳	۱۳۳۰/۷	۳۲/۰	۱۵۸۶/۵	۲۰/۱	۲۶۶۸/۷	۱/۲۷	۰/۳۶	۰/۴۶
Ni-N ۴	۱۳۳۰/۰	۳۴/۱	۱۵۸۹/۷	۲۱/۸	۲۶۶۷/۲	۱/۳۲	۰/۲۸	۰/۵۳
Ni-N ۵	۱۳۲۷/۴	۴۱/۷	۱۵۹۲/۲	۲۲/۷	۲۶۶۳/۳	۱/۴۴	۰/۲۲	۰/۷۵

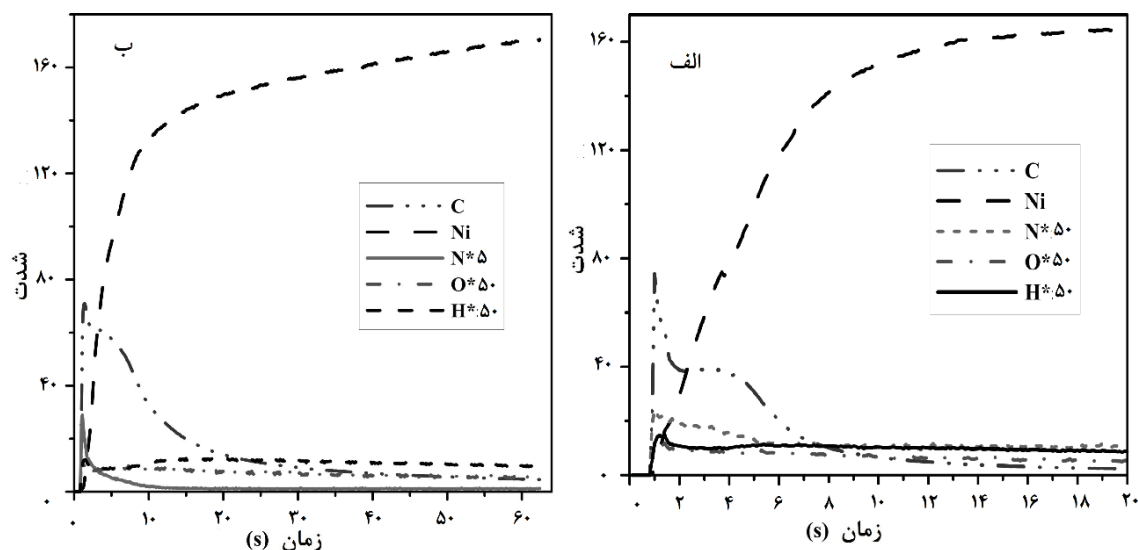
شدت باند D' با افزایش دوپ ساختار افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دوپ نیتروژن شدت این باند نسبت به باند G افزایش قابل توجهی را از مقدار ۰/۲۸ به ۰/۷۵ نشان می‌دهد. این نتایج در تطابق با مطالعات انجام شده توسط پژوهشگران قبلی است [۲۲، ۲۳]. در برخی از گزارش‌های ارائه شده در رابطه با دوپ الکترون در ساختار گرافن، افزایش در شدت باند ۲D گزارش شده است [۲۰]. عدم جابه‌جایی باند ۲D در نمونه‌های دوپ شده با نیتروژن به روش پلاسمای الکترولیتی می‌تواند بیانگر عدم وجود و یا ناچیز بودن کرنش در این ساختارها باشد. نتایج آزمون GDOES حضور اتم نیتروژن در ساختار کربنی و نتایج رامان را تایید می‌کند. شکل ۳ نشان می‌دهد که در مقایسه با نمونه دوپ نشده میزان نیتروژن در پوشش افزایش یافته است. شدت طیف مربوط به نیتروژن با افزایش پنج برابری در این شکل مشاهده می‌شود که در مقایسه با طیف نیتروژن با افزایش ۵۰ برابری در نمونه دوپ نشده، شدت بیش‌تری دارد. با احتساب زمان مشاهده پیک کربن و عمق حفره ایجاد شده در نتایج آزمون GDOES می‌توان ضخامت پوشش کربنی را در حدود ۴۰-۶۰

نانومتر تخمین زد.

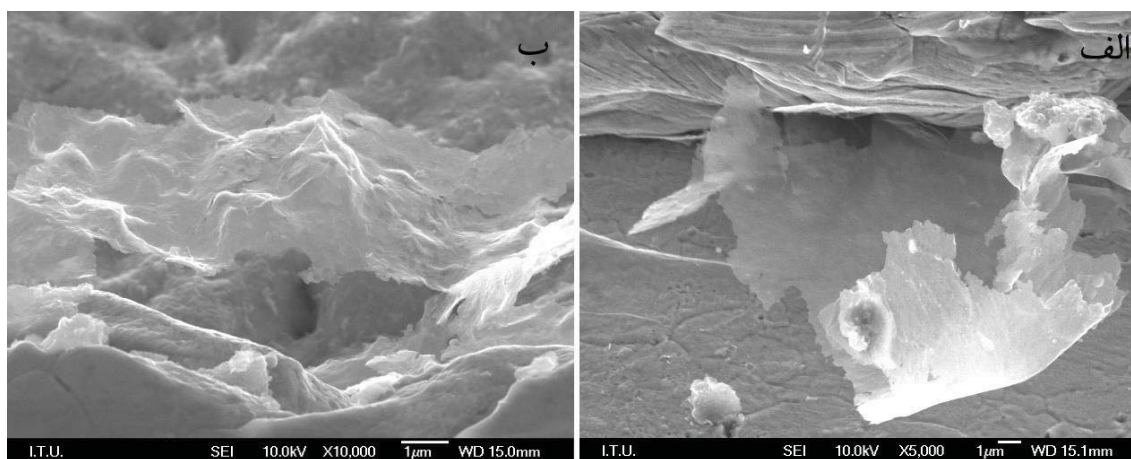
شکل ۴ تصویر FESEM نمونه دوپ نشده و دوپ شده Ni-N۵ را نشان می‌دهد. ایجاد لایه‌های گرافن دوپ شده بر سطح و صفحات گرافن تشکیل شده تشابه در ساختار پوشش ایجاد شده را با نمونه‌های دوپ نشده تایید می‌کند. زمانی که بین دو الکترون اختلاف پتانسیل اعمال شود در اثر حرارت تخلیه‌های ایجاد شده در مجاورت الکترون، الکترولیت تجزیه شده و صفحات گرافن چند لایه دوپ شده با نیتروژن بر سطح نیکل رسوب می‌کند. در اثر تجزیه الکترولیت حاوی پیش‌ماده نیتروژنی (اوره با ترکیب $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ ، رادیکال‌های حاوی اتم‌های کربن و نیتروژن ایجاد شده و به سمت زیرلایه حرکت می‌کنند. نیتروژن می‌تواند به‌صورت یون نیتروژن وارد ساختار گرافنی شوند. رادیکال‌های حاوی کربن و نیتروژن می‌توانند به سمت سطح کاتد حرکت کرده و در دمای مناسب زیرلایه نیتروژن پیرولیک^۱ (با هیبریداسیون sp^3) و پیریدینیک^۲ (با هیبریداسیون sp^2) تشکیل دهند [۲۴]. تبدیل اتم نیتروژن به شکل آمیدی در ساختار به نیتروژن پیرولیکی و یا پیریدینیکی در دمای ۳۰۰-۵۰۰°C رخ می‌دهد.

^۱ Pyrrolic

^۲ Pyridinic



شکل ۳- پروفیل GDOES از نمونه‌های الف (Ni [16] و ب) حضور اتم نیتروژن در پوشش کربنی را نشان می‌دهد.

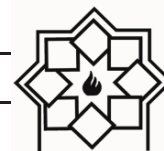


شکل ۴- تصویر FESEM با زاویه انحراف 45° از سطح خراشیده نمونه الف (Ni و ب) Ni-N_5 و مشاهده گرافن چند لایه چروکیده دوپ شده با نیتروژن ایجاد شده به روش پلاسمای الکترولیتی

و ابزار انتشار میدان کاربرد داشته باشد. در این میان، با توجه به لبه‌های زیادی که در اثر فرایند پلاسمای الکترولیتی در ساختار گرافنی ایجاد می‌شود، کاربرد این مواد در ابزار انتشار میدان مورد توجه قرار می‌گیرد.

۴- نتیجه‌گیری

در صورت افزایش دما به $500-700^\circ\text{C}$ اتم نیتروژن به با توجه به بهبود عملکرد ساختار گرافنی در اثر دوپ، می‌توان بیان کرد که ساختار گرافنی دوپ شده با نیتروژن که به روش پلاسمای الکترولیتی و در مدت زمان کوتاه یک دقیقه بر سطح زیرلایه تشکیل می‌شود می‌تواند به عنوان الکترود کاتالیستی در پیل سوختی، بیوسنسورها و حسگرهای شیمیایی



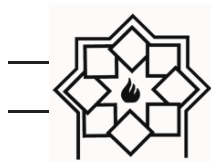
- 2014, 9, 324-343.
- [5]. A. Kumar, A. Voevodin, R. Paul, I. Altfeder, D. Zemlyanov, D. N. Zakharov, "Nitrogen-doped graphene by microwave plasma chemical vapor deposition", *Thin Solid Films*, 2013, 528, 269-273.
- [6]. S. Yang, L. Zhi, K. Tang, X. Feng, J. Maier, and K. Müllen, "Efficient synthesis of heteroatom (N or S) doped graphene based on ultrathin graphene oxide-porous silica sheets for oxygen reduction reactions", *Advanced Functional Materials*, 2012, 22, 3634-3640.
- [7]. K. Ollik, M. Rybarczyk, J. Karczewski, M. Lieder, "Fabrication of anti-corrosion nitrogen doped graphene oxide coatings by electrophoretic deposition", *Applied Surface Science*, 2020, 499, 143914-143920.
- [8]. A. Chavez-Valdez, M. Shaffer, A. Boccaccini, "Applications of graphene electrophoretic deposition. A review", *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 117, 1502-1515.
- [9]. D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, "Synthesis of N-Doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties", *Nano Letters*, 2009, 9, 5, 1752-1758.
- [10]. D. V. Thanh, P. T. Oanh, D. T. Huong, P. H. Le, "Ultrasonic-assisted cathodic electrochemical discharge for graphene synthesis", *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 34, 978-983.
- [11]. P. J. Yen, P. R. Ilango, Y. C. Chiang, C. W. Wu, Y. C. Hsu, Y. L. Chueh, K. H. Wei "Tunable nitrogen-doped graphene sheets produced with in situ electrochemical cathodic plasma at room temperature for lithium-ion batteries", *Materials Today Energy*, 2019, 12, 336-347.
- [12]. Y. Zhang, Y. Shen, X. Xie, W. Du, L. Kang, Y. Wang, X. Sun, Z. Li, B. Wang, "One-step synthesis of the reduced graphene oxide@NiO composites for supercapacitor electrodes by electrode-assisted plasma electrolysis", *Materials and Design*, 2020, 196, 1-10.
- [13]. Y. Zhang, P. Ding, W. Wu, H. Kimura, Y. Shen, D. Wu, X. Xie, C. Hou, X. Sun, X. Y. Yang, W. Du, "Facile synthesis of reduced graphene oxide@Co₃O₄ composites derived from assisted liquid-phase plasma electrolysis for high-performance hybrid supercapacitors", *Applied Surface Science*,

نانوورق‌های گرافن کم لایه دوپ شده با نیتروژن به روش پلاسمای الکترولیتی کاتدی با افزودن اوره به الکترولیت اتانول ۸۵٪ در مدت زمان بسیار کوتاه و با چسبندگی مناسب به زیرلایه، تهیه شد. با سنتز و دوپ همزمان ورقه‌های گرافن و رسوب آن بر زیرلایه فلزی گام بلندی برای تهیه این پوشش با هزینه‌های کم تولید در راستای استفاده در کاربردهایی مانند پوشش‌های محافظ خوردگی، ضدآلودار و یا کاربرد در ابزار انتشار میدان برداشته شده است.

در این پژوهش روش طیف‌سنجی رامان به عنوان روش سریع و غیرمخرب در بررسی ساختارهای کربنی به عنوان اصلی‌ترین روش ارزیابی پوشش‌های ایجاد شده مورد استفاده قرار گرفت. افزایش در پهنای باند D در طیف رامان با افزایش در میزان نیتروژن در ساختار نشان‌دهنده افزایش در چگالی عیوب است. همچنین جابجایی حدود 9 cm^{-1} در باند G نمونه دوپ شده با نیتروژن، میزان نیتروژن بیش از ۱/۴ درصد اتمی در پوشش را نشان داد. نتایج آزمون GDEOS حضور نیتروژن در پوشش گرافنی را تایید کرد.

مراجع

- [1]. E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, F. M. Fernandes, E. Zatile, F. J. Palomares, and P. Aranda, "Supported graphene from natural resources: easy preparation and applications", *Advanced Materials*, 2011, 23, 5250-5255.
- [2]. B. Guo, L. Fang, B. Zhang, and J. R. Gong, "Graphene doping: a review", *Insciences Journal*, 2011, 1, 80-89.
- [3]. S. Kaushal, M. Kaur, N. Kaur, V. Kumari and P. P. Singh, "Heteroatom-doped graphene as sensing materials: a mini review", *RSC Advances*, 2020, 10, 28608-28629.
- [4]. C. N. R. Rao, K. Gopalakrishnan, A. Govindaraj, "Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements", *Nano Today*,



- energy synthesis of nitrogen-doped graphene for electrochemical applications”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2, 3332-3337.
- [25]. Z. Mou, X. Chen, Y. Du, X. Wang, P. Yang, and S. Wang, “Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea”, *Applied Surface Science*, 2011, 258, 1704-1710.
- 2023, 609,155188.
- [14]. X. Kong, S. Wang, H. Zhao, and Y. He, “Preparation of diamond-like carbon films by cathodic micro-arc discharge in aqueous solutions”, *Thin Solid Films*, 2010, 518, 4211-4214.
- [15]. A. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. Dowey, “Plasma electrolysis for surface engineering”, *Surface and Coatings Technology*, 1999, 122, 73-93.
- [16]. A. Habibi, S. M. Mousavi Khoie, F. Mahboubi, M. Urgan, “Fast synthesis of turbostratic carbon thin coating by cathodic plasma electrolysis”, *Thin Solid Films*, 2017, 621, 253-258.
- [17]. H. Xu, L. Ma, Z. Jin, “Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications”, *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27, 146-160.
- [18]. R. Sergiienko, S. Kim, E. Shibata, Y. Hayasaka, and T. Nakamura, “Structure of graphite nanosheets formed by plasma discharge in liquid ethanol”, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2013, 52, 278-290.
- [19]. N. Soin, S. Sinha Roy, S. Roy, K. S. Hazra, D. S. Misra, T. H. Lim, “Enhanced and stable field emission from in situ nitrogen-doped few-layered graphene nanoflakes” *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115, 5366-5372.
- [20]. Z. Zafar, Z. H. Ni, X. Wu, Z. X. Shi, H. Y. Nan, J. Bai, “Evolution of Raman spectra in nitrogen doped grapheme”, *Carbon*, 2013, 61, 57-62.
- [21]. M. Mowry, D. Palaniuk, C. C. Luhrs, and S. Osswald, “In situ Raman spectroscopy and thermal analysis of the formation of nitrogen-doped graphene from urea and graphite oxide”, *RSC Advances*, 2013, 3, 21763-21775.
- [22]. R. V. Kashid, M. Z. Yusop, C. Takahashi, G. Kalita, L. S. Panchakarla, D. S. Joag, “Field emission characteristics of pristine and N-doped graphene measured by in-situ transmission electron microscopy”, *Journal of Applied Physics*, 2013, 113, 214311- 214317.
- [23]. C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, “Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial”, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48, 7752-7777.
- [24]. J. Senthilnathan, K. S. Rao, and M. Yoshimura, “Submerged liquid plasma-low

Simultaneous Synthesis and Deposition of Nitrogen Doped Graphene Nanocoating by Cathodic Electrolytic Plasma

Asiyeh Habibi¹, S. Mohammad Musavi Khoei²

¹ Assistant Professor, Department of Mechanics and Polymer, Lorestan University, Khoramabad

² Associate Professor, Department of Materials and Metallurgy, Amirkabir University of Technology, Tehran

* habibi.a@lu.ac.ir

Abstract: The production of nitrogen-doped graphene coating usually requires two or three time-consuming processes of graphene synthesis, nitrogen doping and deposition on substrate. In this study, nitrogen doped-turbostratic graphene-based material was synthesized and deposited on Nickel substrate by the cathodic plasma electrolysis process in one-step. The addition of urea, as nitrogen precursor, to ethanol electrolyte causes nitrogen doping of graphene structure and graphene formation by electrolytic plasma simultaneously. This process was carried out at the atmospheric pressure, under 800 V voltage within a very short time of one minute. The glow discharge optical emission spectroscopy showed the presence of nitrogen in coating. Also, studying the 2D band intensity and position at Raman spectrum confirmed the presence of multi-layer graphene nano-sheets. The 9 cm⁻¹ increase of G-band position at Raman spectrum, by addition of urea to electrolyte, confirmed the concentration of 1.4% nitrogen in coating. Thus, the cathodic plasma electrolysis can be a facile one-step method for the simultaneously production and doping of graphene nano-sheets coating on Ni surfaces.

Keywords: Graphene Nanosheets, Cathodic Plasma Electrolysis, Nitrogen doping.