

## سنتز گرافن به روش لیزر به منظور ساخت ابرخازن های الکتروشیمیایی

شهاب خامنه اصل<sup>۱\*</sup>، مجید نامدار<sup>۲</sup>

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۲- کارشناس ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

\*عهده دار مکاتبات: sshahab\_kh@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۱/۲۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۴/۰۴)

**چکیده:** ابرخازن‌ها نسبت به خازن‌های معمولی ظرفیت بسیار بالاتری یش از ۱۰ میلی فاراد و در رنج فاراد دارند اما ولتاژ شکست آنها پایین است. نسل جدید ابرخازنهای بر پایه کربن در دستگاه‌های لیزر و مایکروویو، منابع تغذیه، سیستم‌های امنیتی و اطلاعاتی، مدارهای راه انداز ال ای دی‌های توان بالا، توربین‌های بادی و شبکه‌های برق رسانی استفاده می شوند. در این بین استفاده از گرافن و ترکیبات کربنی به عنوان ابرخازن اهمیت شایانی یافته است. در این مقاله از تکنیک نوشتن لیزر برای سنتز گرافن روی سطح یک دیسک برای ساخت ابرخازن گرافنی استفاده شده است. نخست به روش هامرز اکسید گرافن سنتز شده و سپس برای احیای اکسید گرافن و تبدیل آن به گرافن از یک لیزر مناسب، با الگوی برنامه نویسی خاص ابرخازن استفاده شد. این روش این مزیت را دارد که واکنش احیا و ایجاد الگو همزمان صورت می گیرد. لیزر با اعمال یک انرژی به اندازه فرکانس تشدید پیوند گرافن و اکسیژن، اتصال را شکسته و عمل کاهش و رسیدن به گرافن را منجر می شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد که لایه های مجزای گرافن به صورت آرایه ای مرتب مورد استفاده در مدارهای مجتمع تشکیل شد. بررسی دقیقتر ساختار لایه لایه ای اکسید گرافن احیا شده، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد و نتایج تشکیل تک لایه ای از گرافن را نشان داد. از دو آزمون چرخه ولتومتري و آزمایشات شارژ/دشارژ گالوانوستاتیکی برای مطالعه عملکرد ابرخازن در آمپراژهای مختلف استفاده شد. نتایج نشان داد که در بازه یک تا یک دهم آمپر بر گرم ظرفیت بالای ۱۰ فاراد بر گرم حاصل شد که به عنوان ابرخازن قابلیت نگه داری توان بالایی محسوب می شود همچنین قابلیت شارژ و دشارژ در تکرار های بالای ۵۰۰۰ سیکل نشان از کارایی بالای خازن به صورت طویل المدت است. نتایج طیف بینی فوتوالکترون پرتو ایکس برای بررسی عناصر موجود در لایه اعمال شده روی دیسک و از اسپکتروسکوپی رامان برای بررسی کیفیت گرافن استفاده شد و خلوص بالا و نوع پیوندهای تشکیل شده نشان داد که روش حاضر می تواند روش جایگزین و بهینه ای برای تهیه ابرخازنهای پایه گرافنی باشد.

### واژه‌های کلیدی:

گرافن، روش نوشتن لیزری، سنتز، روش هامرز، ابرخازن.

### ۱- مقدمه

این ماده کاربردهای فراوانی خواهد داشت از جمله می توان کاربرد آن را در نانو الکترونیک، پیله ای خورشیدی، ابزاره ای ذخیره انرژی مثل باتری ها و ابرخازن نام برد [۳-۱]. در این ساختارها اتم کربن یکی از ظرفیت‌های خود را مصرف نمی

گرافن دارای ویژگی های منحصر به فردی مانند استحکام مکانیکی بسیار زیاد، قدرت رسانایی الکتریکی و حرارتی بسیار بالا، انعطاف پذیری و خاصیت مغناطیسی می باشد. به همین دلیل

پارامترهای الکتریکی، متالورژیکی و تکنیکی کار در ادامه بررسی خواهد شد.

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

در این کار پژوهشی تکنیک نوشتن لیزر برای سنتز گرافن روی سطحی که دیسک و ساخت ابرخازن های گرافن مورد توجه قرار گرفته است.

### ۲-۱- مواد اولیه

به منظور تهیه محلول گرافن اکسید از سدیم نیترات، پتاسیم پرمنگنات، اسید سولفوریک، آب اکسیژنه، گرافیت و آب دیونیزه استفاده می شود.

### ۲-۲- روش تهیه ی محلول گرافن اکسید

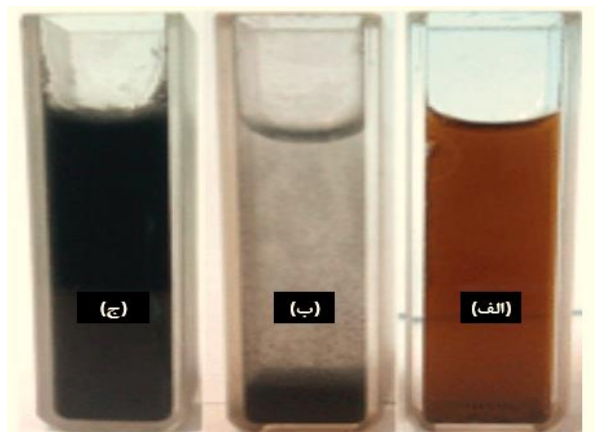
در روش خراش لیزر برای تهیه محلول اکسید گرافیت، ۲ گرم پودر گرافیت، ۱ گرم سدیم نیترات و ۴۶ میلی لیتر اسید سولفوریک مخلوط و به آرامی هم زده می شود. سپس دمای ترکیب داخل حمام یخ به ۱۰ درجه سانتیگراد کاهش می یابد، ۶ گرم پرمنگنات پتاسیم آرام آرام به محلول اضافه می شود به طوری که دمای محلول از ۲۰ درجه سانتیگراد بالاتر نرود (واکنش پرمنگنات با محلول گرمازا می باشد). در ادامه، محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد ثابت نگه داشته می شود. رنگ محلول در ابتدا خاکستری مایل به قهوه ای بود که بعد از ۳۰ دقیقه به رنگ سبز لجنی متمایل می شود. سپس ۹۲ میلی لیتر آب دیونیزه به آرامی به محلول اضافه می گردد. این مرحله زیر هود صورت گرفت چون با اضافه کردن آب دیونیزه، بخار بنفش رنگی از محلول خارج می شود. همچنین با اضافه کردن آب دیونیزه، دمای محلول به ۱۰۰ درجه سانتیگراد رسید و رنگ آن به قهوه ای میل می کند. بعد از مدت زمان ۱۵ دقیقه دما به ۶۵ درجه سانتیگراد کاهش می یابد و رنگ محلول نیز تیره تر می شود. ۳۴۰ میلی لیتر پراکسید هیدروژن به محلول

کند. این ظرفیت خالی که در واقع یک الکترون اضافی است، می تواند به صورت خارج از صفحه ای با دیگر اتم ها تشکیل پیوند دهد. این ظرفیت آزاد یا معلق می تواند در شرایطی با گروه های عاملی یا دیگر اتم های رادیکالی موجود در محیط پیوند دهد [۴]. به دلیل آرایش اتمی خاص در گرافن این ماده دارای خاصیت رسانایی بالای است و برای استفاده در مدار ها و دستگاه های الکترونیکی بسیار مناسب می باشد. در روش نوشتار لیزر (LSG) گرافن فعال شده ابرخازن مرغوب با ظرفیت بسیار بالا برای ذخیره ی انرژی می سازد. این ابرخازن ها می توانند انرژی زیادی به اندازه یک باتری معمولی ذخیره کنند، اما می توانند حدود ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ برابر سریع تر تخلیه شوند. این خازن ها به طور کاملا انعطاف پذیر و مستحکم هستند که این آنها را به سیستم ها ی ذخیره انرژی ایده آل برای الکترونیک انعطاف پذیر و قابل حمل تبدیل می کند [۵-۶].

در روش نوشتار لیزر با استفاده از یک هد درایو دیسک استاندارد که معمولا به صورت نوری برای حکاکی کردن برچسب ها و تصاویر روی دیسک ها استفاده می شود، گرافن سنتز می شود. این فرآیند را به آسانی هنگامی که اکسید گرافیت قهوه ای طلایی رنگ به گرافن سیاه رنگ تبدیل می شود، می توان مشاهده کرد. سپس این پلاستیک روکش داده شده با گرافن برای ساخت افزاره ها ی مختلف با برش هایی جدا می شود [۷].

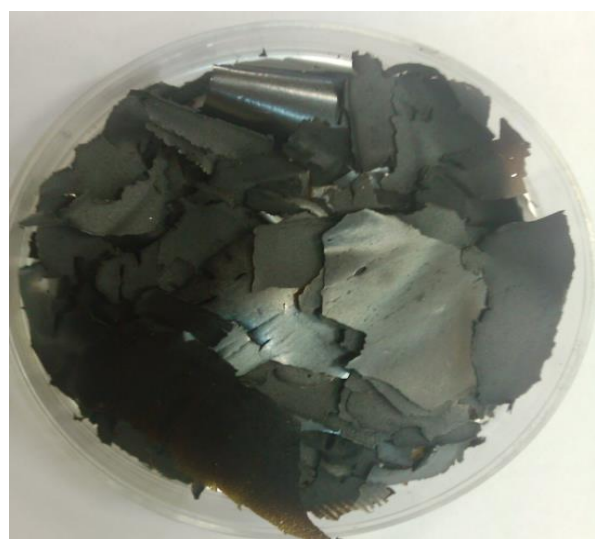
در خازن ها ی الکتروشیمیایی صفحه ها ی گرافنی، سطح ویژه بالایی (بیش از ۱۵۰۰ متر مربع بر گرم) دارند که به افزایش ظرفیت ذخیره انرژی شانو رسیدن به رسانایی الکتریکی بالا (بیش از ۱۷۰۰ زیمنس بر متر) کمک می کند. آنها همچنین از نظر مکانیکی انعطاف پذیر هستند و می توانند بدون آسیب دیدن خواص الکتریکی شانو زار انبار خمیده شوند [۸-۱۰]. در این تحقیق هدف ساخت ابرخازن گرافنی با استفاده از لیزر می باشد. انرژی پرتو لیزر این امکان را فراهم می آورد که آرایه هدفمندی از لایه نازک گرافنی بر سطح زیرلایه تشکیل داده شود، اما

افزوده شد که رنگ آن زرد مایل به قهوه ای می شود. شکل (۱) نمایی از محلول تهیه شده را نشان می دهد [۱۱].



شکل (۲): تغییر رنگ محلول در طی مراحل تهیه محلول اکسید گرافن همگن: (الف): محلول گرافن اکسید، (ب): محلول گرافن اکسید پس از سانتری فیوژ و (ج): محلول گرافن اکسید بعد از اولتراسونیک

در نهایت محلول به کمک صافی مناسب فیلتر شد. به فواصل زمانی مشخص، رسوب فیلتر شده با آب دیونیزه و اسید هیدروکلریک (HCl) شستشو دادیم تا اثری از اسید در رسوب بجای مانده دیده نشود. خمیر به دست آمده در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد که نهایتاً رنگ آن مطابق شکل (۳) به خاکستری میل کند [۱۳].



شکل (۳): پودر اکسید گرافیت تهیه شده به روش هامرز پس از تکمیل واکنش های اکسیداسیون و رسوب گیری

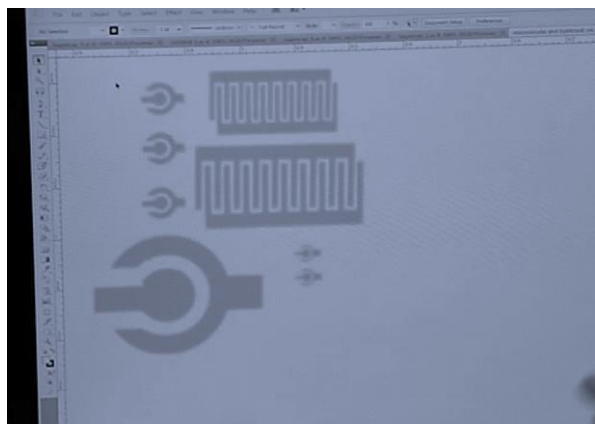


شکل (۱): محلول اولیه تهیه شده از روش هامرز برای تهیه اکسید گرافن بعد از واکنش گرافیت با پرمنگنات

محلول اکسید گرافن که وجود دارد، حاوی اسیدها، یون ها و... است، که در شکل (۲ - الف) نشان داده شده است. برای تهیه اکسید گرافن خالص، محلول در دستگاه سانتری فیوژ، درون فالكون های ۱۵ تحت ۳۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۵ دقیقه قرار می گیرد [۱۲].

چون اکسید گرافن سنگین تر است، ته نشین می شود و اکسیدها و... بالاتر قرار می گیرند، اسیدها بیرون ریخته می شوند، سپس مقداری آب دیونیزه اضافه می شود با تکان داده فالكون شامل آب دیونیزه و صفحات گرافن اکسید محلول رقیق می شود که در شکل (۲ - ب) نشان داده شده است.

این محلول رقیق را نمی توان روی دیسک ریخت. به همین دلیل محلول اکسید گرافن به مدت ۱۲ ساعت در دستگاه اولتراسونیک قرار می گیرد. التراسونیک با ایجاد حباب های هوا سبب می شود که این حباب ها میان صفحات اکسید گرافیت نفوذ کنند و با بزرگ شدن تدریجی و سپس ترکیدن، صفحات اکسید گرافن را از هم جدا کنند و عامل همگنی و غلظت محلول می شود که در شکل (۲ - ج) نشان داده شده است. چون محلول رقیق قبلی ناهمگن بود و امکان اعمال روی دیسک



شکل (۴): نمای کلی از نرم افزار اعمال الگوی ابرخازن بر روی لوحهای حافظه

#### ۲-۴- ساخت ابرخازن

دستگاه لیزر با برنامه اعمال شده به آن الگوی خاص ابرخازن را روی سطح که در شکل (۴) مشهود است حکاکی خواهد کرد. با استفاده از یک دیسک استاندارد که معمولا برای به صورت نوری حکاکی کردن بر چسب ها و تصاویر روی دیسک ها استفاده می شود، اکسید گرافن طی فرایند کاهش (rGO) به گرافن تبدیل می شود. این فرآیند را به آسانی هنگامی که اکسید گرافیت قهوه ای طلایی رنگ به گرافن سیاه رنگ تبدیل می شود، می توان پایش کرد. اگرچه خازن های الکتروشیمیایی (EC) که به سوپر خازن ها یا فرا خازن ها معروف هستند، نسبت به باتری ها شارژ و تخلیه ی سریع تری دارند، ولی به دلیل دانسیته انرژی کم و سرعت پایین محدودیت هایی دارند، در روش خراش لیزر از درایو دیسک نوری استاندارد لیزر به منظور کاهش اکسید گرافن (rGO) استفاده شد [۱۷].

فیلم تولیدی مقاوم بوده، هدایت الکتریکی بالایی را نشان داده (۱۷۳۸ سیمتر در هر متر) و مساحت سطح ویژه ی خوبی را داشت (۱۵۲۰ متر مربع بر گرم)، بنابراین می تواند به طور مستقیم به عنوان خازن های الکتروشیمیایی معمولی بدون احتیاج به بایندر و جمع کننده جریان مورد استفاده قرار گیرد. تجهیزات ساخته شده با این الکترودها، مقادیر دانسیته ویژه ی بسیار بالایی را در الکترولیت های مختلف نشان می دهد به طوری که برای

این روش ساخت گرافن با تولید در مقیاس بزرگ سازگار تر است. در این روش گرافیت را اکسید می کنند و در یک محیط اسیدی قوی لایه هایی به صورت اکسید گرافن جدا می کنند. به منظور بررسی کیفیت محلول اکسید گرافن خروجی از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده می شود تا از تشکیل صفحات اکسید گرافن مطمئن شد.

این فرایند اکسایش، گروه های عاملی اکسیژن دار زیادی (مانند کربوکسیل، اپوکسید و گروه های هیدروکسیل) در سطح گرافن ایجاد می کند. حضور این گروه های عاملی قطبی، در برخی موارد یونیزه شونده در سطح، اکسید گرافن را شدیداً آب دوست می کند و در نتیجه این ماده به راحتی در آب و حلال های آلی قطبی پخش می شود. واقعیت نامطلوب در مورد اکسید گرافن این است که حضور گروه های عاملی در سطح، اکسید گرافن را از خواص منحصر به فرد خود دور می کند [۱۴].

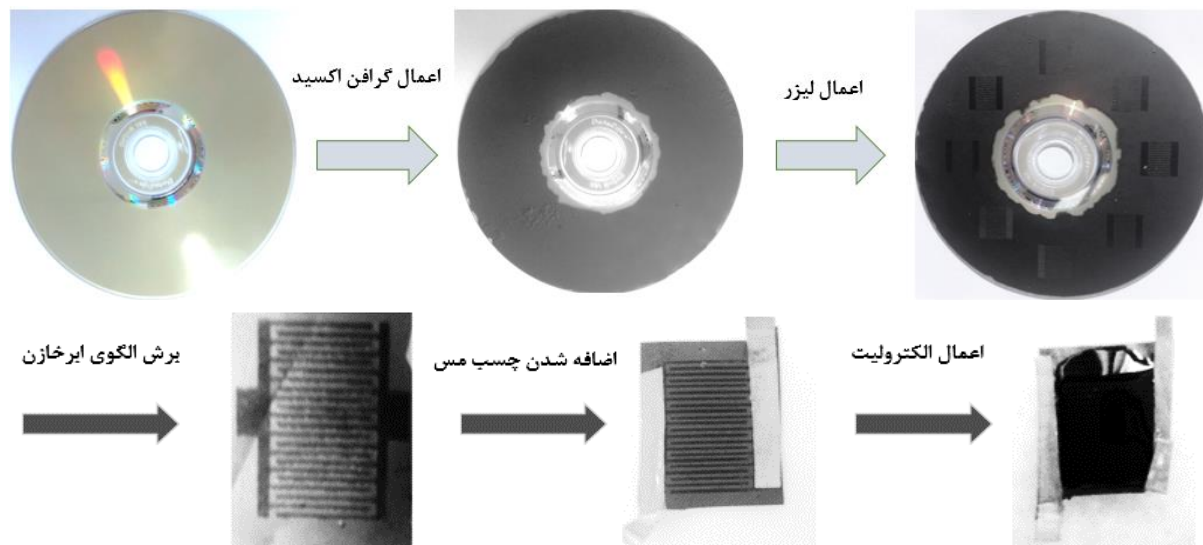
پس از تهیه محلول گرافن اکسید با روش لیزر از روش نوشتار لیزری با کارکرد بالا و برای ساخت خازن های الکتروشیمیایی انعطاف پذیر پایه گرافن برای سنتز گرافن و تولید قطعه مورد نظر در یک مرحله که بزرگترین حسن روش خراش لیزر می باشد استفاده می شود [۱۵].

#### ۲-۳- برنامه نویسی

لیزر با اعمال انرژی به اندازه فرکانس تشدید پیوند گرافن و اکسیژن پیوند را خواهد شکست و اصطلاحاً عمل کاهش و رسیدن به گرافن انجام خواهد شد. در روش خراش لیزر مهمترین بحث استفاده از لیزر برای ساخت ابرخازن می باشد که نیاز به اعمال الگوی خاص ابرخازن می باشد مهم ترین حسن روش خراش لیزر، سنتز گرافن و ساخت قطعات به در یک مرحله با استفاده از برنامه نویسی لیزر می باشد که در شکل (۴) نشان داده شده است [۱۶].

حجمی بالا در یک فرآیند بدون بایندر در EC با توان بالا و دانسیته انرژی زیاد نتیجه می دهد [۱۹]. اینجا یک استراتژی برای تولید EC پایه گرافنی از طریق دیدگاه ساده تمام جامدی اتخاذ شد که از انباشت دوباره صفحات گرافنی جلوگیری کرد. فرآیند به طور شماتیکی در شکل (۵) نشان داده شده است. در ابتدا یک فیلم نازک از اکسید گرافن پخش شده در آب بر روی یک زیرلایه ی انعطاف پذیر به طور قطره ای ریخته گری شد. پرتو افکنی و تابش فیلم با یک لیزر مادون قرمز در داخل یک درایو نوری دیسک تجاری در دسترس، نوشته شده با نور، اکسید گرافن را برای گرافن نوشته شده با لیزر (LSG) کاهش می دهد، همان طور که به وسیله ی تغییر رنگ از قهوه ای تا سیاه نشان داده شد [۲۰].

خازن های الکتروشیمیایی شامل دانسیته بالای توان و پایداری چرخه قابل ملاحظه ای می باشد. این خازن های الکتروشیمیایی، دارای مشخصه های الکتروشیمیایی عالی، تحت تنش های مکانیکی بالا می باشند، بنابراین توان و انعطاف پذیری الکترونیکی بالایی را نشان می دهند. باتری ها و خازن های الکتروشیمیایی از لحاظ عملی توان و دانسیته انرژی متضاد دارند. باتری ها انرژی را از طریق واکنش های الکتروشیمیایی ذخیره می کنند و می توانند دانسیته انرژی بالایی را نشان دهند. در حالی که، خازن های الکتروشیمیایی شارژ را در لایه های الکتروشیمیایی دوتایی ذخیره می کنند [۱۸]. به طور ویژه، تولید الکترودهای گرافنی از لحاظ مکانیکی قوی با ضخامت بزرگ ( تقریباً ۱۰ میکرومتر یا بالاتر) و نسبت مساحت



شکل (۵): مراحل ساخت و سنتز ابرخازن گرافنی به صورت مرحله به مرحله از آماده سازی، اعمال اکسید، احیا با لیزر، الکتروود گذاری، برش تا مرحله اعمال الکترولیت

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری در تهیه محلول

##### اکسید گرافن

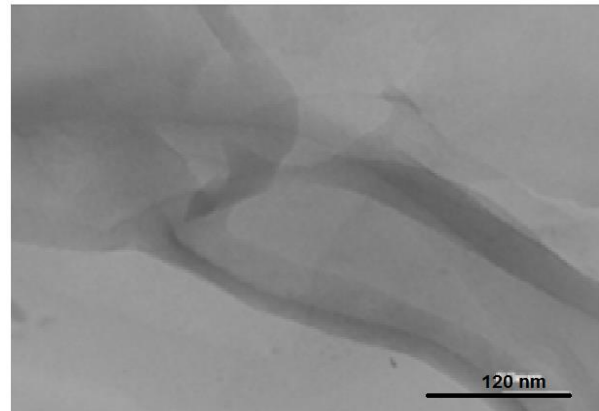
به منظور بررسی کیفیت محلول اکسید گرافن خروجی از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده می شود تا از تشکیل صفحات اکسید گرافن مطمئن شد.

میکروسکوپ الکترونی عبوری ریخته شد و بعد از خشک شدن محلول در محیط آزمون انجام شد.

### ۳-۲- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی در سنتز گرافن

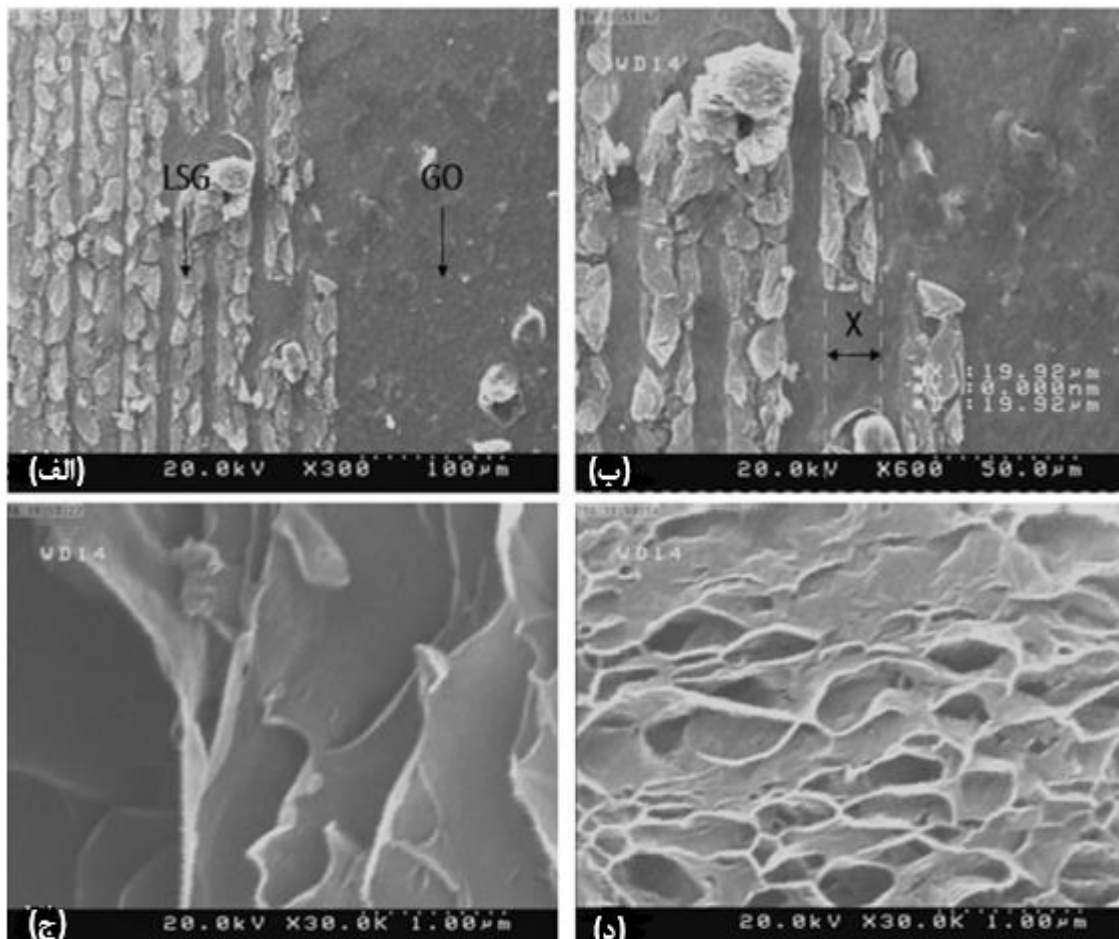
پس از سنتز گرافن صفحات گرافن LSG ایجاد شده در کنار فاز اکسید گرافن موجود با آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

شکل (۷) بهترین دید از روش کاری خراش لیزر را ارائه می کند، در قسمت های (الف) و (ب) اساس کار را که با خراش دادن سطح اکسید گرافن با لیزر و سنتز گرافن می باشد با میزان تغییر فاز و ایجاد گرافن به نوعی دید کلی از قطر بیم لیزر بدست می آید که حدود ۱۹/۹۲ میکرومتر می باشد همچنین قسمت های (ج) و (د) نشان دهنده گرافن سنتز شده به روش لیزر می باشند.



شکل (۶): تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از اکسید گرافن سنتز شده به روش هامرز (نماد -- ۶۰ نانومتری)

در شکل ۶ تشکیل صفحات اکسید گرافن مشاهده می شود به این منظور ۵ میلی لیتر محلول گرافن اکسید داخل جا نمونه ای

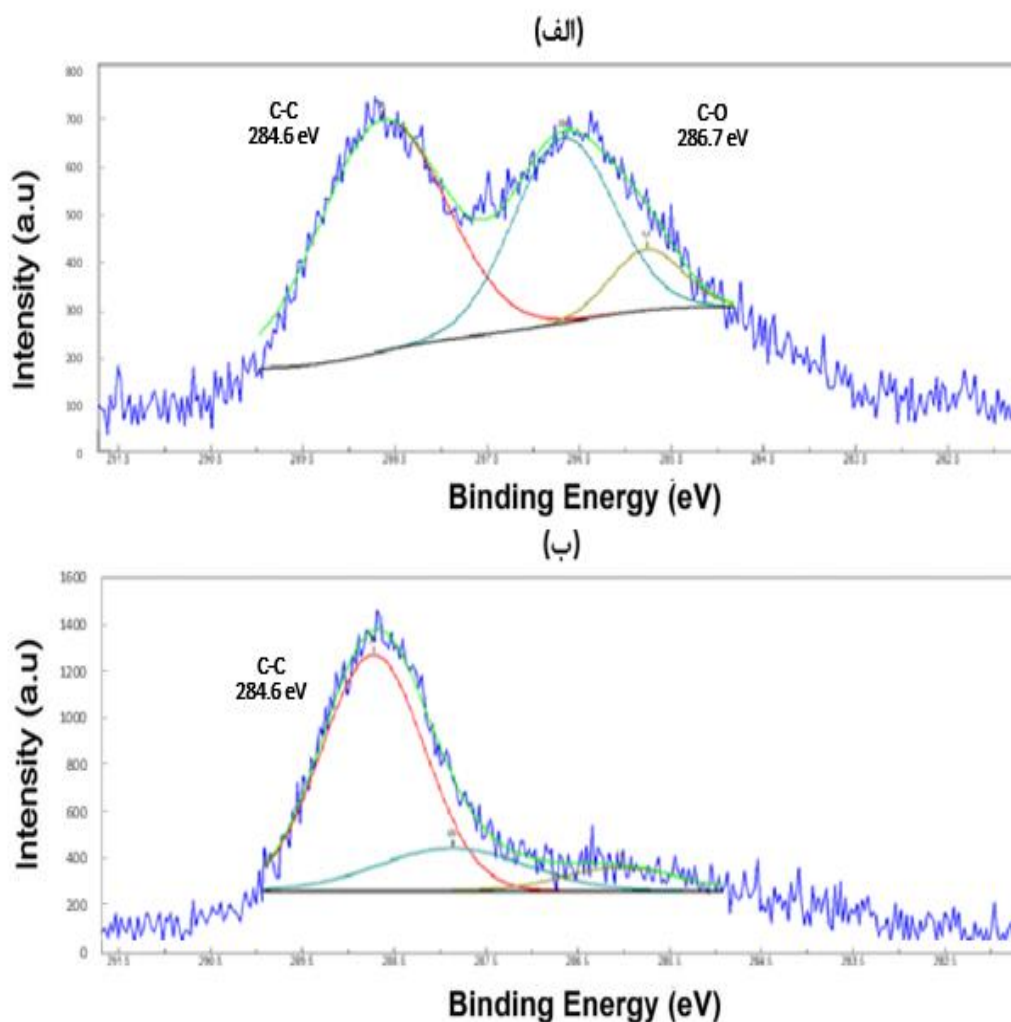


شکل (۷): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از روش کاری خراش لیزر برای احیای اکسید گرافن مطابق الگوی خاص الف و ب و تصاویر لایه های جدا شده گرافن در اشکال ج و د

### ۳-۳- آنالیز طیف نگاری فوتوالکترون پرتوی ایکس در سنتر گرافن

طیف بینی فوتوالکترون پرتو ایکس برای بررسی پیوندهای موجود در اکسید گرافن و گرافن می باشد. شکل (۸) طیف بینی فوتوالکترون پرتو ایکس برای بررسی پیوندهای موجود قبل و بعد از اعمال لیزر استفاده می شود در واقع قبل از اعمال لیزر با بررسی محلول اکسید گرافن پیوندهای کربن - اکسیژن و کربن - کربن مشهود است در حالی که بعد از اعمال لیزر و سنتر

گرافن پیوندهای کربن - کربن موجود در ترکیب مشاهده می شود.



شکل (۸): طیف بینی فوتوالکترون پرتو ایکس برای: (الف): قبل از اعمال لیزر و (ب): بعد از اعمال لیزر

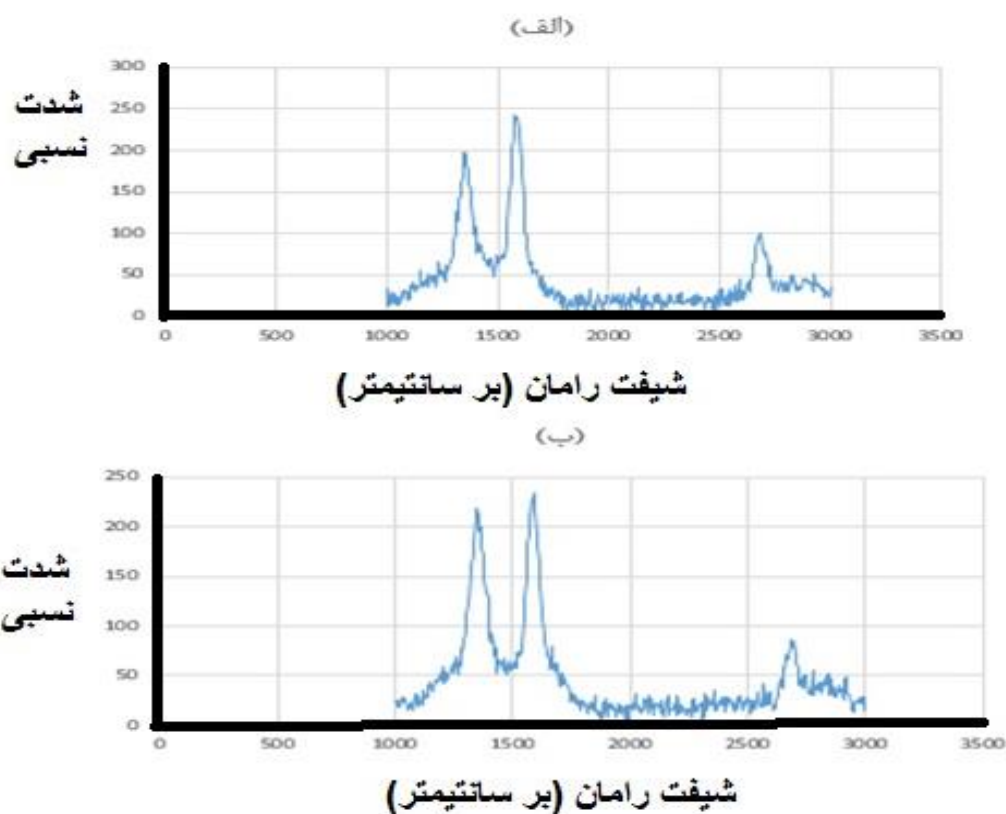
### ۳-۵- آنالیز رامان در سنتر گرافن

آزمون رامان برای بررسی کیفیت گرافن LSG تهیه شده از طریق مطالعه پیک G و D و نسبت آنها که نشان دهنده خواص

باشند و البته ارتفاع پیک 2D در این آنالیز نشان دهنده کیفیت گرافن سنتز شده می باشد [۲۱].

ماده سنتز شده خواهد بود. طیف سنجی رامان مطالعه ی نوعی از برهمکنش بین نور و ماده است که در آن، نور دچار پراکندگی غیر الاستیک می شود.

شکل ۹ آزمون رامان برای بررسی کیفیت گرافن LSG تهیه شده می باشد، همان طور که ملاحظه می شود. دو باند اساسی در طیف رامان وجود دارد. پیک های D و G به ترتیب طول موج های طیف رامان  $1327\text{cm}^{-1}$  و  $1578\text{cm}^{-1}$  هستند. باند G به دلیل مد گرافیتی (باند  $sp^2$ ) و باند D به دلیل مد الماس (باند  $sp^3$ ) می



شکل (۹): طیف سنجی رامان برای: (الف): قبل از اعمال لیزر و (ب): بعد از اعمال لیزر

یک الکتروود از جنس پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و یک الکتروود Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع انجام میگیرد. از محلول KCl نیم مولار برای آزمایش ها استفاده شده است. طیف سنجی امپدانس در پتانسیل مدار باز و از طریق یک سیگنال

۳-۶ - آزمون ولتامتری چرخه ای در خازن گرافنی ویژگی های الکتروشیمیایی توسط یک سلول سه الکتروودی استاندارد، از طریق آزمون های ولتامتری چرخه ای، شارژ و دشارژ گالوانوستاتیک و طیف سنجی امپدانس مورد بررسی قرار می گیرد. آزمون های ولتامتری در دمای اتاق با استفاده از



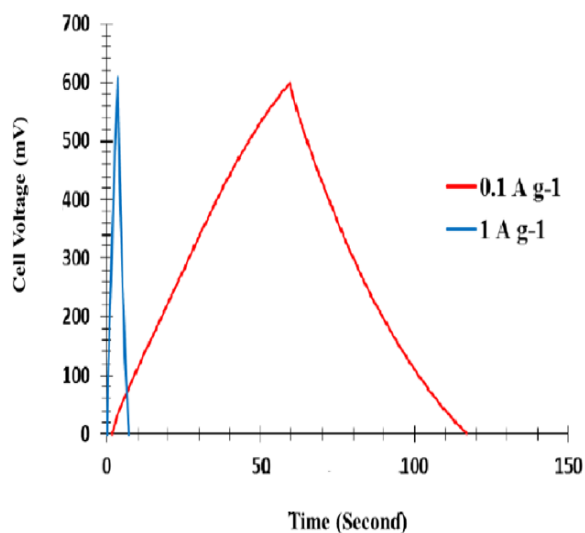
دشارژ در ابرخازن می باشد و ظرفیت ویژه ابرخازن با رابطه  $C_m = (I \times \Delta t) / \Delta V$  بدست می آید.

For  $I = 1 \text{ A g}^{-1}$ :

$$C_m = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V} = \frac{1 \times 6}{600 \times 10^{-3}} = 10 \text{ F g}^{-1}$$

For  $I = 0.1 \text{ A g}^{-1}$ :

$$C_m = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V} = \frac{0.1 \times 58}{600 \times 10^{-3}} = 9.7 \sim 10 \text{ F g}^{-1}$$



شکل (۱۱): نمودار شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک تحت محدوده ولتاژ ۰/۶ ولت

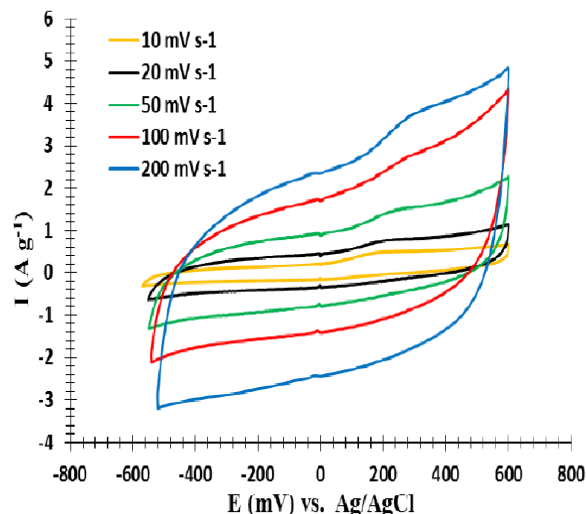
### ۳-۸ - آزمون گالوانواستاتیک در خازن گرافنی

در شکل (۱۲) وابستگی ظرفیت خازنی ابرخازن به میزان جریان دشارژ نشان داده شده است. این شکل نشان می دهد که میزان ظرفیت خازنی با افزایش جریان شارژ و دشارژ با شیب بسیار کمی کاهش می یابد. بنابراین نتیجه می شود که همه الکتروده های ست شده خواص شارژ و دشارژ فوق العاده ای حتی در جریان های دشارژ بالا از خود نشان می دهند. بنابراین می توانند گزینه مناسبی برای ابرخازن های صنعتی با توان بالا باشند. این

اختلال سینوسی با دامنه  $5 \text{ mV}$  در بازه فرکانسی  $0.1$  تا  $10000$  هرتز انجام یافته است.

عملکرد ابرخازن از طریق ۲ آزمون ولتاژمتری چرخه ای و آزمایشات شارژ/دشارژ گالوانواستاتیک مورد آنالیز قرار گرفت. ابرخازن عملکرد الکتروشیمیایی بالا با شکل CV تقریباً چهار گوش رفتار خازنی ایده الی را نشان می دهد.

همان طور که در شکل (۱۰) ملاحظه می شود در طول مدت زمان شارژ و دشارژ (قسمت اولیه نمودار رفت و قسمت اولیه نمودار برگشت) منحنی دارای شیب نسبتاً زیادی می باشد که نشان دهنده سرعت بالای شارژ و تخلیه است. همچنین در طول سیکل رفت و سیکل برگشت در این نمودار ها پیک خاصی ملاحظه نمی شود که به معنی عدم حضور اکسیداسیون و احیا در طول پروسه می باشد.

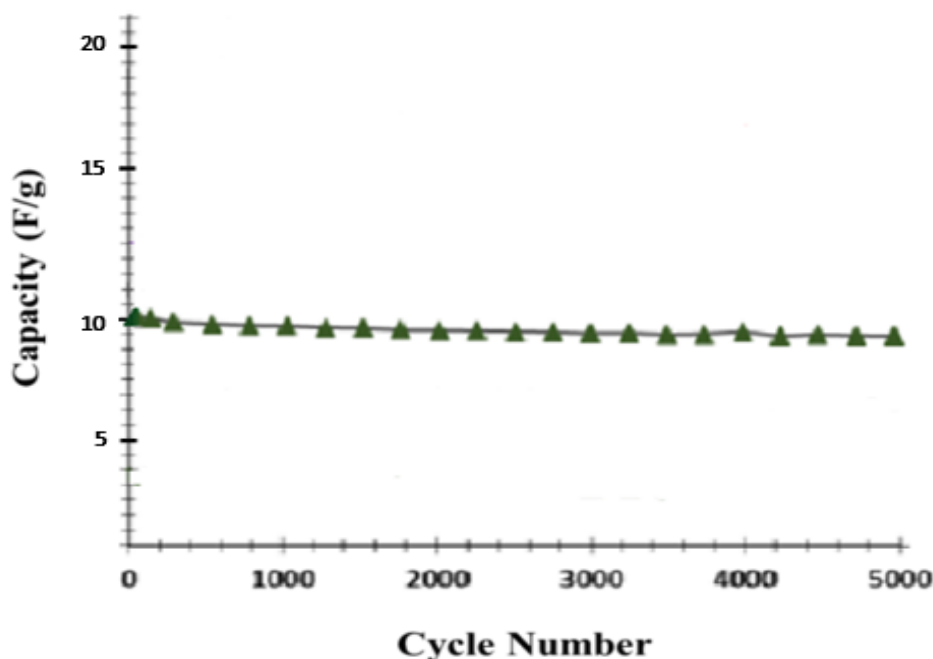


شکل (۱۰): نمودار ولتاژمتری چرخه ای برای ابرخازن گرافنی با تغییر سرعت رویش از  $10 \text{ mV/s}$  تا  $200 \text{ mV/s}$

### ۳-۷ - آزمون شارژ / دشارژ در خازن گرافنی

شکل (۱۱) نتیجه شارژ و دشارژ گالوانواستاتیک را نشان می دهد. همان گونه که در این شکل مشاهده می شود قسمت های شارژ و دشارژ نمودار تقریباً دارای یک تقارن آینه ای نسبت به هم می باشند این مساله نشان دهنده بازگشت پذیر بودن شارژ و

ابرخازن های الکتروشیمیایی می توانند به طور موثری شارژ/دشارژ شوند. ضمناً، LSG-EC نود و شش و نیم درصد درصد از ظرفیت اولیه اش بعد از ۱۰۰۰ چرخه، نگه می دارد.



شکل (۱۲): تغییر ظرفیت خازنی با جریان دشارژ دوره ای آزمون تکرار پذیری ابرخازن ساخته شده

#### ۴- نتیجه گیری

۴- آزمون رامان برای بررسی کیفیت گرافن LSG تهیه شده از طریق مطالعه پیک G و D و نسبت آنها که نشان دهنده خواص ماده سنتز شده می باشد البته ارتفاع پیک 2D در این آنالیز نشان دهنده کیفیت گرافن سنتز شده می باشد

۵- آزمایش های گالوانوستاتیکی ابرخازن در طول مدت زمان شارژ و دشارژ دارای شیب نسبتاً زیادی می باشد که نشان دهنده سرعت بالای شارژ و تخلیه است. همچنین در طول سیکل رفت و سیکل برگشت در این نمودار ها پیک خاصی ملاحظه نمی شود که به معنی عدم حضور اکسیداسیون و احیا در طول پروسه می باشد.

۶- ابرخازن های الکتروشیمیایی در روش لیزر می توانند به طور موثری شارژ / دشارژ شوند و ۹۷ درصد از ظرفیت اولیه را بعد از ۱۰۰۰ چرخه، نگه می دارند.

۱- تکنولوژی لیزر در روش LSG و لیتوگرافی بدون ماسک مهم ترین تمایز روش خراش لیزر با روش های مشابه جهانی می باشد.

۲- لیزر موجب کاهش همزمان و ورق ورق شدن صفحات اکسید گرافن و تولید یک شبکه LSG شد. این ساختار از آگلومره شدن صفحات گرافن جلوگیری کرد که یک مانع بزرگ در دستیابی به پتانسیل کامل ابرخازن بود و مساحت ویژه بالایی بیش از ۱۵۰۰ مترمربع بر گرم را ایجاد کرد.

۳- گرافن سنتز شده در روش خراش لیزر با مقیاس آزمایشگاهی و به شکل محدود می باشد اما بزرگترین حسن این روش امکان تولید مجموعه ای زیادی از ابزارهای الکترونیکی از جمله ابرخازن، با سرعت و کارایی بیشتر نسبت به روش های مشابه می باشد.

## ۵- مراجع

- [10] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett & K. M., "Graphene-based composite materials", *nature*, Vol. 442, No. 7100, pp. 282-286, 2006.
- [11] Miller, R John, R. A. Outlaw & B. C. Holloway, "Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance", *Science*, Vol. 329, No. 5999, pp. 1637-1639, 2010.
- [12] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An & R. S. Ruoff, "Graphene-based ultracapacitors", *Nano letters*, Vol. 8, No. 10, pp. 3498-3502, 2008.
- [13] Z. Li, Z. Zhou, G. Yun, K. Shi, XiaoweiLv, B. Yang, "A one-pot method for producing ZnO-graphenenanocomposites from graphene oxide for supercapacitors", *ScriptaMaterialia*, Vol. 68, No. 5, pp. 301-304, 2013.
- [14] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski & R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide", *Chemical Society Reviews*, Vol. 39, No. 1, pp. 228-240, 2010.
- [15] G. Katie, "Laser-scribed graphene presents an opportunity to print a new generation of disposable electrochemical sensors", *Nanoscale*, Vol. 6, No. 22, pp. 13613-13622, 2014.
- [16] M. F. El Kady, V. Strong, S. Dubin & R. B. Kaner, "Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors", *Science*, Vol. 335, No. 6074, pp. 1326-1330, 2012.
- [17] K. R. Ratinac, W. Yang, J. J. Gooding, P. Thordarson & F. Braet, "Graphene and related materials in electrochemical sensing", *Electroanalysis*, Vol. 23, No. 4, pp. 803-826, 2011.
- [18] El Kady, F. Maher & R. B. Kaner, "Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage", *Nature communications*, Vol. 4, No. 1475, pp. 1-9, 2013.
- [1] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P. L. Taberna & P. Simon, "Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon", *Nature nanotechnology*, Vol. 5, No. 9, pp. 651-654, 2010.
- [۲] س.ح. دانشمند، م.ذاکری، ع. محمد بیگی و ع. نظری، "تاثیر گرافن بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت مس/گرافن"، فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، شماره ۲، صفحه ۱۴۱-۱۴۸، تابستان ۱۳۹۴.
- [۳] ا. اسحاقی، ف. مجیری، ا. کرمی و ا. ابراهیم زاده، "اثر اعمال نانو فیلم کربن شبه الماسی بر بازدهی سلولهای خورشیدی سیلیکونی"، فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، شماره ۲، صفحه ۹-۱۵، تابستان ۱۳۹۴.
- [4] J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon & Y. Gogotsi, "Monolithic carbide-derived carbon films for micro-supercapacitors", *Science*, Vol. 328, No. 5977, pp. 480-483, 2010.
- [5] P. Simon & Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors", *Nature materials*, Vol. 7, No. 11, pp. 845-854, 2008.
- [6] L. Q. Mai, F. Yang, Y. L. Zhao, X. Xu & L. Xu, "Hierarchical MnMoO4/CoMoO4 heterostructured nanowires with enhanced supercapacitor performance", *Nature communications*, Vol. 2, No. 381, pp. 1-5, 2011.
- [7] Sieben, J. Manuel, E. Morallon & D. Cazorla Amorós, "Flexible ruthenium oxide-activated carbon cloth composites prepared by simple electrodeposition methods", *Energy*, Vol. 58, pp. 519-526, 2013.
- [8] J. Zhang, J. Jiang, H. Lib & X. S. Zhao, "A high-performance asymmetric supercapacitor fabricated with graphene-based electrodes", *Energy & Environmental Science*, Vol. 4, No. 10, pp. 4009-4015, 2011.
- [9] Sun, Yiqing, Q. Wu & G. Shi, "Graphene based new energy materials", *Energy & Environmental Science*, Vol. 4, No. 4, pp. 1113-1132, 2011.

- [19] El Kady, F. Maher & R. B. Kaner, "Direct laser writing of graphene electronics", ACS nano, Vol. 8, No. 9, pp. 8725-8729, 2014.
- [20] H. Tian, Y. Yang, D. Xie, Y. L. Cui, W. T. Mi, Y. Zhang & T. L. Ren, "Wafer-scale integration of graphene-based electronic, optoelectronic and electroacoustic devices", Scientific reports, Vol. 4, pp. 3598- 3606, 2014.
- [21] S. Abdolhosseinzadeh, H. Asgharzadeh & H. S. Kim, "Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide", Scientific reports, Vol. 5, pp. 10160-10167, 2015.

## Synthesis of Graphene by laser method for using in electrochemical capacitors

Shahab Khamene Asl<sup>1\*</sup>, Majid Namdar<sup>2</sup>

1- Assistant Professor, Department of Material Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

2- M.Sc., New Materials Lab., Department of Material Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

\*Corresponding author: sshahab\_kh@yahoo.com

---

### Abstract:

In this research work, laser scribed technique has been regarded to synthesize graphene on the surface of a DVD and manufacture graphene super capacitors. For this purpose, first, by Hummers method, graphite was converted to graphene oxide (GO) in an acidic environment containing Sodium nitrate, Potassium permanganate and sulfuric acid. Centrifuges and ultrasonic devices were utilized for the homogenization of graphene oxide solution. GO homogeneous solution was applied on the surface of specific DVDs and the set was dried at room temperature. For GO reduction and transform it into graphene, a suitable laser, with programming of super capacitor particular pattern was used. By applying an energy with the amount of resonance frequency of graphene and oxygen bond, the laser broke the connection and the reduction action and reaching to graphene was done. In this study, the process of graphene synthesis and applying the super capacitor specific pattern were carried out in single step that is the biggest advantage of laser scribed graphene (LSG) method.

In present study, TEM was utilized to examine the layered structure of GO, SEM was used for microstructural studies, two tests of cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge/discharge (CC) were applied to study the performance and power of energy storage in super capacitors, the XPS was used to investigate elements present in the layer applied on DVD, and the Raman spectroscopy was applied to investigate the quality of prepared graphene through studying G and D peaks.

### Key words:

Graphene, Laser Scribed Graphene, Synthesis, Hummer's Method, Supercapacitor.

---

Journal homepage: [ma.iaumajlesi.ac.ir](http://ma.iaumajlesi.ac.ir)

### Please cite this article using:

Shahab Khamene Asl, Majid Namdar, Synthesis of Graphene by laser method for using in electrochemical capacitors, in Persian, New Process in Material Engineering, 2018, 12(1), 107-119.