

لایه‌نشانی گرافن اکسید با استفاده از روش الکتروفوریتیک و تاثیر دمای عملیات حرارتی بر خصلت ابرخازنی

سعید برهانی^۱، مرتضی مرادی البرزی^{۱*}، محمدعلی کیانی^۲

^۱پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه هادی‌ها، کرج، ایران.

^۲پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۶/۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۱۰/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۰/۲۷

چکیده در این تحقیق روشی جدید و آسان برای ساخت آرایه‌ای از نانو صفحات گرافن اکسید کاهش یافته بر روی فوم نیکل متخلخل سه بعدی ارائه گردید. یک صفحه گرافن با لبه‌های تیز و چین‌خورده بر روی فوم نیکل به روش الکتروفوریتیک به دست آمد. الکترودهای ساخته شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مشخصه‌یابی گردیدند. صفحات گرافنی بر روی فوم نیکل در دماهای ۳۰۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت گاز آرگون به مدت ۴ ساعت بازپخت شدند. فعالیت الکتروشیمیایی ابرخازنی الکترودهای ساخته شده با استفاده از اندازه‌گیری پرشدن-تخلیه و ولتاژتری چرخه‌ای اندازه‌گیری شد. برای گرافن اکسید بازپخت شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد ظرفیت ویژه بالای ۱۴۸F/g در نرخ رویشی ۵mV/s به دست آمد که از ظرفیت ویژه گرافن اکسید بازپخت شده در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد (۱۱۵F/g)، گرافن اکسید بازپخت شده در ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد (۷۲F/g) و گرافن اکسید (۵۲F/g) بیشتر است. ابرخازن گرافن اکسید بازپخت شده در ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، یک پایداری چرخه‌ای طولانی همراه با ۹۶/۱٪ ظرفیت باقی‌مانده پس از ۲۰۰ چرخه را از خود نشان داد.

کلمات کلیدی: ابرخازن، گرافن اکسید، لایه‌نشانی الکتروفوریتیک، ظرفیت الکتروشیمیایی، کاهش حرارتی.

Deposition of Graphene Oxide Using Electrophoretic Method and Heat Treatment Temperature Effect on the Character of the Supercapacitor

Saeid Borhani¹, Morteza Moradi^{1*}, Mohammad Ali Kiani²

¹Materials and Energy Research Center, Department of Semiconductors, Karaj, Iran.

²Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.

Abstract In this research, We reported a novel and facile approach to fabricate rGO nanosheet arrays on 3D porous nickel foam. A graphene layer with the sharp edges and wrinkles was obtained on nickel foam by an electrophoretic deposition (EPD). The fabricated electrodes were characterized using scanning electron microscope (FE-SEM). The GO sheets on the nickel foam was annealed at 300 °C, 600 °C and 900 °C for 4 h under flow of Ar. The electrochemical activities of supercapacitors were assessed using cyclic voltammetry (CV) and charge-discharge measurements. A maximum specific capacitance of the Go annealed at 900 °C can reach up to 148Fg⁻¹ at a scan rate of 5mVs⁻¹, which is higher than Go annealed at 600 °C (115Fg-1), Go annealed at 300 °C (72Fg-1) and Go (52Fg-1). The supercapacitor based on a GO with 900 °C of annealing temperature showed long cycling stability with 96.1% of capacitance retention after 200 cycles.

Keywords: Supercapacitor, Graphene Oxide, Electrophoretic Deposition, Electrochemical Capacitance, Heat treatment.

۱- مقدمه

بحران آلودگی محیطزیست بر اثر استفاده بیش از پیش از سوخت‌های فسیلی و خطر از بین رفتن ذخایر و منابع طبیعی، بالا رفتن مصرف انرژی به دلیل رشد ناهمگون صنایع و افزایش روز افزون جمعیت، چشم‌انداز وخیمی را از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی پیش‌روی جهان قرار داده است. از همین‌رو، تولید و ذخیره انرژی الکتروشیمیایی همواره به عنوان یکی از گزینه‌های جایگزین این سوخت‌ها به عنوان منابع انرژی و توان مطرح بوده است [۱]. سیستم‌های ذخیره و تبدیل انرژی الکتروشیمیایی شامل باتری‌ها، پیل‌های سوختی و ابرخازن‌ها می‌باشند. در این میان، خازن‌های الکتروشیمیایی یا ابرخازن‌ها به دلیل خواص قابل توجهی نظیر چگالی توان و عمر چرخه‌ای بالا به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و تحقیقات بر روی این سیستم‌ها ادامه دارد [۲]. ابرخازن‌ها چگالی توان به مراتب بزرگتری از باتری‌ها و پیل‌های سوختی دارند و در عین حال چگالی انرژی آن‌ها از خازن‌های معمولی بسیار بالاتر است [۳] به همین دلیل، ابرخازن‌ها به عنوان سیستم‌های ذخیره کننده انرژی به ویژه در کاربردهایی که نیاز به توان بالا دارند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از طریق طراحی مناسب و دقیق سل، توان و انرژی ویژه ابرخازن‌ها قادر به پوشش و تأمین انرژی به تنهایی نیز می‌باشند. در خازن‌های الکتروشیمیایی انرژی الکتریکی در لایه دوگانه الکتروشیمیایی (لایه هلمهولتز^۱)، در فصل مشترک الکتروکترولیت/جامد/الکتروکترولیت مایع، ذخیره می‌شود. ضخامت این لایه بسته به غلظت الکتروکترولیت و اندازه یون‌ها در محدوده ۱۰-۵ Å است و از آرایش‌بندی یون‌های درون الکتروکترولیت در مقابل صفحات الکترودی به وجود می‌آید.

خازن‌های الکتروشیمیایی را برپایه مکانیسم ذخیره بار می‌توان به سه گروه دسته بندی کرد. نوع اول خازن‌های لایه دوگانه الکتروشیمیایی^۲ (EDLC) هستند. در این خازن‌ها از مواد فعال کربنی با مساحت سطح ویژه بالا استفاده می‌شود. دسته دوم تحت عنوان شبه خازن‌ها^۳ و یا ابرخازن‌های اکسایش - کاهش شناخته می‌شوند. در این دسته، از اکسیدهای

فلزات واسطه و نیز پلیمرهای هادی به عنوان مواد فعال استفاده می‌شود. گروه آخر خازن‌های هیبریدی هستند که در آن‌ها از مواد الکترودی کامپوزیت (خازنی و شبه‌خازنی) استفاده می‌شود و به این ترتیب عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهند. در ابرخازن‌های متکی بر لایه دوگانه الکتروشیمیایی، ذخیره بار الکتریکی با استفاده از تشکیل لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک الکتروکترولیت/الکتروکترولیت است و ظرفیت ذخیره بار در آن‌ها متناسب با مساحت سطح الکتروکترولیت مثبت و منفی است. انتظار می‌رود که مواد دارای سطح ویژه بزرگ و مقاوم در برابر جذب و واجذب یون‌های الکتروکترولیت مواد ایده آلی در این خصوص باشند. در این ابرخازن‌ها به جای کاتد و آند از لفظ الکتروکترولیت مثبت و منفی استفاده می‌شود، چون هیچ واکنش اکسایشی و کاهش‌ی در آنها انجام نمی‌شود [۲].

شبه‌خازن‌ها، ابرخازن‌هایی متکی بر انجام واکنش‌های فارادایی می‌باشند که به همین دلیل به آنها شبه خازن می‌گویند. به واسطه رفتار اکسایش - کاهش رفتاری شبه خازنی به این مواد نسبت داده می‌شود و در واقع نوعی باتری لایه نازک قابل شارژ را تشکیل می‌دهند [۴].

در خازن‌های هیبریدی برای بهبود عملکرد و کارایی، از مزایای هر دو سیستم EDLC و شبه‌خازنی بهره گرفته می‌شود. در حقیقت خازن‌های هیبریدی از واکنش‌های فارادایی و غیرفارادایی به صورت هم‌زمان برای ذخیره بار بهره می‌گیرند، و بدین ترتیب دارای چگالی انرژی و توانی به مراتب بالاتری از خازن‌های لایه دوگانه الکتروشیمیایی هستند بدون این‌که کاهش چشمگیری در عمر چرخه‌ای آن‌ها ایجاد شود. براساس آرایش الکتروکترولیت، این سیستم‌ها به سه دسته مواد کامپوزیتی، ابرخازن‌های نامتقارن و سیستم‌های شبه باتری^۴ تقسیم‌بندی می‌شوند [۵]. در سال ۲۰۱۶ ونگ و همکاران کامپوزیتی از گرافن و نیکل اکسید سنتز کردند تا به عنوان الکتروکترولیت مثبت در سیستم ابرخازنی استفاده کنند [۶]. در این کار نیکل اکسید رفتار شبه‌خازنی و گرافن رفتار ابرخازنی لایه دوگانه از خود نشان می‌دهد، بنابراین این الکتروکترولیت ساخته شده رفتار خازن هیبریدی از خود نشان می‌دهد.

¹ Helmholtz layer² Electrochemical Double Layer Capacitor³ Pseudo-capacitors⁴ Battery-type systems

گرافنی رفتار ابرخازنی آنها مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به این که لایه‌های گرافنی نسبت به لایه‌های گرافن اکسید از رسانندگی الکتریکی بالاتری برخوردار هستند مشاهده شد که الکترودهای ساخته شده پس از کاهش به روش حرارتی رفتار ابرخازنی بسیار مناسب‌تری از خود نشان می‌دهند. یکی از دلایل این رفتار مناسب ابرخازنی استفاده از روش جدید و تکرارپذیر الکتروفوریتیک می‌باشد که موجب تشکیل لایه‌ای از ماده فعال بر روی بستر می‌شود که بدون استفاده از بایندر^۲ دارای پایداری مناسبی است.

۲- روش تحقیق

۲-۱ مواد اولیه

مواد شیمیایی به کار رفته در این تحقیق شامل گرافیت، Na_2SO_4 و اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)، KMnO_4 ، HCl ، H_2O_2 ، H_2SO_4 ، KOH محصول شرکت مرک^۳ آلمان هستند. در تمامی مراحل تجربی اعم از شستشوی ظروف آزمایشگاهی، مراحل مختلف سنتز، محلول سازی‌ها و غیره از آب دوبار تقطیر استفاده شده است.

۲-۲ تجهیزات

جهت توزین وزن مواد فعال الکترودهای ساخته شده از ترازوی دیجیتال Metler و جهت انجام کاهش به روش حرارتی کوره الکتریکی قابل برنامه‌ریزی تحت گاز آرگون استفاده شد. برای شناسایی مواد سنتز شده از پراش سنج اشعه ایکس فیلیپس مدل $\text{pw}3710$ هلند مجهز به آند مسی با طول موج $1/54$ آنگستروم تولید شده در 40 kV و 30 mA با اندازه گام $0/04$ درجه بر ثانیه، طیف‌سنج رامان Bruker آلمان، طیف‌سنج فوتوالکترون اشعه ایکس (VG Microtech, XPS) استفاده شده است. همچنین برای شناسایی مورفولوژی مواد سنتزی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۴ (FE-SEM) مدل Mira ۳-XMU استفاده شده است.

در نهایت به کمک دستگاه پتانسیواستات مدل

براساس ترکیب شیمیایی، مواد الکترودی مختلفی در ابرخازن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. از جمله این مواد می‌توان به اکسیدهای فلزی نظیر اکسید روتنیم (RuO_2) [۷]، اکسید ایریدیم (IrO_2) [۸]، اکسیدهای آهن (Fe_2O_3) [۹] و (Fe_3O_4) [۱۰]، اکسید منگنز (MnO_2) [۱۱]، و اکسید نیکل (NiO) [۱۲]، پلیمرهای هادی نظیر پلی‌تیوفن [۱۳]، پلی‌پیرول (PPy) [۱۴] و پلی‌آنیلین (PANI) [۱۵] و نیز انواع کربنی نظیر آبروزل‌های کربنی [۱۶]، کربن فعال [۱۷]، نانولوله‌های کربنی [۱۸] و گرافن [۱۹] نام برد. در انتخاب مواد فعال الکترودی برای کاربردهای ابرخازنی، دو ویژگی «رسانندگی بالا» و «سطح مقطع بالا» از اهمیت بسیار بالایی برخوردار هستند.

کربن رایج‌ترین ماده الکترودی است که به صورت تجاری نیز در ابرخازن‌ها به کار گرفته می‌شود. انواع مختلفی از مواد کربنی به عنوان مواد فعال الکترودی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند. این مواد غالباً دارای مساحت سطح زیاد در محدوده $2000-1000 \text{ m}^2/\text{g}$ هستند. در حال حاضر کربن فعال، ماده‌ای است که بیش از سایرین در مصارف تجاری به کار گرفته می‌شود. اما پیش‌بینی می‌شود که گرافن، «آلوتروپ دو بُعدی کربن»، که در سال ۲۰۰۴ پایداری حالت تک‌لایه آن به اثبات رسید [۲۰]، نسل بعدی الکترودهای ابرخازنی باشد که جایگزین کربن فعال خواهد شد. مواد برپایه گرافن به دلیل خواص مکانیکی و الکتریکی منحصر به فرد و نیز مساحت سطح زیاد مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. اخیراً ظرفیت تک‌لایه‌ای از گرافن حدود $21 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ گزارش شده، که در حقیقت حد بالای ظرفیت خازنی برای تمامی مواد کربنی به حساب می‌آید [۲۱]. به این ترتیب، در صورت استفاده از تمامی سطح مواد گرافنی خازن‌های الکتروشیمیایی برپایه این مواد می‌توانند ظرفیت‌هایی بالا در حد $550 \text{ F}/\text{g}$ را ایجاد کنند [۲۲].

در این تحقیق ابتدا گرافن اکسید به روش هامرا^۱ سنتز شده و روی بستری از فوم نیکل به روش الکتروشیمیایی لایه نشانی شد. سپس لایه‌های گرافن اکسید لایه نشانی شده به روش حرارتی کاهش داده شدند و با تبدیل آنها به لایه‌های

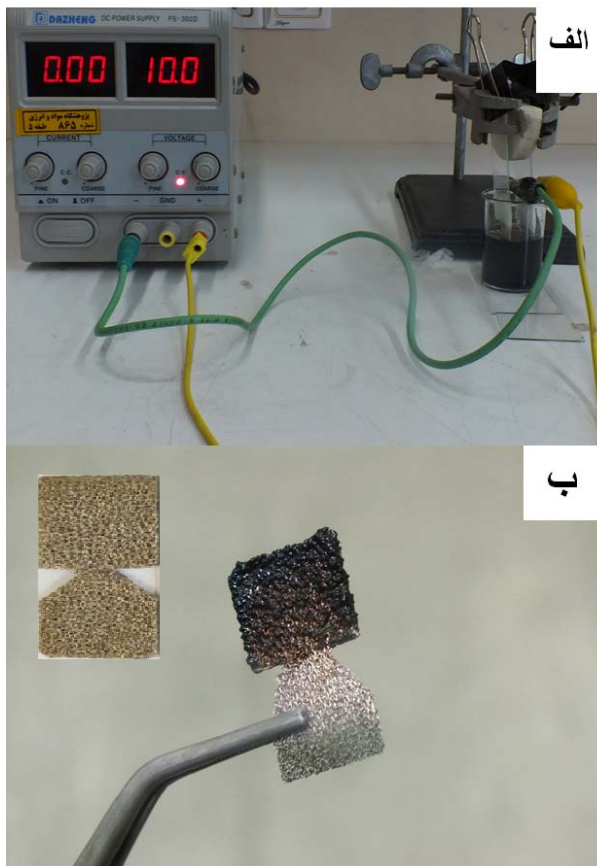
² Binder

³ Merck

⁴ The field emission scanning electron microscope

¹ Hummer's method

به روش الکتروفوریتیک^۳ روی فوم نیکل نشانده شد. پس از انجام لایه نشانی الکتروود به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای 60°C قرار گرفت تا آب سطحی تشکیل یافته روی آن خشک شود، سپس به مدت ۷۲ ساعت درون دستگاه فریز درایر قرار گرفت تا کاملاً خشک گردد. در شکل (۱) سیستم لایه نشانی به همراه فومهای نیکل بریده شده قبل و بعد از لایه نشانی نشان داده شده است. همچنین شکل شماتیک انجام لایه نشانی گرافن اکسید بر روی فوم نیکل به روش الکتروفوریتیک در شکل (۲) مشاهده می‌گردد.



شکل ۱. الف) سیستم لایه نشانی به روش الکتروفوریتیک، (ب) فومهای نیکل قبل و بعد از لایه نشانی گرافن اکسید.

۲-۵ کاهش حرارتی

جهت بررسی تاثیر کاهش به روش حرارتی بر ظرفیت ابرخازنی الکترودهای لایه نشانی شده با گرافن اکسید، ۳ عدد از الکترودهای ساخته شده انتخاب و به ترتیب در دماهای 300°C ، 600°C و 900°C به مدت ۴ ساعت در کوره تیوبی تحت اتمسفر گاز آرگون قرار داده شدند.

Origaflex تست‌های ابرخازنی شامل ولتامتری چرخه‌ای^۱ و پرشدن-تخلیه^۲ انجام شد.

۲-۳ سنتز گرافن اکسید

گرافن اکسید به روش هامر سنتز شد [۲۳]. در این روش، ۲ گرم از گرافیت به ۹۲ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ که در داخل حمام یخ سرد شده بود، افزوده شد. به مخلوط حاصل پس از همگن شدن با استفاده از همزن مغناطیسی، ۱۲ گرم پرمنگنات پتاسیم (KMnO_4) و ۲ گرم نیترات سدیم (NaNO_3) به آرامی افزوده گردید. این افزایش به گونه‌ای صورت گرفت که دما از 15°C تجاوز نکند. سپس، محلول حاصل تا دمای 35°C حرارت داده و در این دما به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. در مرحله بعد ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آرامی به محلول اضافه گردید، پس از آن دمای محلول تا 90°C افزایش یافت. پس از گذشت ۳۰ دقیقه برای توقف اکسایش، ۵۶۰ میلی‌لیتر دیگر آب مقطر و در نهایت ۱۰ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ اضافه گردید. در این مرحله، باقی‌مانده KMnO_4 کاهش می‌یابد. نمونه حاصل با کاغذ صافی جدا شده و چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده می‌شود. در نهایت، نمونه دوباره در داخل آب ریخته شده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. پس از آن ماده جامد حاصل از طریق سانتریفیوژ جدا شده و به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون در دمای 60°C قرار گرفت تا خشک شود.

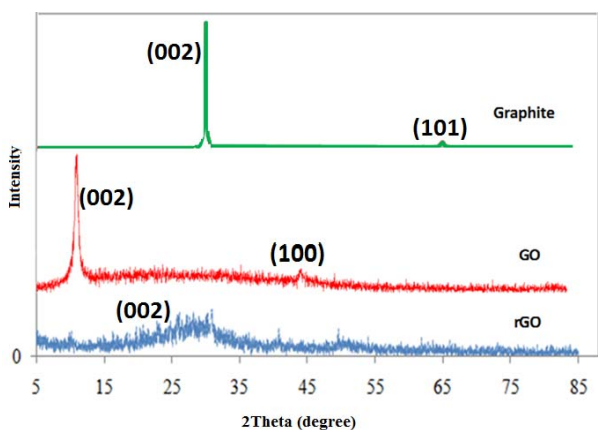
۲-۴ تهیه الکترودها

برای تهیه الکترودها ۱۰ میلی‌گرم از گرافن اکسید در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفت تا ذرات گرافن اکسید کاملاً در آب پراکنده و سوسپانسیونی یکنواخت تشکیل شود. سپس ۱ سانتی‌متر مربع از فوم نیکل به عنوان قطب مثبت به همراه الکترودی از جنس استیل به عنوان قطب منفی داخل سوسپانسیون گرافن اکسید قرار گرفت و با اعمال ولتاژ ۱۰ ولت بین دو الکتروود به مدت ۱۵ دقیقه لایه‌ای از گرافن اکسید

¹ Cyclic voltammetry

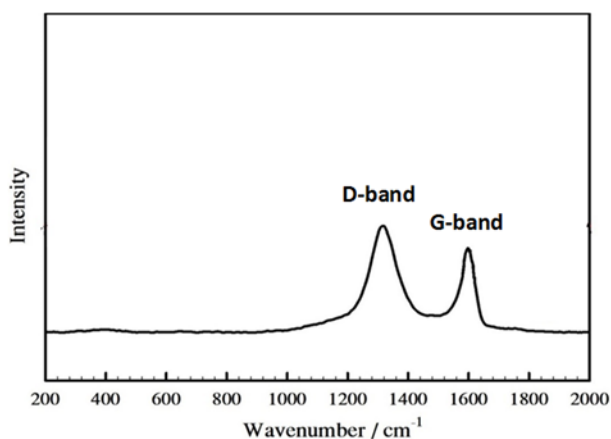
² charge- discharge

³ Electrophoretic



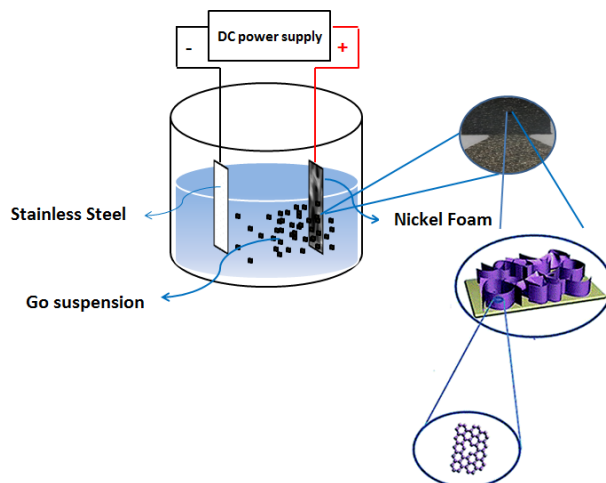
شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) گرافیت، گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته تحت دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد.

جهت بررسی ساختاری و شناسایی گرافن اکسید کاهش داده شده به روش حرارتی طیف‌سنجی رامان که تکنیکی غیرتخریبی است، به کار گرفته شد. طیف رامان گرافن اکسید کاهش داده شده در دمای ۹۰۰°C در شکل (۴) نشان داده شده است. در این طیف دو پیک شدید در 1335cm^{-1} (باند D) و 1594cm^{-1} (باند G) دیده می‌شود. باند D مربوط به حرکت کششی پیوند درون صفحه‌ای زوج اتم‌های کربن sp^2 است (فونون‌های E_{2g}) و نشان‌دهنده وجود نقص در شبکه sp^2 است، حال آن‌که باند G از مد تنفس حلقه‌ای تقارن A_{1g} نشأت می‌گیرد [۲۶].



شکل ۴. طیف رامان نمونه گرافن اکسید کاهش یافته در ۹۰۰°C.

جهت بررسی میزان اکسایش و طبیعت پیوندهای شیمیایی در نمونه گرافن اکسید از آنالیز طیف‌سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) استفاده گردید. شکل (۵)



شکل ۲. شکل شماتیک انجام لایه نشانی گرافن اکسید روی فوم نیکل به روش الکتروفوریتیک.

۲-۶ مطالعات الکتروشیمیایی

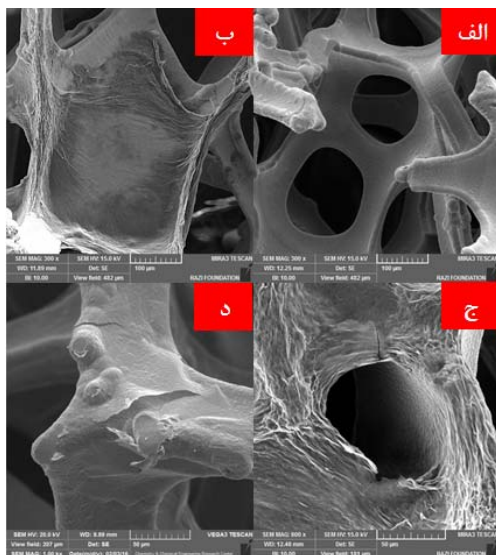
جهت انجام مطالعات الکتروشیمیایی محلول ۶ مولار از پتاسیوم هیدرواکسید (KOH) ساخته و برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروشدهای ساخته شده از تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای و پرشدن-تخلیه در جریان ثابت استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ مشخصه‌یابی

برای تایید سنتز «گرافن اکسید» و «گرافن اکسید کاهش داده شده به روش حرارتی» از این نمونه‌ها طیف سنجی XRD به عمل آمد که طیف‌های مربوطه به همراه طیف گرافیت طبیعی در شکل (۳) نشان داده شده است. الگوی پراش ایکس گرافن اکسید یک پیک بزرگ را در محدوده $2\theta = 10/24^\circ$ نشان می‌دهد که مربوط به بازتاب (۰ ۰ ۱) آن می‌باشد. این بازتاب، تایید کننده ساختار گرافن به همراه گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بوده و نشان‌دهنده اکسیداسیون قوی گرافیت و سنتز صحیح گرافن اکسید است [۲۴]. همچنین در این شکل هیچ‌کدام از پیک‌های مربوط به گرافیت مشاهده نمی‌شود [۲۵]. گرافن اکسید کاهش یافته دارای یک پیک پهن در زاویه $2\theta/5$ درجه که مطابق با صفحه $7/6$ آنگستروم است. این نتایج پراش اشعه ایکس به لایه لایه شدن و کاهش گرافن اکسید و فرایندهای حذف مولکول‌های آب جای گرفته و گروه‌های اکسیدی مربوط می‌شود.

جهت نشان دادن انجام لایه نشانی صفحات گرافن اکسید بر روی بستر فوم نیکل، تصاویر FESEM مربوط به بستریهای فوم نیکل قبل و بعد از لایه نشانی در شکل (۷) نشان داده شده است. تصویر (الف) بستری از فوم نیکل را قبل از لایه نشانی در بزرگنمایی ۳۰۰ نشان می‌دهد، تصاویر (ب)، (ج) و (د) که به ترتیب در بزرگنمایی‌های ۳۰۰، ۸۰۰ و ۲۰۰۰۰ گرفته شده‌اند انجام لایه نشانی صفحات گرافن اکسید روی بستر فوم نیکل را به خوبی تایید می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌گردد صفحات گرافن اکسید بر روی خلل و فرج فوم نیکل نشاند و اسکلت فوم نیکل با این صفحات پوشانده شده است.

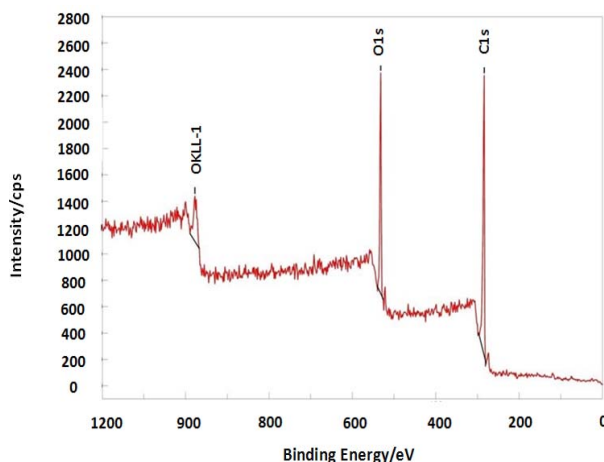


شکل ۷. تصاویر FESEM مربوط به فوم نیکل قبل (الف)، با بزرگنمایی ۳۰۰ برابر) و بعد از لایه نشانی گرافن اکسید (ب، ج و د با بزرگنمایی‌های ۳۰۰، ۸۰۰ و ۲۰۰۰۰ برابر).

۳-۳ بررسی خواص الکتروشیمیایی نمونه‌ها

عملکرد الکتروشیمیایی نمونه‌های گرافن اکسید قبل و بعد از انجام کاهش به روش حرارتی در دماهای ۳۰۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد با سیستم سه الکترودی در جریان ثابت در محلول ۶M KOH مورد بررسی قرار گرفت. در سیستم سه الکترودی از الکتروده Hg/Hg_2Cl_2 به عنوان الکتروده مرجع^۲، الکتروده پلاتینی به عنوان الکتروده کانترا^۳ و الکتروده ساخته شده به عنوان الکتروده کار^۴ به کار گرفته شد.

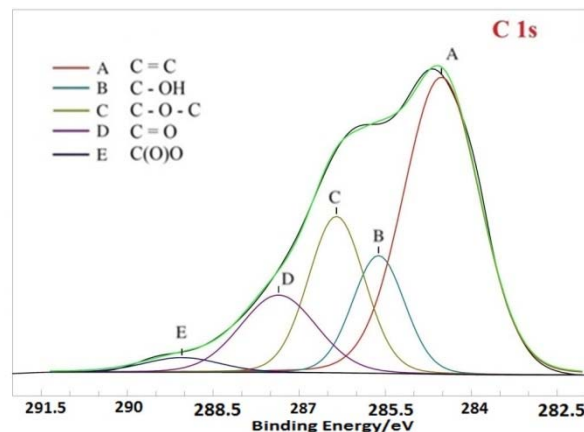
نشان دهنده طیف XPS ناحیه وسیع نمونه گرافن اکسید است. همان‌طور که دیده می‌شود پیک‌های $O1s$ و $C1s$ در نمونه ظاهر شده‌اند.



شکل ۵. طیف XPS ناحیه وسیع گرافن اکسید.

شکل (۶) طیف با بزرگنمایی بالای $C1s$ نمونه را نشان

می‌دهد. این پیک با استفاده از نرم‌افزار Spectra Data Processing (XPS international llc) v.4.10 دکانولوشن^۱ شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود این پیک را می‌توان به پنج جزء مرتبط با اتم‌های کربن در گروه‌های عاملی متفاوت ساده سازی نمود: (A) کربن غیر متصل به اکسیژن در $284,6eV$ کربن در پیوند C-O در $285,73eV$ کربن اپوکسی در حدود $286,23eV$ کربن کربونیل در $287,36eV$ و کربن در پیوند C=C-O در $289,10eV$. این مقادیر مطابق با گزارش‌های پیشین است [۲۷].



شکل ۶. طیف XPS با بزرگنمایی زیاد در ناحیه $Cs1$ در گرافن اکسید.

² Reference electrode

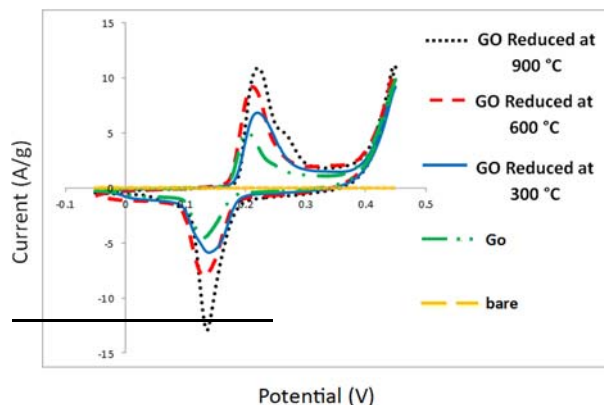
³ Counter electrode

⁴ Working electrode

¹ Deconvolution

۳-۳-۱ مطالعات ولتامتری چرخه‌ای

به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های تهیه شده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای در سرعت‌های روبش مختلف استفاده گردید. شکل (۸) منحنی‌های CV الکترودهای ساخته شده در سرعت روبش ۵ mV/s را نشان می‌دهد.



شکل ۸. منحنی‌های CV الکترودهای ساخته شده در سرعت روبش ۵ mV/s.

در نمودارهای مربوط به هر یک از الکترودها پیک‌های اکسایش - کاهش مشاهده می‌شود که می‌توان آنها را به اکسایش و کاهش برگشت‌پذیر گروه‌های عاملی روی صفحات کربنی نسبت داد.

همان‌طور که انتظار می‌رفت با افزایش دمای کاهش به روش حرارتی تا ۹۰۰°C به دلیل حذف گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار منجر به ایجاد مسیرهای جدید و تسهیل شده برای انتقال الکترون و در نتیجه بهبود هدایت الکتریکی و رفتار ابرخازنی ماده فعال می‌شود. از نظر تئوری، منحنی ولتاموگرام ابرخازن ایده‌آل به شکل مستطیلی است چرا که ظرفیت در سرعت خطی پرشدن - تخلیه ($v = dv/dt$ ثابت) ثابت خواهد بود لذا هر چه این نمودار پهن‌تر و متقارن‌تر باشد (بازه جریان و پتانسیل بالاتر) خاصیت ابرخازنی بهتری مشاهده می‌شود.

مقدار ظرفیت ابرخازنی برحسب فاراد بر گرم (F/g) به کمک تست ولتامتری چرخه‌ای از رابطه زیر به دست می‌آید [۲۵]:

$$C = \frac{\int idv}{m\mu\Delta v} \quad \text{(معادله ۱)}$$

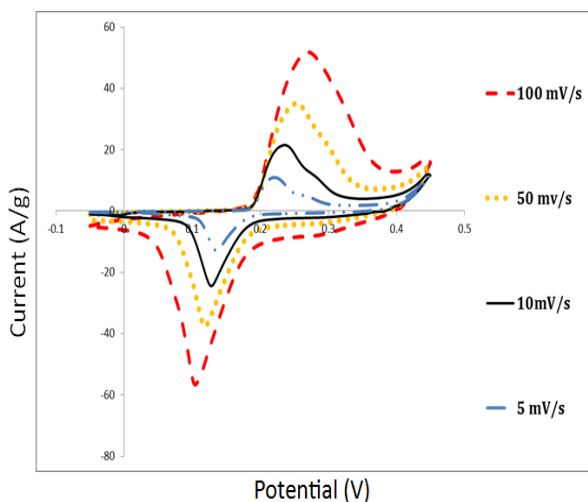
در رابطه (معادله ۱) i و v به ترتیب جریان برحسب آمپر (A) و ولتاژ برحسب ولت (V) هستند، μ سرعت روبش برحسب ولت بر ثانیه (V/s)، m جرم ماده فعال نشانده شده بر

روی الکترودها برحسب گرم (g) و ΔV پنجره پتانسیل اعمال شده می‌باشد. در واقع انتگرال در صورت رابطه بالا مساحت داخل نمودار CV را به دست می‌دهد [۲۶،۶]. لذا به کمک معادله (۱) ظرفیت ویژه هر یک از مواد فعال ابرخازنی به دست آمد که در جدول (۱) مشاهده می‌شود.

جدول ۱. ظرفیت ویژه مواد فعال ابرخازنی در سرعت روبش ۵ mV/s.

ماده فعال	ظرفیت ویژه (F/g)
Go	۵۲
GO Reduced at ۳۰۰°C	۷۲
GO Reduced at ۶۰۰°C	۱۱۵
GO Reduced at ۹۰۰°C	۱۴۸

به منظور بررسی اثر سرعت روبش، ولتامتری چرخه‌ای نمونه گرافن اکسید کاهش یافته به روش حرارتی در ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در سرعت‌های روبش مختلف ۱۰۰-۵ mV/s انجام و نتایج حاصل در شکل (۹) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش سرعت روبش فاصله پیک‌های اکسایش - کاهش افزایش یافته و سیستم به صورت برگشت‌ناپذیر درآمده است.

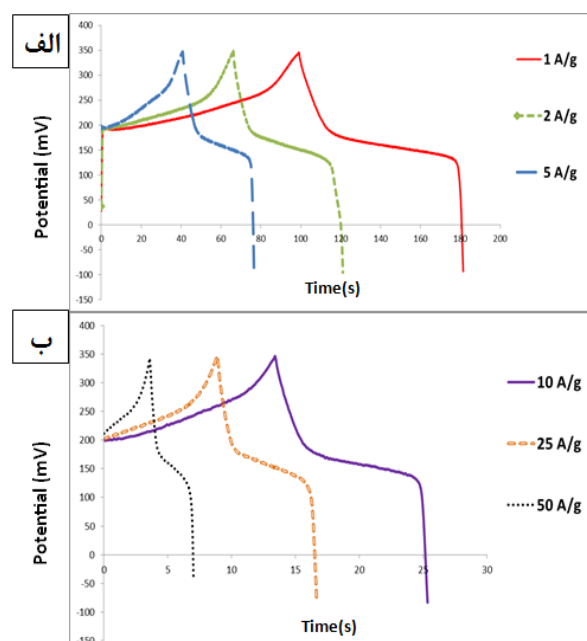


شکل ۹. منحنی‌های CV گرافن اکسید کاهش یافته در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در سرعت‌های روبش مختلف ۱۰۰-۵ mV/s.

۳-۳-۲ مطالعات پرشدن - تخلیه

ظرفیت و رفتار عمر چرخه‌ای الکترودهای تهیه شده از طریق تکنیک کرونیوتانسیومتری مورد بررسی قرار گرفت. منحنی‌های پرشدن - تخلیه نمونه‌ها در الکترولیت ۶M KOH

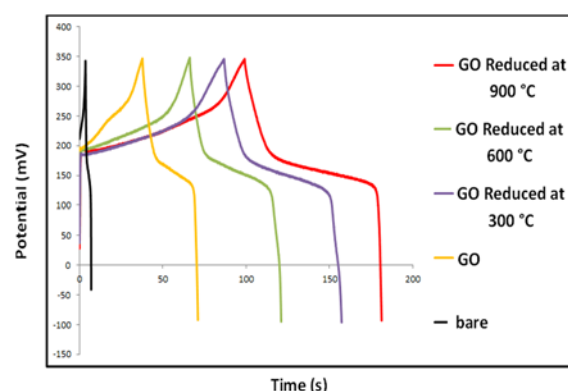
شکل (۱۱) پرشدن- تخلیه صفحات گرافن اکسید کاهش یافته تحت دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در چگالی‌های جریان مختلف ۱-۵۰ A/g را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود منحنی پرشدن- تخلیه الکتروود ساخته شده کاملاً از حالت متساوی‌الساقینی مختص ابرخازن‌های EDLC دور بوده و به وضوح ذخیره بار را از طریق واکنش‌های شبه خازنی نشان می‌دهد [۵]. مطابق با انتظار، با افزایش چگالی جریان تخلیه از طول زمان تخلیه کاسته شده و افت اهمی سیستم افزایش می‌یابد.



شکل ۱۱. منحنی پرشدن- تخلیه صفحات گرافن اکسید کاهش یافته در دمای ۹۰۰°C تحت چگالی جریان (الف) ۱-۵۰ A/g (ب) ۱۰-۵۰ A/g.

ظرفیت ویژه تخلیه محاسبه شده تحت چگالی جریان‌های ۱-۵۰ A/g طبق معادله (۲) برای نمونه گرافن اکسید کاهش یافته تحت دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. بر همین اساس نمودار ظرفیت ویژه برحسب چگالی جریان در شکل (۱۲) رسم شده که نشان دهنده توانایی سیستم در ارائه ظرفیت در چگالی جریان‌های زیاد است که مهم‌ترین ویژگی ابرخازن‌های توان بالا می‌باشد.

تحت جریان ۱ A/g در شکل (۱۰) نشان داده شده است.



شکل ۱۰. منحنی‌های پرشدن- تخلیه نمونه‌ها در جریان ۱ A/g.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود افت ناگهانی پتانسیل در ابتدای دشارژ (افت اهمی) در نمونه GO Reduced at ۹۰۰°C در جریان تخلیه‌ای معین نسبت به سه نمونه دیگر کمتر است که حاکی از مقاومت داخلی الکتروود در این نمونه می‌باشد. افت اهمی از اتصال‌های الکتریکی و ماده فعال، مقاومت یونی محلول الکتروولیت و مقاومت مهاجرت یونی در ماده الکتروودی نشأت می‌گیرد. براساس منحنی‌های پرشدن- تخلیه نمونه‌ها در شکل (۱۰) مقاومت داخلی نمونه‌ها با افزایش دمای پخت رو به کاهش می‌گذارد. برای محاسبه ظرفیت از طریق نمودارهای پرشدن- تخلیه از رابطه زیر استفاده می‌شود [۲۵]:

$$C_{sp} = \frac{I \Delta t}{m \Delta V} \quad \text{معادله (۲)}$$

در این رابطه C_{sp} ظرفیت ویژه بر حسب فاراد بر گرم (F/g)، I جریان تخلیه برحسب A، Δt مدت زمان تخلیه برحسب ثانیه، m جرم ماده فعال پوشش داده شده روی بستر و ΔV بازده پتانسیل تخلیه پس از افت اهمی برحسب ولت است [۲۷]. بر این اساس در جدول (۱) ظرفیت ویژه الکتروودهای ساخته شده تحت جریان ۱ A/g مشاهده می‌شود.

جدول ۲. ظرفیت ویژه تخلیه نمونه‌ها در چگالی جریان ۱ A/g.

ماده فعال	ظرفیت ویژه (F/g)
Go	۴۸
GO Reduced at ۳۰۰°C	۶۳
GO Reduced at ۶۰۰°C	۱۰۶
GO Reduced at ۹۰۰°C	۱۳۵

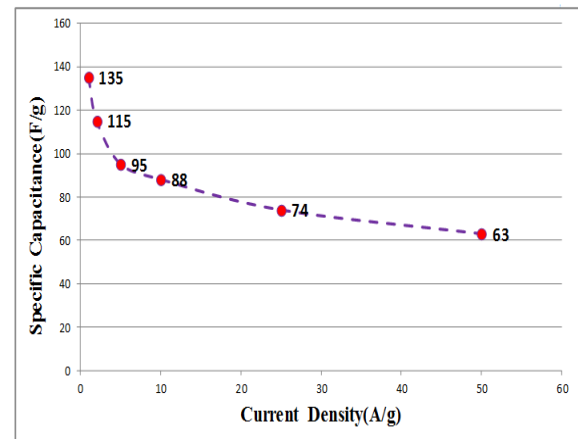
۴- نتیجه گیری

سنتر گرافن اکسید به روش هامر بهبود یافته، انجام شد که با استفاده از روش XRD ساختار گرافن اکسید سنتز شده به خوبی شناسایی گردید. گرافن اکسید سنتز شده خاصیت تفرق بالایی^۱ را در آب از خود نشان داد که این امر باعث شد تا صفحات آن به روش الکتروفوریتیک (EPD) به خوبی روی بستری از فوم نیکل لایه نشانی شوند.

چهار الکتروود شامل گرافن اکسید به عنوان ماده فعال ابرخازنی انتخاب شد تا خواص ابرخازنی آنها بررسی و با یکدیگر مقایسه شوند. با کاهش حرارتی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار گرافن اکسید از بین رفته و این امر باعث بهبود خاصیت رسانایی الکتریکی گرافن اکسید و در نتیجه خواص ابرخازنی بهتری از خود نشان داد. مشاهده گردید که با افزایش دمای کاهش در روش حرارتی با تبدیل هرچه بیشتر گرافن اکسید به گرافن ظرفیت ویژه تخلیه الکترودهای تهیه شده، بهبود یافت. ظرفیت ویژه سه الکتروود قرار گرفته در دماهای ۹۰۰، ۶۰۰ و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در چگالی جریان ۱ A/g به ترتیب برابر با ۱۳۵ F/g، ۱۰۶ F/g و ۶۳ F/g به دست آمد.

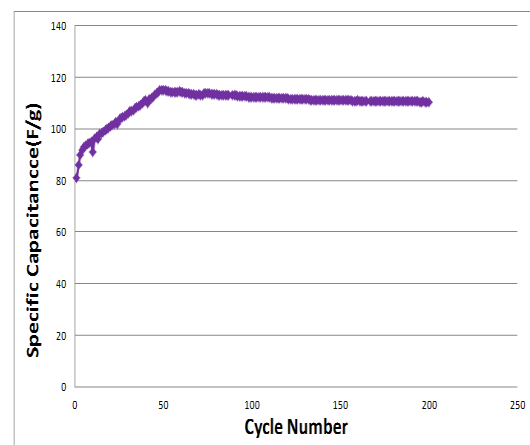
ظرفیت ویژه تخلیه نمونه قرار گرفته در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در چگالی جریان‌های مختلف محاسبه شد که نتایج حاصل، نشان دهنده این موضوع بود که سیستم حتی در چگالی جریان‌های بالا نیز توانایی ارائه ظرفیت را دارا است. در آخر عمر چرخه‌های این نمونه نیز طی ۲۰۰ چرخه متوالی مورد بررسی قرار گرفت که تنها ۳٫۹٪ از ظرفیت ویژه تخلیه آن افت پیدا کرد.

مواد فعال مورد استفاده در ابرخازن‌ها بایستی دارای دو ویژگی مهم مساحت سطح بالا و رسانندگی الکتریکی بالا باشند تا بتوانند خواص ابرخازنی مناسبی را از خود نشان دهند. روش لایه نشانی این مواد روی بستر مناسب نیز امری مهم به حساب می‌آید که می‌تواند به سیستم ابرخازنی با عملکرد بالا منجر شود.



شکل ۱۲. نمودار ظرفیت ویژه برحسب چگالی نمونه گرافن اکسید کاهش یافته در دمای ۹۰۰°C.

عمر چرخه‌ای سیستم با انجام ۲۰۰ چرخه متوالی پرشدن-تخلیه در چگالی جریان ۲ A/g مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل در شکل (۱۳) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود طی ۵۰ چرخه اول ظرفیت ویژه افزایش یافته که این افزایش ظرفیت نتیجه فعال شدن حین چرخه‌زنی است که معمولاً در چرخه‌های ابتدایی دیده می‌شود.



شکل ۱۳. عمر چرخه‌ای گرافن اکسید کاهش یافته در دمای ۹۰۰°C.

در نهایت با انجام ۲۰۰ چرخه ظرفیت ویژه به مقدار ۱۱۰٫۵۱ F/g رسیده که نسبت به بیشینه ظرفیت در ۵۰ چرخه ابتدایی، تنها ۳٫۹٪ افت داشته است. این امر حاکی از عمر چرخه‌ای مناسب این ماده فعال ابرخازنی می‌باشد.

¹ Dispersible

مراجع

- Shi, S.J. , Self-assembled synthesis of hierarchical nanostructured CuO with various morphologies and their application as anodes for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 195 (2010) 313-319.
19. Wang, B., Wu, X.-L. , Shu, C.-Y. , Guo, Y.-G. , Wang, C.-R. , Synthesis of CuO/graphene nanocomposite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 10661-10664.
 20. Zhou, J. , Ma, L. , Song, H. , Wu, B. , Chen, X. , Durable high-rate performance of CuO hollow nanoparticles/graphene-nanosheet composite anode material for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) 1357-1360.
 21. Dubal, D.P. , Gund, G.S. , Lokhande, C.D. , Holze, R. , CuO cauliflowers for supercapacitor application: Novel potentiodynamic deposition, *Mater. Res. Bull.*, 48 (2013) 923-928.
 22. Stoller, M.D. , Park, S. , Zhu, Y. , An, J. , Ruoff, R.S. , Graphene-Based Ultracapacitors, *Nano Lett.*, 8 (2008) 3498-3502.
 23. Hummers Jr, W.S. , Offeman, R.E. , Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1339-1339.
 24. Fakhri, A., Adsorption characteristics of graphene oxide as a solid adsorbent for aniline removal from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and mechanism studies. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2013.
 25. Pendashteh, Afshin , Moosavifard, Seyyed Ebrahim , Rahmanifar, Mohammad S. , Highly Ordered Mesoporous CuCo₂O₄ Nanowires, a Promising Solution for High-Performance Supercapacitors, *Chemistry of Materials*.
 26. Lee, J.W. , Hall, A.S. , Kim, J.-D. , Mallouk, T.E. , A Facile and Template-Free Hydrothermal Synthesis of Mn₃O₄ Nanorods on Graphene Sheets for Supercapacitor Electrodes with Long Cycle Stability, *Chem. Mater.*, 24 (2012) 1158-1164.
 27. Mai, Y.J. , Wang, X.L. , Xiang, J.Y. , Qiao, Y.Q. , Zhang, D. , Gu, C.D. , Tu, J.P. , CuO/graphene composite as anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 2306-2311.
 28. Hu, C. C. , Tsou, T. W. , *Electrochem. Commun.* 2002, 4, 105.
 1. Linden, D. , Reddy, T.B., *Handbook of batteries*, New York, (2002).
 2. Winter, M., Brodd, R.J. , What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4245-4270.
 3. Kötz, R., Carlen, M., Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2483-2498.
 4. Nuintek, Comparison of capacitor, supercapacitor and battery (2004), <http://www.nuin.co.kr>.
 5. Pell, W.G., Conway, B.E., Peculiarities and requirements of asymmetric capacitor devices based on combination of capacitor and battery-type electrodes, *J. Power Sources*, 136 (2004) 334-345.
 6. Xu Hui a, Luming Qian a, Gary Harris b, Tongxin Wang b,c, Jianfei Che a,b, Fast fabrication of NiO@graphene composites for supercapacitor, electrodes: Combination of reduction and deposition, *J. Materials and Design*.
 7. Makino, S., Yamauchi, Y., Sugimoto, W., Synthesis of electro-deposited ordered mesoporous RuO_x using lyotropic liquid crystal and application toward micro-supercapacitors, *J. Power Sources*, 227 (2013) 153-160.
 8. CHu, C.C., Chang, K.H., Lin, M.C., Wu, Y.T. , Design and tailoring of the nanotubular arrayed architecture of hydrous RuO₂ for next generation supercapacitors, *Nano Lett.*, 6 (2006) 2690-2695.
 9. Lee, J.W., Hall, A.S. , Kim, J.-D. , Mallouk, T.E. , A Facile and Template-Free Hydrothermal Synthesis of Mn₃O₄ Nanorods on Graphene Sheets for Supercapacitor Electrodes with Long Cycle Stability, *Chem. Mater.*, 24 (2012) 1158-1164.
 10. Kim, Y.-H. , Park, S.-J. , Roles of nanosized Fe₃O₄ on supercapacitive properties of carbon nanotubes, *Curr. Appl. Phys.*, 11 (2011) 462-466.
 11. Pan, X. , Zhao, Y. , Ren, G. , Fan, Z., Highly conductive VO₂ treated with hydrogen for supercapacitors, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 3943-3945.
 12. Lu, Q., Lattanzi, M.W. , Chen, Y. , Kou, X., Li, W., Fan, X., Unruh, K.M. , Chen, J.G. , Xiao, J.Q. , Supercapacitor Electrodes with High-Energy and Power Densities Prepared from Monolithic NiO/Ni Nanocomposites, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 6847-6850.
 13. Kang, J. , Hirata, A., Kang, L., Zhang, X., Hou, Y., Chen, L., Li, C., Fujita, T., Akagi, K., Chen, M., Enhanced Supercapacitor Performance of MnO₂ by Atomic Doping, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52 (2013) 1664-1667.
 14. Zhuo, L., Wu, Y., Ming, J., Wang, L., Yu, Y., Zhang, X., Zhao, F., Facile synthesis of a Co₃O₄-carbon nanotube composite and its superior performance as an anode material for Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 1141-1147.
 15. Dong, X.-C. , Xu, H., Wang, X.-W. , Huang, Y.-X. , Chan-Park, M.B. , Zhang, H., Wang, L.-H. , Huang, W., Chen, P., 3D Graphene-Cobalt Oxide Electrode for High-Performance Supercapacitor and Enzymeless Glucose Detection, *ACS Nano*, 6 (2012) 3206-3213.
 16. Zhang, X., Shi, W., Zhu, J., Kharistal, D.J. , Zhao, W., Lalia, B.S. , Hng, H.H. , Yan, Q., High-Power and High-Energy-Density Flexible Pseudocapacitor Electrodes Made from Porous CuO Nanobelts and Single-Walled Carbon Nanotubes, *ACS Nano*, 5 (2011) 2013-2019.
 17. Huang, H., Liu, Y., Wang, J., Gao, M., Peng, X., Ye, Z., Self-assembly of mesoporous CuO nanosheets-CNT 3D-network composites for lithium-ion batteries, *Nanoscale*, 5 (2013) 1785-1788.
 18. Xiang, J.Y. , Tu, J.P. , Zhang, L., Zhou, Y., Wang, X.L. ,