

中国科学技术大学
“大学生创新训练计划”项目
结题报告

项目中文名称 基于激光还原氧化石墨烯的超级电容器制作
项目英文名称 Supercapacitors Based on Laser Reduced Graphene Oxide

姓 名 张泽坤 学 号 PB10000824
姓 名 曹 原 学 号 PB10000838

导 师 赵爱迪
学 院 少年班学院
日 期 二〇一四年五月

摘要

本文中我们介绍了一种在常温空气气氛下快速激光还原氧化石墨烯薄膜得到石墨烯的方法。还原得到的石墨烯薄膜形状可被精确控制，并具有很好的导电性和很大的表面积。利用石墨烯和离子胶制作的全固态超级电容器具有很高的能量和功率密度，以及优异的弯折性能，在多个领域有着广泛的应用。

关键词： 氧化石墨烯，激光还原，超级电容器；

Abstract

In this article we introduced a fast, simple and solution-free method to synthesize graphene membrane from graphene oxide using normal laser. The graphene membrane has large surface area and high conductivity, and its shape could be controlled by a computer precisely. We use the membrane and ion gel to manufacture graphene-based supercapacitors, which achieve very high power and energy density, as well as fine bending performance.

keywords: Graphene Oxide, Laser Reduction, Supercapacitor;

目录

1 研究背景	2
2 实验内容	3
2.1 氧化石墨烯样品制备	3
2.2 氧化石墨烯薄膜的还原	3
2.3 超级电容器的制作	5
3 实验结果与讨论	5
3.1 电容器的充放电性能	5
3.2 电容器的折弯性能	6
4 总结	7
致谢	7
参考文献	8
A 雕刻平台控制程序	9
B 超级电容器的放电	10
C 电容器点亮 LED 视频	11

1 研究背景

常用的储能器件主要有可充电池及电容器，碳材料由于巨大的比表面积和良好的导电导热性能在其中具有广泛应用。电池通过氧化还原反应将电能转化为化学能来存储，电容器通过电荷分离将能量储存于电场中。储能材料的性能指标主要有能量密度和功率密度，一些传统器件的性能指标如图 1 所示^[1]，可以看出能量密度和功率密度的提高往往是不可兼得的。

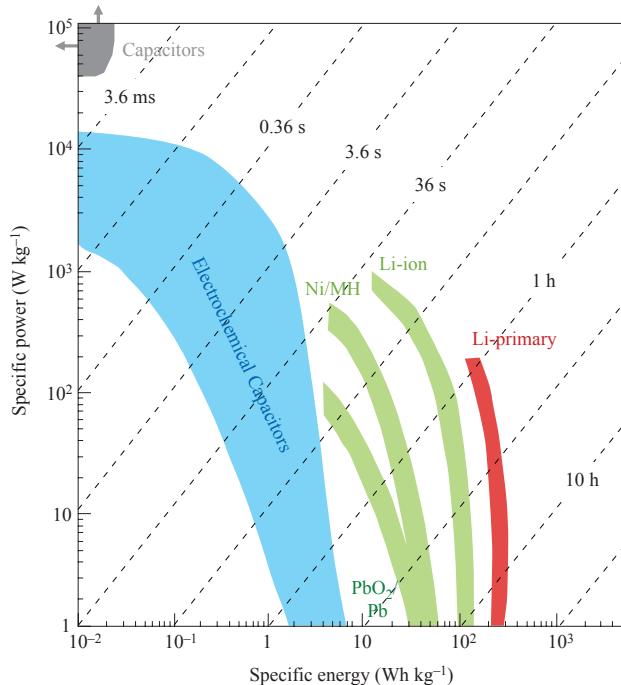


图 1 储能器件的功率和能量性能的比较

常见的电容器有平行板电容器、电解电容器和电化学电容器，其基本结构如图 2 所示。电化学电容器 (electrochemical capacitors) 又称超级电容器 (supercapacitors or ultracapacitors) 是一种介于各种传统储能器件之间的电容器，主要由电极和电解质溶液构成，其中双电层电容和赝电容同时存在，双电层电容 (electrical double layer capacitance) 储能基于多孔电极/电解液界面的电荷分离，这种电荷分离形成了类似平行板电容器的结构；赝电容 (pseudo-capacitance) 则基于电极和体相之

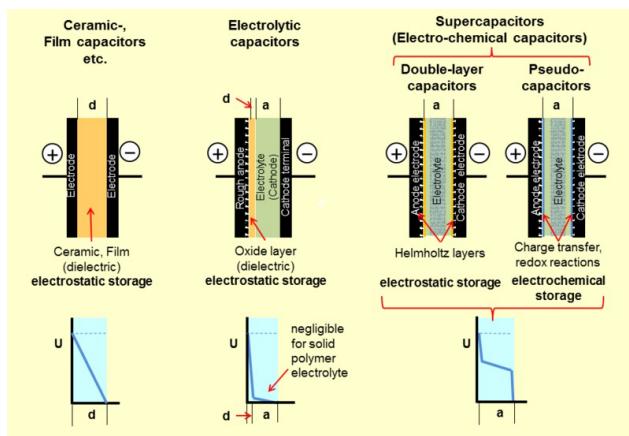


图 2 电容器的储能原理

间发生的可逆的氧化还原反应。电容器的最大存储能量和输出功率分别为

$$\text{Energy} = \frac{1}{2} CV^2 \quad (1.1)$$

$$\text{Power} = \frac{V^2}{4R_s} \quad (1.2)$$

其中 C 是电容容量， V 是电容器的工作电压， R_s 是电容器的等效电阻。提高电容器的能量和功率密度需要提高电容量并降低等效电阻。采用比表面积很大同时电阻率较低的材料作为电极，可以同时提高的储存能量和输出功率。如果电容器各个构成部分都具有较小的密度，可以同时得到较高的能量密度和功率密度。这样的超级电容器主要用于需要瞬时提供大电流以及需要快速充电的场合，比如作为电动汽车的启动电源和闪光灯电源。石墨及其衍生物是锂离子电池和电容器的传统材料，而石墨烯作为石墨的极限形式，具有更大的比表面积和电导率，同时具有很小的密度，在储能领域有着巨大的应用潜力。

单层石墨烯具有很大的比表面积和很好的导电性，但是需要将其组装成一定的立体结构才能产生足够大的总表面积以满足超级电容器电极的要求。在水溶液中用肼处理氧化石墨烯溶液，使之部分还原，析出的石墨烯颗粒具有很大的表面积和很小的电阻，可用于制作超级电容器的电极^[2]。溶液中还原得到

的石墨烯层与层之间结合得较紧密，造成了较大的表面积损失，且机械性能有限。

除在溶液中进行化学还原外，氧化石墨烯还可以在加热^[3]或强光^[4]条件下被还原。使用激光进行固相还原可以得到电学和机械性能较好的多孔石墨烯薄膜，并进一步制作出超薄且柔性的石墨烯超级电容器，具有很高的能量与功率密度^[5]。该项研究使用商业化的 LightScribe 光驱中的红外激光发生器作为激光源，将覆盖了石墨烯的基底固定在光盘上进行还原。本实验中，我们采用 450nm 的蓝紫色激光作为光源，利用两个步进电机控制激光的移动，从氧化石墨烯薄膜制备形状高度可控的石墨烯，并将其作为电极用于超级电容器的制作中。

2 实验内容

2.1 氧化石墨烯样品制备

实验所用氧化石墨烯水溶液采用 Modified Hummer's 方法合成^[6]，利用硝酸钾、高锰酸钾和浓硫酸的混合溶液氧化石墨粉，并多次离心分离出单层氧化石墨烯。随着浓度变化，氧化石墨烯水溶液呈淡黄色半透明溶液至深棕色粘稠液体的特征。取少量溶液滴在有氧化层的单晶硅上晾干，经 SEM 扫描如图 3 所示，可以看到明显的片层结构，且面积较大。同样制备方法在 532nm 激光激发下测得的 Raman 光谱如图 4 所示，其中 G 峰位于 1602cm^{-1} ，D 峰位于 1347cm^{-1} ，呈现出典型的氧化石墨烯的特征^[7]。为节省时间，后续实验使用的氧化石墨烯购自 Graphene Supermarket，浓度 5.0mg/mL ，为深棕色不透明液体。实验采用打印胶片（菲林片）作为石墨烯的柔性基底，使用前用水洗去表面的胶膜并擦干。将氧化石墨烯溶液均匀涂抹在胶片洗去胶膜的表面，并在 50°C 温度下烘干，得到二维密度约为

$0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 的氧化石墨烯薄膜，呈棕黄色半透明状。

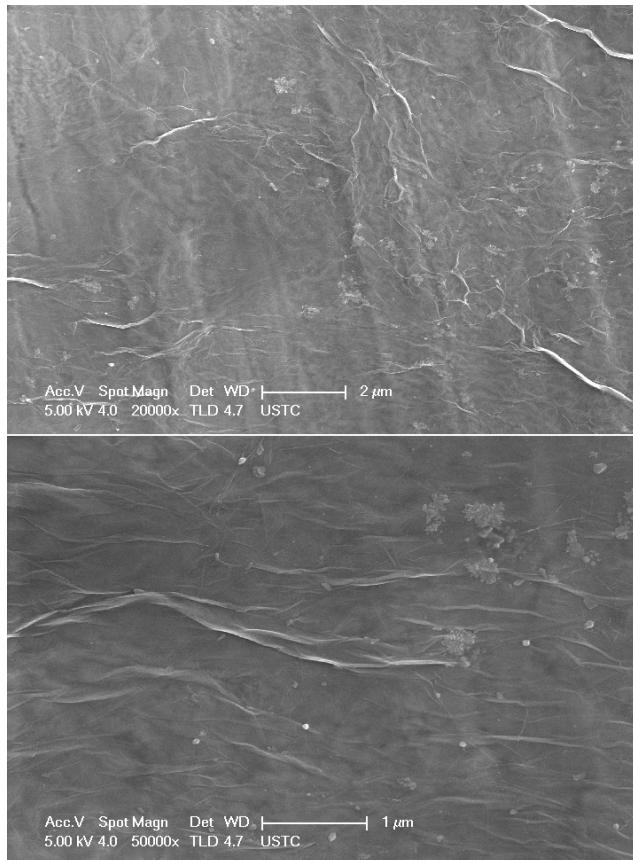


图 3 氧化石墨烯的 SEM 图像

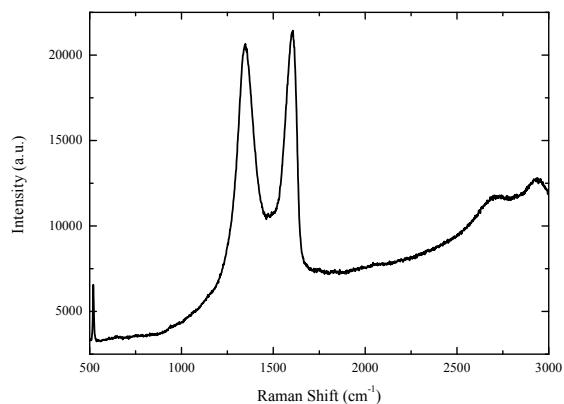


图 4 氧化石墨烯的 Raman 光谱

2.2 氧化石墨烯薄膜的还原

氧化石墨烯薄膜激光还原在一台二维雕刻平台上进行，雕刻平台的基本结构如图 5 所

示。样品置于雕刻台上，可以在步进电机的控制下沿 Y 轴平移。激光器功率约 100mW，发出 450nm 的蓝紫色激光，聚焦在样品表面某一点。光源在另一台步进电机的控制下可沿着 X 轴平移。在步进电机的活动范围内，控制 X 和 Y 的值可以让激光光斑照射在样品表面任意一点，并通过移动使其扫描特定的表面。雕刻平台整体由低压直流电源供电，经 USB 接口连至计算机，由驱动程序将 USB 映射到串口，通过自己开发的 Python 程序对激光的强度和移动进行控制，精度可达到 0.1mm。

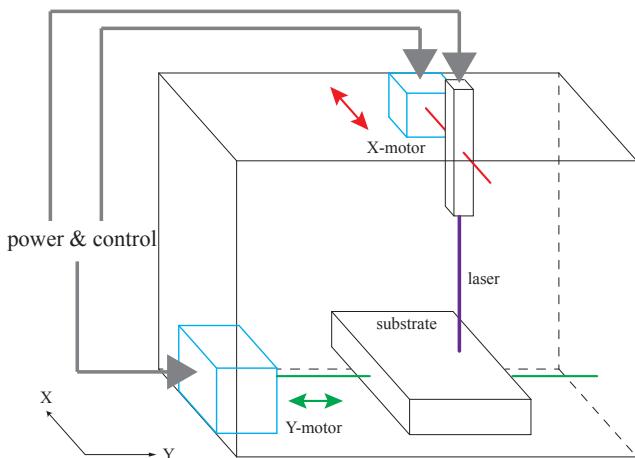


图 5 雕刻机示意图

图 6 所示是激光在氧化石墨烯薄膜表面以一定速率沿一条直线扫描得到的结果。棕黄色部分为绝缘的氧化石墨烯薄膜，经激光照射后被还原成黑色的有一定金属光泽的石墨烯。图中还原的石墨烯为重复扫描 5 次的结果，其电阻约为 $25\text{k}\Omega$ ，当将基底弯折成一定角度 ($0\sim180^\circ$) 时，电阻值基本不发生变化。扫描过程中能看出石墨烯体积增大，变为蓬松多孔结构。

实验采用逐行扫描的方式得到较大范围的石墨烯。如图图 7 所示，激光每次扫描在横向产生一条一定宽度的石墨烯条带。此时使光源在纵向移动一小段距离，当距离略小于条带宽度时，就能使第二次扫描得到的条带与第一条部分重合，形成一个导电的整体。不

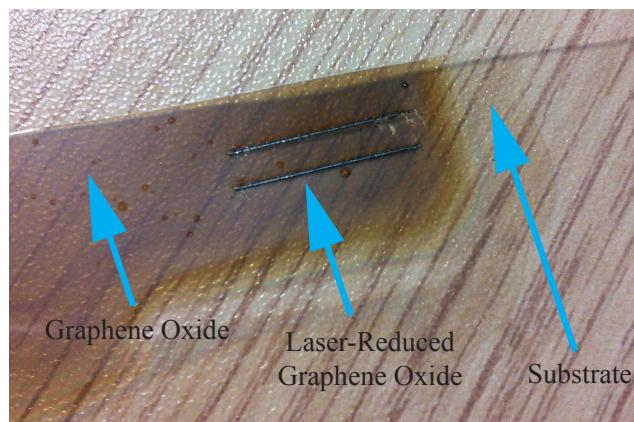


图 6 氧化石墨烯薄膜及其还原

断重复以上过程，就能产生一块矩形的石墨烯薄膜。制得一块 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 石墨烯薄膜需约 2min。测量可知薄膜在横向、纵向和斜向的导电性几乎相同，说明这种方法可以得到各向同性的石墨烯薄膜。

实验中我们探究了激光移动的速度以及重复扫描的次数对得到的石墨烯薄膜电阻的影响。我们采用不同的移动速度和扫描次数在氧化石墨烯薄膜上制得一系列 $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ 的正方形石墨烯薄膜，并测量每块薄膜相对两边之间的电阻，将电阻对移动的相对速度与次数作图如图 8 所示。可以看出单次扫描下石墨烯的电阻与扫描速度没有明显关系，但随着扫描次数的增加，相对扫描速度为 20 的实验组电阻有很大的增加。通过观察可以发现该组石墨烯经多次扫描后黑色明显变淡，表面由多孔结构变得平整；其他两组石墨烯也观测到了变平整的现象。这可能是由于单次扫描后已经将氧化石墨烯薄膜还原为多孔的石墨烯，后续的扫描会加热石墨烯并引发空气氧化破坏石墨烯的结构，使之部分被氧化为气体，空洞结构被破坏，导致颜色变浅，体积收缩。这个过程对于慢速扫描尤为明显。为了得到电阻小且比表面大的石墨烯，我们使激光光源以 60 的相对速度单次扫描来还原氧化石墨烯。

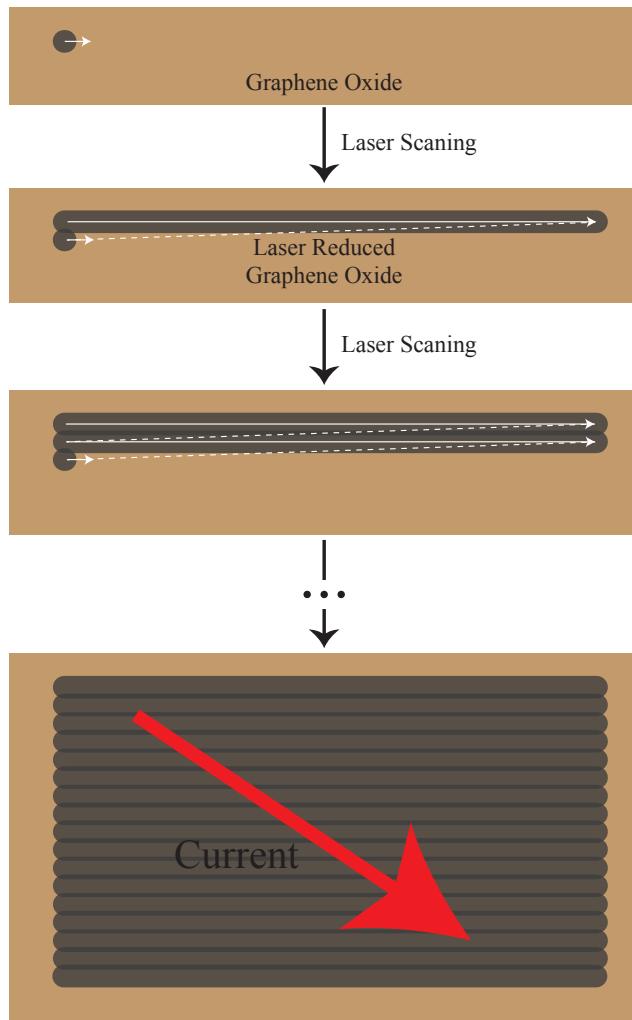


图 7 逐行扫描示意图

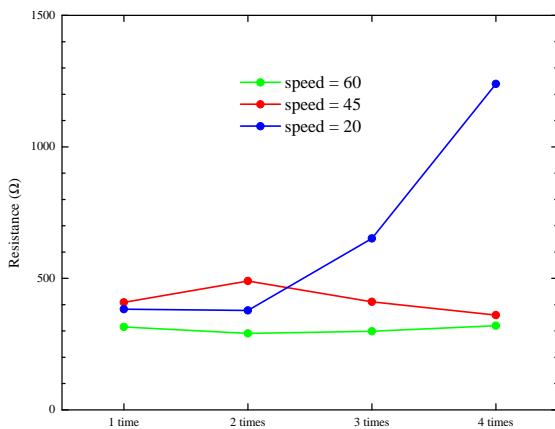
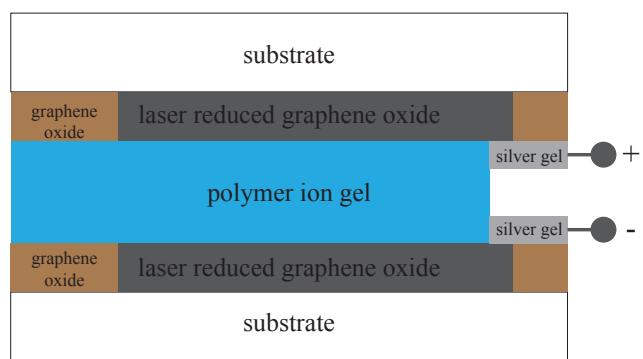


图 8 电阻与扫描速度和次数的关系

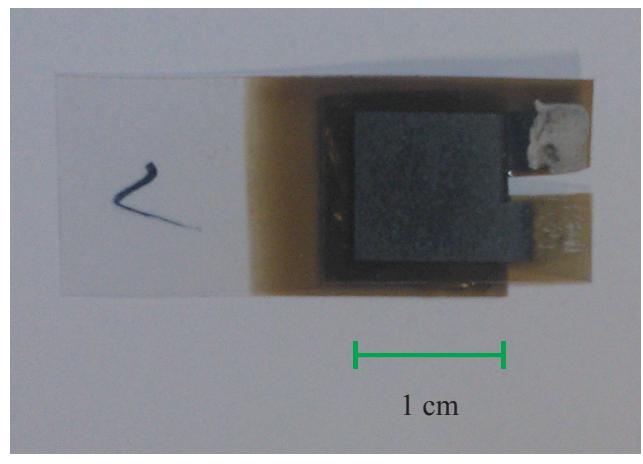
2.3 超级电容器的制作

实验采用还原得到的石墨烯薄膜作为电容器的电极，以聚乙二醇与磷酸合成的聚合

物离子胶作为电解质^[8]。取 2.5g 聚合度为 1750±50 的聚乙二醇在 90°C 加热条件下溶于 20mL 水中，并加入 1.8mL 浓度为 80% 的浓磷酸，搅拌均匀后冷却至室温。将适量离子胶滴在还原得到的石墨烯表面，使之均匀覆盖石墨烯表面，在暗处放置约 5h 后将两片薄膜以胶面相对贴在一起并稍加压力使之紧密结合，待离子胶自然晾干后在两电极上用银胶制作引脚。得到的电容器如图 9 所示，电极面积为 1cm²。



(a) 结构示意图



(b) 成品图

图 9 石墨烯超级电容器

3 实验结果与讨论

3.1 电容器的充放电性能

为评估电容器的充放电性能，以 1.2V 的直流稳压电源对电容器充电。可以观察到最

初几次充放电较慢，经过五次循环后电容器的性能趋于稳定，此时用约 60s 可以使其电压与电源一致。充电完成的电容器电压会缓慢下降，测量得到电容器的短路电流为 0.424mA，据此可得电容器的内阻为

$$r = 2830\Omega \quad (3.1)$$

将充好电的电容器连入接有一定电阻负载的回路中，测量负载两侧电压随时间变化得到电容器的放电曲线，当负载分别为 $33k\Omega$ 和 $66k\Omega$ 的电阻时电容的放电曲线如图 10 所示。对曲线进行拟合，发现其具有 $V = Ae^{-x/t} + V_0$ 的形式，其中的 V_0 约为 0.43V；同时实验中观察到电容器充电后经长时间放置仍能保持约 0.4V 的电压，需要进行逆向充电才能恢复到 0。这说明电容器的电容值由两部分组成，较大的一部分来自电容器的可逆极化，具有较高的充放电速率，外接负载时主要是此部分电容放电；较小的一部分由不可逆极化产生，放电很慢。根据时间常数 t 与内阻 r 可以求出电容器可逆极化部分的电容量约为 $650\mu F$ ，单位面积石墨烯薄膜产生的电容为

$$C = 650\mu F/cm^2 \quad (3.2)$$

通过对多个电容器进行测量，可知它们的性能十分接近，上述制作工艺具有较高的可重复性。

由于各个电容器间的差别很小，我们可以通过对电容器的串并联提高它们的输出电压和电流。串联的电容器输出的电流足以点亮 LED，图 11 所示是电容分别点亮红光和黄光 LED 的照片。输出可维持 10s 以上，详细情况请参照附件视频 LED_red_20140507.mp4 和 LED_yellow_20140507.mp4。

3.2 电容器的折弯性能

激光还原氧化石墨烯超级电容器的各层组成部分都具有一定的柔性，且石墨烯薄膜

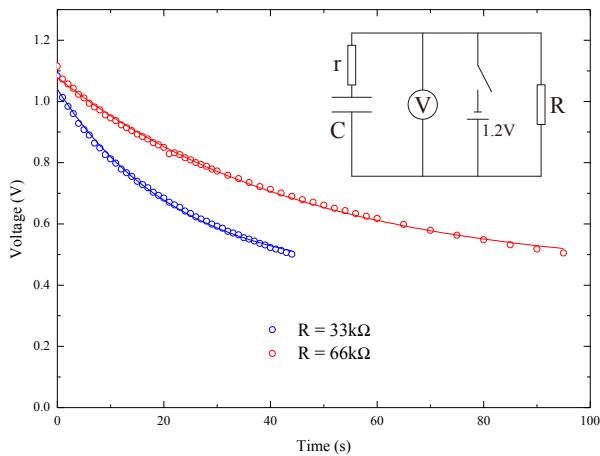


图 10 超级电容器的放电曲线

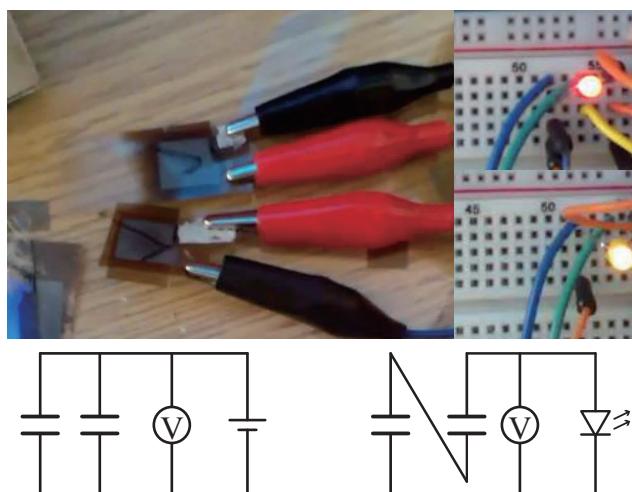


图 11 电容器串联点亮 LED

的电阻和表面形貌基本不随弯折角度发生改变，电容器整体具有较好的弯折稳定性。在充电电压 1.0V，负载 $66k\Omega$ 情况下，以放电时间为电容的衡量标准，将电容器弯折至不同的角度并测量其充放电性能如图 12 所示。

第 1 至第 5 次测量为平展情况，以这 5 次测量的均值作为标准。弯折成 90° 后，电容值下降为原来的 95%；弯折成 180° 后电容下降为 75%。解除外力后，电容器能自动回复到平展状态，同时电容量也能回升到之前的水平。电容器弯折时，电极的表面积、形状和电解质的厚度都会发生改变，这使极化电荷的分布发生改变，进而引起电容量的下降。角度保持不变时，电容器的电容量基本不随充放电

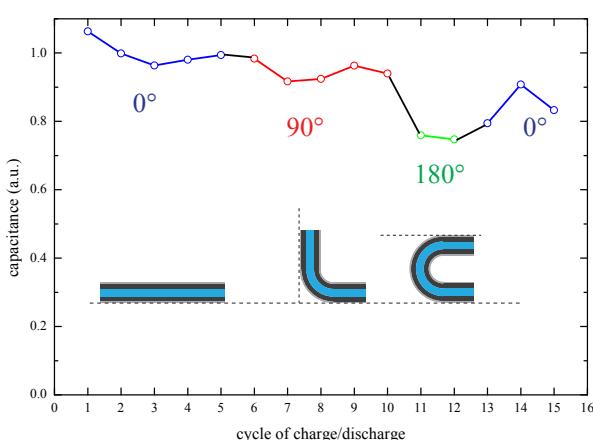


图 12 电容器在折弯情况下的性能

次数改变，说明电容器具有较好的使用寿命。

4 总结

本研究中我们将石墨烯的光还原与二维雕刻技术相结合，实现了可控性较高的大规模制备石墨烯薄膜的方法。计算机控制保证了激光扫描的精度，理论上可以在 0.1mm 精度下制备任意形状的薄膜，精度可以通过改进雕刻机的部件进行提高。相比于传统还原手段，这种方法只需氧化石墨烯溶液和柔性基底，无需其他还原剂，且能在常温常压空气环境中实现全固态还原。还原的速度和石墨烯薄膜的性能十分稳定，使大规模量产成为可能。石墨烯薄膜在兼顾导电性和表面积的情况下还具有很高的柔性，是新型碳基超级电容器的理想电极材料。我们使用聚合物氢离子胶作为电解质，制作出了模型石墨烯超级电容器。石墨烯超级电容器实现了很高的能量和功率密度，且可以以很小的性能损失在弯折条件下工作，具有很好的可复用性。以此为原型发展的超级电容器在能量存贮、动力供应和可穿戴设备等领域具有很大的应用潜力。

致谢

感谢赵爱迪老师对研究项目的指导。感谢单欢师兄和黄蔚然师兄在氧化石墨烯制备过程中给予我们的帮助。

参考文献

- [1] P. Simon, A. Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors*, Nature Materials, **7**, 845, 2008.
- [2] M. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. Ruoff, *Graphene-Based Ultracapacitors*, Nano Letters, **8**(10), 3498, 2008.
- [3] H. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, *Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors*, ACS Nano, **2**, 463, 2008.
- [4] L. Cote, R. Cruz-Silva, J. Huang, *Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and Its Polymer Composite*, Journal of the American Chemical Society, **131**, 11027, 2009.
- [5] M. El-Kady, V. Strong, S. Dubin, R. Kaner, *Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors*, Science, **335**, 1326, 2012.
- [6] N. Kovtyukhova, P. Ollivier, B. Martin, T. Mallouk, S. Chizhik, E. Buzaneva, A. Gorchinskii, *Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micronsized graphite oxide sheets and polycations*, Chemistry of Materials, **11**, 771, 1999.
- [7] D. Sokolov, K. Shepperd, T. Orlando, *Formation of Graphene Features from Direct Laser-Induced Reduction of Graphite Oxide*, Journal of Physical Chemistry Letters, **1**, 2633, 2010.
- [8] M. Kaempgen, C. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner, *Printable Thin Film Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotubes*, Nano Letters, **9**(5), 1872, 2009.

A 雕刻平台控制程序

雕刻平台的驱动程序将 USB 连接至主机的串口，控制程序通过向串口发送指令控制激光的强度和移动。串口波特率 9600，协议为 8n1。每条指令为一个 ASCII 字符串，分为 2 或 3 段。2 段型指令共三种，每条长 3 个字符，如表 1 所示。

表 1 2 段 3 字符指令

名称	operator	operand
speed	S	XX
laser	L	XX
terminate	M	01

其中，操作符 operator 为一位大写字母，操作数 operand 为两位 16 进制数，字母需大写。例如 SA3 表示设置激光扫描速度为 0xA3，LBD 表示以 0xBD 的强度打开激光，L00 为关闭激光，M01 为停止移动。三段型指令共两种，每条长 6 个字符，如表 2 所示。

表 2 3 段 6 字符指令

名称	operator	operand	parameter
movex	X	XXXX	P
movey	Y	XXXX	P

操作符为 X、Y 分别表示在 X 方向和 Y 方向移动激光。四位 16 进制数 XXXX 表示移动的距离，参数 P 为 0 时表示正向移动，为 1 时表示负向移动。例如指令 X00FF1 将使激光向 X 负方向移动 0x00FF 单位的距离。

指令后面加; 命令控制器执行指令，多条指令串接在一起后面加; 会一次性执行多条命令。如向串口发送 S02X00141Y00010LFF;，激光器将以 2 单位的速度向 X 负方向移动 20 单位，然后向 Y 正方向移动 1 单位，之后激光打开至最大强度。

程序使用 Python 编写，利用 pyserial 模块进行串口通信。程序由 benbox_control.py 与 benbox.py 组成，控制函数如下：

```

1 import serial
2 ...
3 def benbox_start(sport,speed):
4     cmd = "S%02X;" %(speed)
5     print cmd
6     sport.write(cmd)
7     benbox_wait(sport)
8
9 def benbox_stop(sport):

```

```

10     sport.write('M01;')
11     print 'M01;'
12     benbox_wait(sport)
13
14 def benbox_movex(sport,direction, step):
15     if step<=0:
16         return
17     cmd = "X%04X%d;" %(step, direction)
18     print cmd
19     sport.write(cmd)
20     benbox_wait(sport)
21 ...
22 def benbox_setlaser(sport,level):
23     cmd = "L%02X;" %(level)
24     print cmd
25     sport.write(cmd)
26     benbox_wait(sport)
27 ...

```

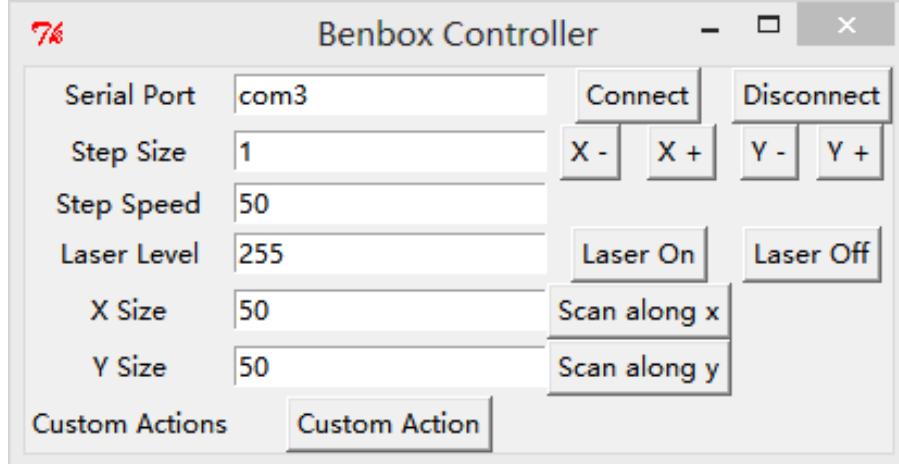


图 13 控制程序界面

程序界面如图 13 所示，可以设置激光强度、移动速度和距离，并选择手动与自动方式沿不同方向进行扫描。

B 超级电容器的放电

外接 $33\text{k}\Omega$ 和 $66\text{k}\Omega$ 的电阻作为负载时对放电曲线用 $V = Ae^{-x/t} + V_0$ 拟合，各参数如表 4 所示。

表 3 电容器的短路电流，充电电压 1.2V

测量次数	1	2	3
电流 (nA)	431	436	405

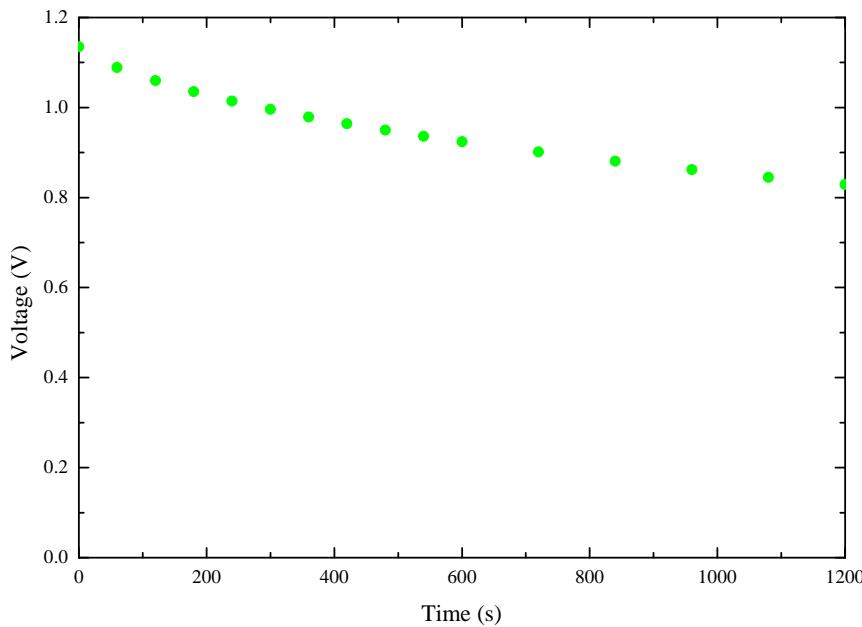


图 14 电容器自放电曲线，充电电压 1.2V

表 4 电容器负载放电曲线，充电电压 1.2V

$R(k\Omega)$	$A(V)$	$V_0(V)$	$t(s)$	r^2
33	0.615	0.425	22.45	0.9966
66	0.639	0.439	45.81	0.9975

C 电容器点亮 LED 视频

两个性能相似的石墨烯超级电容器在 1.5V 电压下并联充电，串联放电。

[红光 LED](#)

[黄光 LED](#)