

18,13

## Лазерно-индуцированный графен и его модификация полипирролом для увеличения емкости микросуперконденсатора

© К.Г. Михеев, А.В. Сюгаев, Р.Г. Зонов, Д.Л. Булатов, Г.М. Михеев

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,  
Ижевск, Россия

E-mail: k.mikheev@udman.ru

Поступила в Редакцию 18 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 18 ноября 2022 г.

Принята к публикации 25 ноября 2022 г.

Построчным сканированием сфокусированного излучения непрерывного CO<sub>2</sub> лазера на поверхности промышленной полиимидной пленки в результате пиролиза ее приповерхностного слоя синтезируются пленки лазерно-индуцированного графена (ЛИГ). С помощью методики спектроскопии комбинационного рассеяния света показано, что структура синтезированного пленочного материала неоднородна по толщине. Представлены результаты исследования влияния мощности и расстояния между строками на удельную электрическую емкость  $c$  синтезированного материала в водном растворе серной кислоты. Показано, что модификация ЛИГ полипирролом (РРy) позволяет увеличить удельную емкость до 60 мF/cm<sup>2</sup>. Модифицированные РРy пленки ЛИГ использовались для изготовления макета гибкого пленочного микросуперконденсатора площадью 8 см<sup>2</sup> с гелевым электролитом на основе серной кислоты и поливинилового спирта с емкостью 230 мF.

**Ключевые слова:** лазерно-индуцированный графен, электрическая емкость, полипиррол, микросуперконденсатор.

DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54313.529

### 1. Введение

Одним из перспективных материалов, пригодным для применения в электронике и фотонике, считается графен, имеющий двумерную гексагональную кристаллическую решетку  $sp^2$  углерода. Согласно литературным источникам [1–5], для синтеза графена разработано большое количество различных методов. Однако все они являются трудозатратными и требуют наличия специальной аппаратуры. В связи с этим идет постоянный поиск альтернативных методов синтеза графена и графеносодержащих материалов.

В недавней работе [6] был предложен простой способ формирования графеновой пленочной структуры за счет пиролиза приповерхностного слоя полиимидной пленки при построчном сканировании сфокусированного импульсно-периодического излучения CO<sub>2</sub> лазера. Синтезированная таким методом пленочная структура получила название „лазерно-индуцированный графен“ (ЛИГ). Для его синтеза не требуется никаких специальных условий. ЛИГ может быть получен на воздухе или в любой другой атмосфере на поверхности полиимидной пленки за достаточно короткое время. Дальнейшие многочисленные исследования показали возможность получения ЛИГ с использованием различных импульсных и непрерывных лазеров, работающих на различных длинах волн [7–13].

Установлено, что ЛИГ можно синтезировать на поверхности других материалов (различные полимерные биоразлагаемые и природные материалы) [14]. К настоящему времени показано, что практически любой

углеродсодержащий материал может быть преобразован в ЛИГ с помощью лазерного пиролиза [15]. Установлено, что варьирование энергией лазерных импульсов и плотностью мощности импульсно-периодического лазера позволяет управлять морфологией синтезируемого ЛИГ [8]. На параметры синтезируемого ЛИГ существенное влияние также оказывают исходный прекурсор, скорость сканирования и расстояние между строками при фиксированном диаметре сфокусированного лазерного пучка [16,17]. В работе [18] показано, что многократная лазерная обработка приводит к заметному уменьшению количества дефектов ЛИГ и значительному уменьшению удельного поверхностного сопротивления синтезируемого пленочного материала. Также были проведены исследования влияния среды испытания на свойства ЛИГ [19]. В частности, было установлено, что ЛИГ, полученный в атмосфере воздуха и кислорода является гидрофильным, а получение гидрофобного ЛИГ возможно в атмосфере водорода и аргона.

ЛИГ является многофункциональным материалом, и возможности его применения продемонстрированы в устройствах, предназначенных для самых различных целей [20]. ЛИГ можно использовать для уменьшения трения [21], для изготовления микросуперконденсаторов, электрокатализаторов (см. обзор [22]) и различных сенсоров, например, датчиков влажности [11,23] и механического растяжения [24], болометров [25], разнообразных биосенсоров [26,27], а также быстродействующих фотоприемников [28], работающих на эффекте увлечения [29,30].

Перечисление огромного количества публикаций, посвященных исследованиям ЛИГ и его применениям в

данной работе, не представляется возможным. Однако отдельно стоит остановиться на перспективах использования ЛИГ в качестве гибких электродов миниатюрных конденсаторов большой емкости, получивших название микросуперконденсаторы (МСК). Разработка МСК необходима для создания портативных электронных устройств различного назначения [31–34]. Отличительным достоинством МСК, создаваемых на основе ЛИГ, является их стабильность при многократных механических изгибах, что указывает на возможность их использования в гибкой электронике [22].

Возможность создания МСК на основе ЛИГ обусловлена его трехмерной пористой структурой с высокоразвитой поверхностью и низким электросопротивлением. Толщина слоя ЛИГ, размер и распределение пор имеют важное значение при разработке МСК на его основе. МСК, изготовленный из ЛИГ, работает за счет заряжения межфазных границ электрод/электролит и его емкость ограничивается емкостью двойного электрического слоя. Возможно дальнейшее увеличение емкости МСК путем внедрения в ЛИГ бора при пиролизе полиимидной пленки, содержащей борную кислоту [35]. Наличие бора в ЛИГ изменяет его электронную структуру и свойства поверхности, что приводит к увеличению удельной поверхностной емкости МСК на его основе примерно в 3 раза по сравнению с МСК, сформированном из обычного недопированного ЛИГ. Также считается перспективным увеличением емкости ЛИГ за счет его модификации редокс-активными соединениями, например, оксидами и оксигидроксидами переходных металлов ( $MnO_2$ ,  $FeOOH$ ) и проводящими полимерами (полианилин) [36]. Следует отметить, что подавляющее большинство исследований по созданию МСК на основе ЛИГ были выполнены на электродах, синтезированных импульсными лазерами. Между тем, недавно нами было показано, что поверхность ЛИГ, синтезированного непрерывным излучением лазера отличается большей однородностью по сравнению с поверхностью ЛИГ, полученного с помощью импульсно-периодического лазера [18]. В связи с этим представляет интерес исследование емкостных характеристик МСК, изготовленных из электродов ЛИГ, синтезированных непрерывным излучением  $CO_2$  лазера.

Целью настоящей работы является исследование влияния мощности непрерывного излучения  $CO_2$  лазера и расстояния между строками на емкостные свойства пленочных структур ЛИГ, а также изучение возможности модификации ЛИГ с помощью полипиррола (РРу), являющегося проводящим редокс-активным полимером, для создания МСК с повышенной емкостью.

## 2. Объекты и методы исследования

В экспериментах ЛИГ синтезировался на поверхности полиимидной пленки толщиной  $125\ \mu m$  методом построчного сканирования сфокусированного излучения

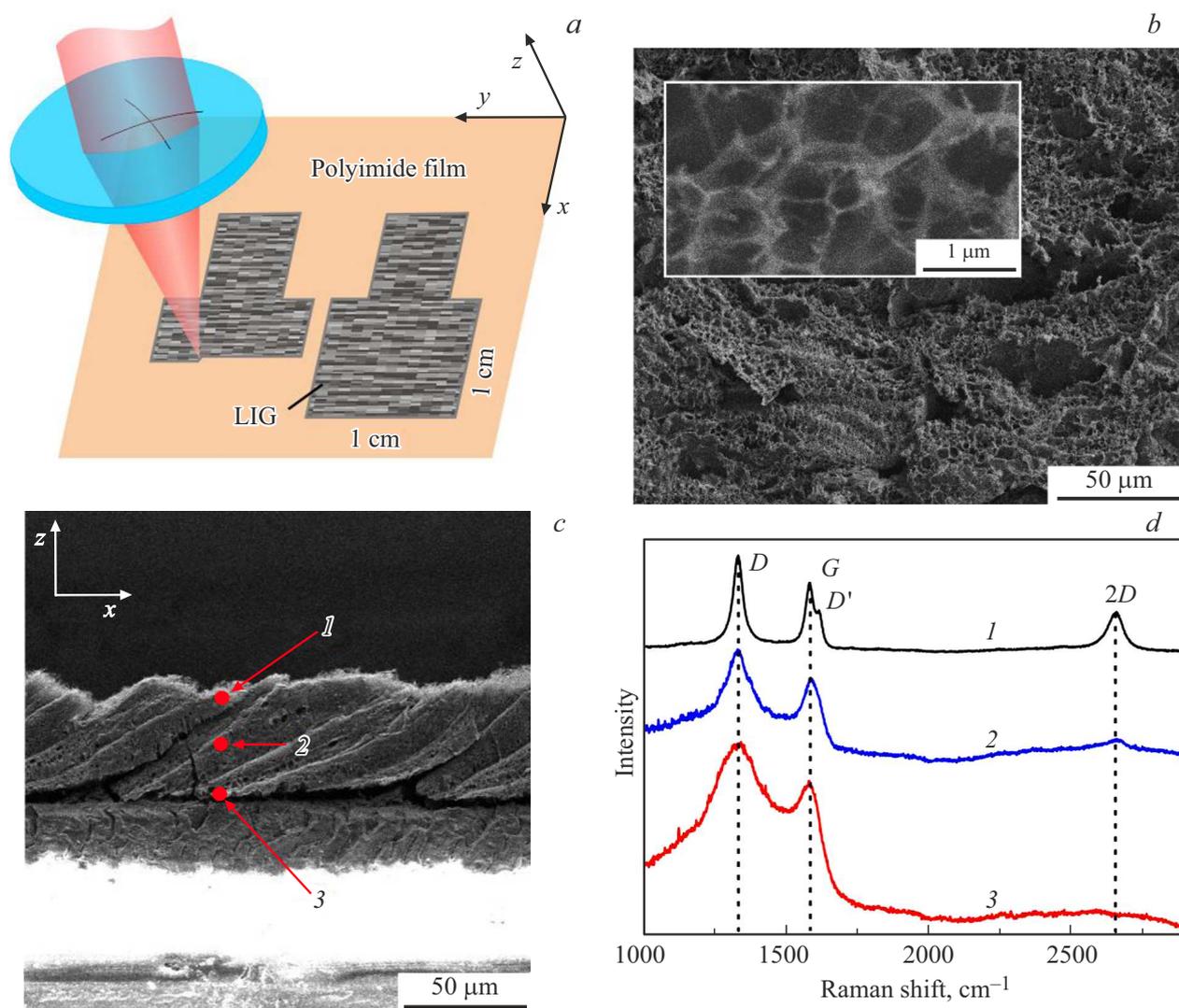
непрерывного  $CO_2$  лазера мощностью  $P$  до  $40\ W$  [16,18] (см. рис. 1, а). Измерение мощности лазера производилось с помощью прибора РМ100D с измерительной головкой S425C-L (Thorlabs). Для фокусировки излучения использовалась линза с фокусным расстоянием  $51\ mm$ . При этом диаметр лазерного пучка на поверхности пленки, измеренный по уровню  $1/e^2$ , составлял  $120\ \mu m$ . Синтез ЛИГ осуществлялся при мощности лазера  $P = 1-8\ W$  со скоростью сканирования луча  $v = 220\ mm/s$ . Эта скорость была выбрана, исходя из результатов предварительных исследований структуры синтезируемого углеродного материала, проведенных с помощью спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) (см. ниже, а также [18]). Минимальное расстояние между соседними строками  $\Delta$  (расстояние между соседними параллельными линиями, вдоль которых происходит движение луча) составляло  $25\ \mu m$ .

Синтезированные пленочные структуры исследовались с применением оптического и растрового электронного микроскопов (РЭМ), Termo Fisher Scientific Quattro S; рентгено-фотоэлектронного спектрометра (РФЭС), SPECS Surface Nano Analysis GmbH; спектрометра КРС, HORIBA HR800.

Электрохимические свойства синтезированных пленочных структур ЛИГ изучали при комнатной температуре в условиях естественной аэрации потенциодинамическим методом по двухэлектродной или трехэлектродной схемам с помощью потенциостатов Р-20Х и Р-45Х в  $1\ M$  водном растворе  $H_2SO_4$ . Образцы ЛИГ имели размеры  $10 \times 10\ mm^2$  со специальными контактными площадками размерами  $8 \times 8\ mm^2$ . Для проведения электрохимических измерений к контактной площадке с помощью электропроводящего клея прикреплялся токоприемник, после чего она тщательно изолировалась с помощью парафина. При двухэлектродной схеме в раствор кислоты погружались два идентичных исследуемых образца, находящихся в одной плоскости на расстоянии  $1\ mm$  между соседними сторонами. При измерениях по трехэлектродной схеме использовали ячейку с разделенными пространствами. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного — платиновый. Скорость развертки потенциала составляла  $20\ mV/s$ . Удельную емкость ( $mF/cm^2$ ) рассчитывали по количеству электричества, протекающему через образец, отнесенному к единице поверхности и диапазону потенциала.

Осаждение РРу на поверхность ЛИГ проводили электрохимическим способом из неподвижного  $0.1\ M$  раствора пиррола при комнатной температуре, фоновый электролит —  $0.5\ M$  раствор серной кислоты. Осаждение проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока  $1\ mA/cm^2$ . Поскольку выход по току для электрополимеризации пиррола близок к  $100\%$ , по количеству электричества, прошедшему через образец, рассчитывали массу электроосажденного РРу.

Модифицированные РРу пленки ЛИГ использовались для изготовления макета конденсатора, представляющего собой два параллельных пластинчатых модифицированных РРу ЛИГ-электрода размером  $2 \times 4\ cm^2$ ,



**Рис. 1.** Схема эксперимента по лазерному синтезу электродов микросуперконденсатора на поверхности полиимидной пленки (a); РЭМ-изображения поверхности (b) и торца (c) пленочной структуры ЛИГ; спектры КРС, записанные на поверхности ЛИГ (1), и в точках, соответствующих середине толщины пленки ЛИГ по глубине (2) и границе ЛИГ с полиимидной пленкой (3).  $x, y, z$  — трехмерная система координат. Синтез ЛИГ осуществлялся при сканировании луча лазера вдоль оси  $y$ .

разделенных друг от друга полипропиленовым сепаратором, с нанесенным на них гелевым электролитом. Гелевый электролит изготавливался следующим образом. Раствор, состоящий из 10 ml деионизованной воды и 1.0 ml серной кислоты с концентрацией 98%, перемешивалась взбалтыванием. К полученному раствору добавлялся 1.0 g ПВС марки 16/1 (ГОСТ 10779-78). Растворение ПВС проводилось по следующей схеме: сначала — 4-х часовое набухание навески ПВС 1.0 g при комнатной температуре, а затем окончательное растворение при периодическом перемешивании и постоянном нагревании при 90–95°C. Полученные растворы были прозрачны и при остывании образовывали прозрачный гель на поверхности. Гель равномерно наносился на поверхность модифицированного ЛИГ. Для проведения электрохимических измерений к электродам конденса-

тора с помощью проводящего клея были прикреплены ленточные проводники из меди.

### 3. Результаты и их обсуждение

Результаты исследования синтезированных пленочных структур, проведенных с помощью оптического микроскопа и РЭМ, спектрометров РФЭС и КРС подробно изложены в наших предыдущих публикациях [16,18,28].

Типичное изображение поверхности ЛИГ, полученное с помощью РЭМ, показано на рис. 1, b. Видно, что поверхность пленки является пористой и неоднородной. Имеются наклонно и вертикально ориентированные фрагменты в виде тонких лепестков. В целом, большая часть поверхности состоит из пористого пенообразного материала, состоящего из лепестковых образований, об-

разующих связанную трехмерную матрицу. Размер пор может достигать нескольких микрометров, а толщина лепестков составляет около 100 nm.

На рис. 1, *c* показано РЭМ-изображение поперечного сечения пленочной структуры ЛИГ, синтезированной при  $\Delta = 25 \mu\text{m}$ . Представленное поперечное сечение пленки было получено перпендикулярно линиям сканирования луча лазера, направленным параллельно оси  $y$  прямоугольной системы координат  $xuz$  (см. рис. 1, *a*). При этом нарастание количества строк происходило в направлении оси  $x$ , т.е. синтез пленочной структуры осуществлялся в плоскости, параллельной плоскости  $xu$  в направлении оси  $x$ . По изображению видно, что пленочная структура ЛИГ толщиной около  $50 \mu\text{m}$  имеет ярко выраженную границу с полиимидной пленкой. Видно, что синтезированная структура является слоистой, причем верхние (свободные) части слоев наклонены в направлении оси  $x$  по отношению к оси  $z$ . Каждый из этих слоев синтезируется в результате движения луча лазера вдоль строки, параллельной оси  $y$ , а наклон синтезированных слоев ЛИГ в направлении  $x$ , обусловлен спецификой синтеза, при которой формирование пленочной структуры происходит в плоскости  $xu$  в направлении оси  $x$ , свободного от углеродного материала.

На рис. 1, *d* показаны спектры КРС, записанные в трех различных точках 1, 2, 3 на оси  $z$  (см. рис. 1, *c*), которые, соответственно, расположены на свободной поверхности пленки, внутри ЛИГ (середина пленки по толщине) и в области стыка ЛИГ с полиимидной пленкой.

Спектр КРС, записанный на поверхности пленки (см. рис. 1, *d*, кривая 1), имеет четыре полосы  $D$  ( $1329 \text{ cm}^{-1}$ ),  $G$  ( $1582 \text{ cm}^{-1}$ ),  $D'$  ( $1610 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $2D$  ( $2660 \text{ cm}^{-1}$ ), характерные для ЛИГ. Полоса рассеяния  $D$  возникает из-за наличия дефектов в гексагональной структуре  $sp^2$ -атомов углерода. Она отсутствует в спектрах КРС графита и графена, свободных от дефектов [37].  $G$ -полоса связана с продольной модой колебаний атомов углерода. Из рисунка видно, что эти полосы не пересекаются друг с другом. Согласно литературным данным, отличительной особенностью спектра однослойного графена является интенсивная  $2D$ -полоса. Она описывается одной кривой Лоренца с полушириной  $25 \text{ cm}^{-1}$ , при этом  $I_{2D}/I_G > 1$ , где  $I_{2D}$  и  $I_G$  — интенсивности полос  $2D$  и  $G$  соответственно [37]. В работе [38] установлено, что при увеличении количества слоев графена  $2D$ -полоса уширяется и начинает описываться несколькими кривыми, а ее интенсивность существенно уменьшается относительно интенсивности  $G$ -полосы. В записанном спектре на кривой 1 также присутствует  $D'$ -полоса, связанная с процессом двойного резонансного рассеяния [39]. Эта полоса может свидетельствовать о дефектах в графеновых слоях, связанных, например, с атомами азота, наличие которых в ЛИГ подтверждается данными РФЭС [25]. Разложение спектра на кривой 1 показывает, что  $I_{2D}/I_G \sim 0.5$ ,  $I_D/I_G \sim 0.4$ , где  $I_D$  — интенсивность  $D$ -полосы. При этом ширина полосы  $2D$ , описываемая одной кривой Лоренца, не превышает  $\sim 45 \text{ cm}^{-1}$ .

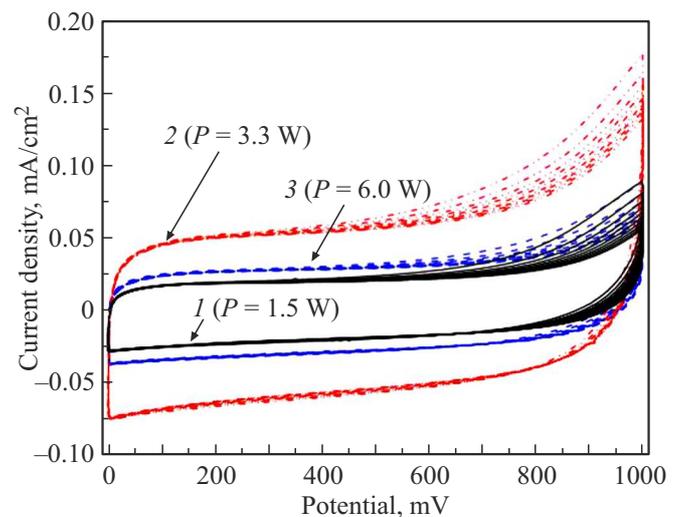
Все это в соответствии с данными многочисленных публикаций по синтезу ЛИГ [22,40] позволяет заключить, что синтезированный материал на поверхности пленки состоит из многослойных графеновых лепестков, ориентированных случайным образом относительно друг друга.

В спектре КРС, полученном в точке 2, соответствующей середине толщины пленки по глубине (см. рис. 1, *c*),  $D$  и  $G$ -полосы значительно уширены, а интенсивность  $2D$ -полосы значительно меньше по сравнению с соответствующими данными, полученными на поверхности пленки ЛИГ. При этом  $I_{2D}/I_G \sim 0.1$ .

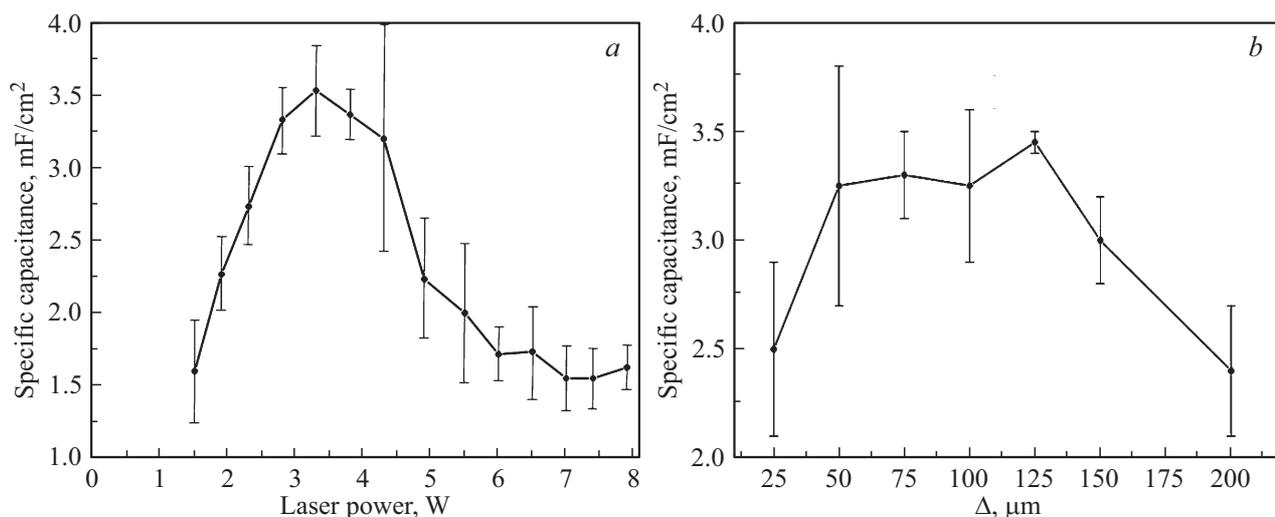
В спектре КРС, записанном в точке 3, соответствующей границе ЛИГ и полиимидной пленки,  $2D$ -полоса вовсе не проявляется, а  $D$  и  $G$ -полосы практически сливаются друг с другом. Такой спектр КРС характерен для аморфного углерода. Все это означает, что синтезированная пленочная структура является неоднородной по толщине, и графеноподобная структура углерода в основном формируется в приповерхностном слое синтезируемой пленочной структуры.

РФЭС исследования показали наличие различных кислородсодержащих и азотсодержащих групп в поверхностном слое ЛИГ (см. подробнее в [18,25]). Наличие таких групп делает поверхность синтезированных пленочных структур ЛИГ гидрофильными. Эксперименты показали, что синтезированные пленочные структуры ЛИГ являются гидрофильными, что является важным с точки зрения их пропитки водным раствором электролита.

На рис. 2 приведены вольт-амперные кривые (10 циклов) пленочных структур ЛИГ, синтезированных при постоянных параметрах  $\Delta = 25 \mu\text{m}$ ,  $v = 220 \text{ mm/s}$ , но при различных мощностях  $P$  падающего излучения. Формы полученных вольт-амперных кривых близки к



**Рис. 2.** Стабилизированные циклические вольт-амперные кривые ЛИГ в 1 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при мощности лазера  $P = 1.5 \text{ W}$  (1),  $3.3 \text{ W}$  (2) и  $6 \text{ W}$  (3). Кривые получены по двух-электродной схеме при фиксированных значениях  $\Delta = 25 \mu\text{m}$  и  $v = 220 \text{ mm/s}$ .

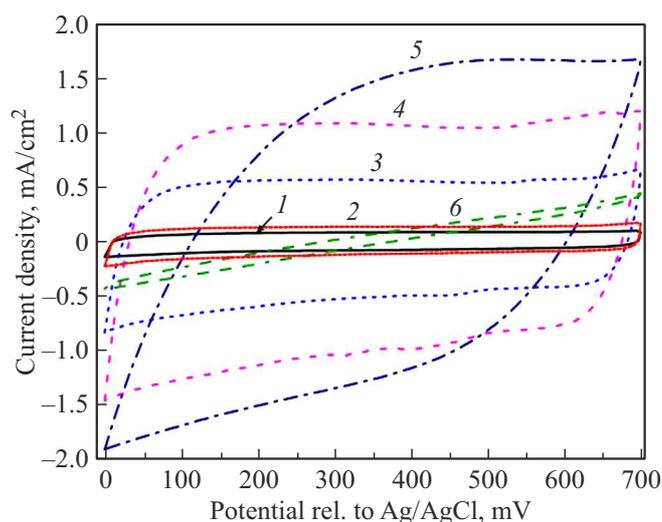


**Рис. 3.** Зависимости удельной емкости пленочной структуры ЛИГ от мощности лазера (при фиксированных значениях  $\Delta = 25 \mu\text{m}$  и  $v = 220 \text{ mm/s}$ ) (a) и расстояния между соседними строками  $\Delta$  (при фиксированных значениях мощности лазера  $P = 4.3 \text{ W}$  и  $v = 220 \text{ mm/s}$ ) (b).

прямоугольной. Хорошо видно, что площади под вольт-амперными кривыми, пропорциональные удельной емкости, существенно зависят от  $P$ . На рис. 3, a приведена зависимость удельной емкости синтезируемой пленочной структуры ЛИГ от мощности излучения. Удельная емкость немонотонным образом зависит от мощности лазера. При малых мощностях лазера формируется тонкая пленка ЛИГ, поэтому значения удельной емкости низкие. При больших значениях  $P$  высокоэнергетическая плазма, возникающая при взаимодействии лазерного излучения с полиимидной пленкой во время движения пучка лазера вдоль текущей строки, разрушает ранее образовавшийся графеновый слой на предыдущей строке. В этих условиях также формируются тонкие пленки ЛИГ с низкими удельными емкостями. Таким образом, существует оптимальная мощность лазера ( $P \sim 3.5 \text{ W}$ ), при которой толщина и удельная емкость пленочной структуры ЛИГ при фиксированных значениях  $\Delta$  и  $v$  максимальны.

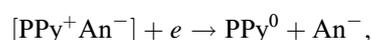
На рис. 3, b показана зависимость измеренной удельной емкости ЛИГ от  $\Delta$  при фиксированных параметрах  $P = 4.3 \text{ W}$  и  $v = 220 \text{ mm/s}$ . Из рисунка видно, что для образцов, полученных при  $\Delta = 50\text{--}125 \mu\text{m}$ , расстояние между строками слабо влияет на удельную емкость пленочной структуры. Однако при дальнейшем увеличении  $\Delta$  наблюдается монотонное уменьшение удельной емкости. Это является ожидаемым результатом, так как при  $\Delta$ , сравнимых с диаметром пучка лазера, не вся поверхность сканируемой полиимидной пленки в полной мере подвергается лазерному пиролизу.

На рис. 4 приведены стабилизированные вольт-амперные кривые образца ЛИГ после осаждения РРy в различных количествах. На рис. 5 показаны зависимости измеренной удельной емкости, рассчитанные как на единицу поверхности образца, так и на единицу массы

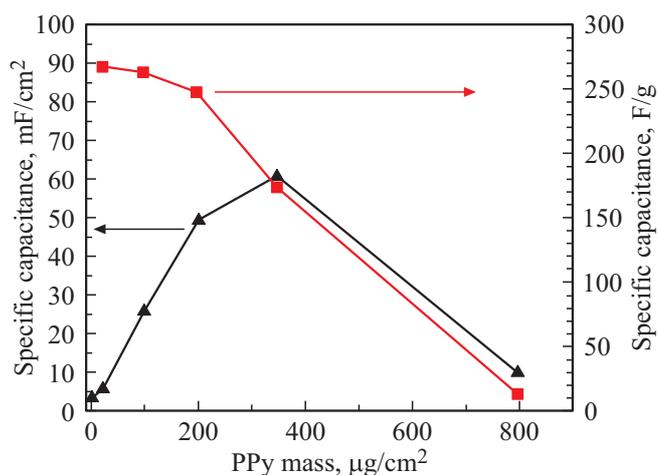


**Рис. 4.** Стабилизированные вольт-амперные кривые ЛИГ в водном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в зависимости от количества осажденного РРy: 1–6 — 0, 20, 100, 200, 350 и  $800 \mu\text{g/cm}^2$  соответственно. Вольт-амперные кривые получены по трех-электродной схеме.

осажденного РРy. Из полученных зависимостей хорошо видно, что осаждение РРy приводит к значительному возрастанию удельной емкости, что связано с участием РРy в окислительно-восстановительных реакциях, а именно обратимого перехода допированной электрондефицитной формы  $\text{PPy}^+\text{An}^-$  в нейтральную недопированную форму  $\text{PPy}^0$ :



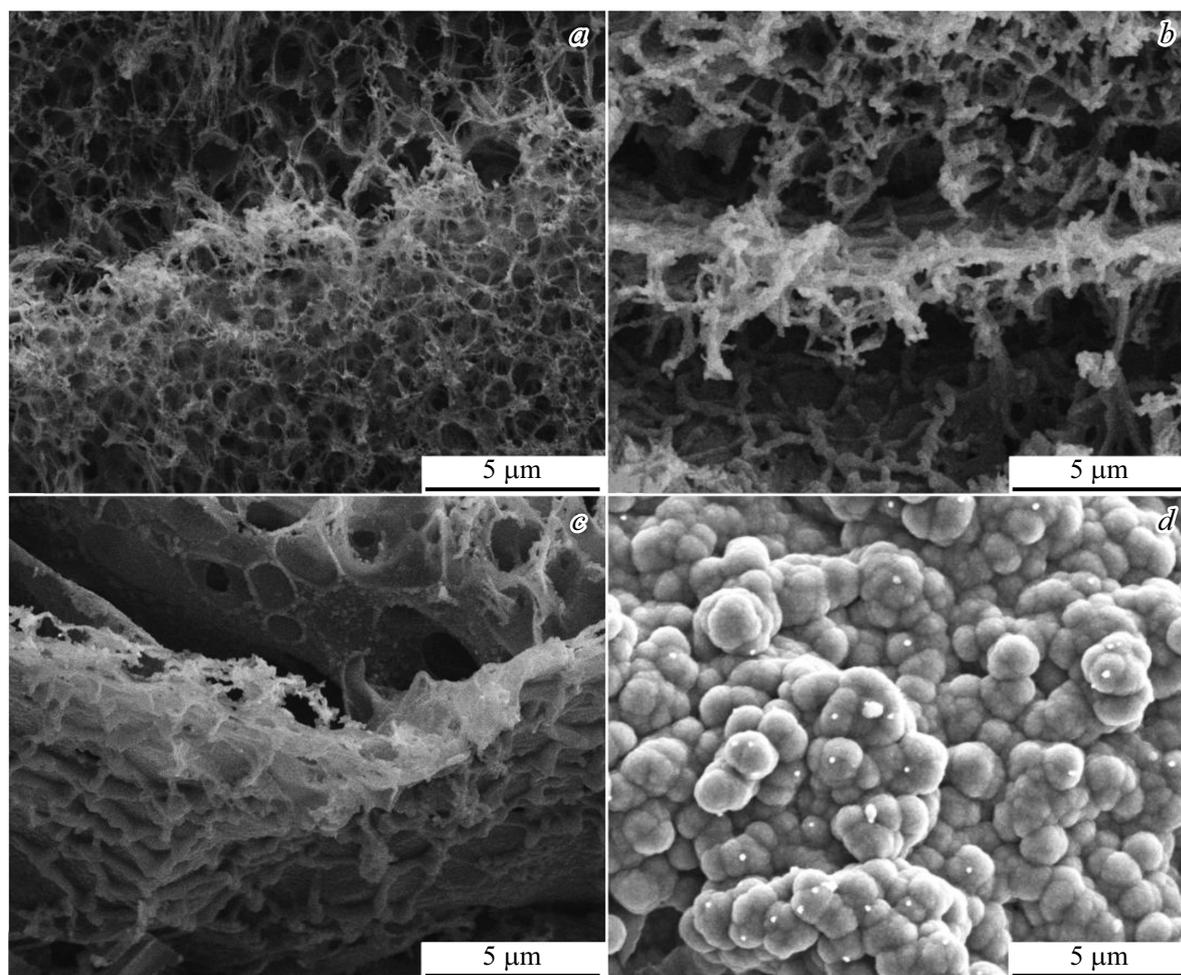
где  $\text{An}^-$  — анион. Однако при продолжительном осаждении емкость перестает возрастать. Этот результат



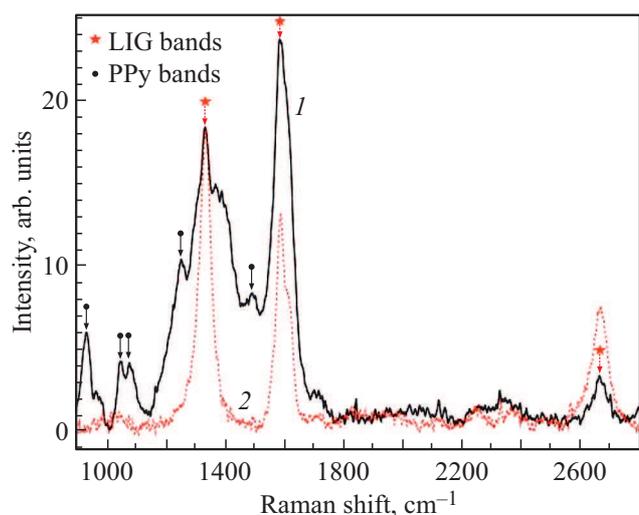
**Рис. 5.** Зависимость удельной емкости ЛИГ от количества электроосажденного РРу в пересчете на единицу видимой поверхности (левая шкала, сплошная линия с треугольниками) и массу РРу (правая шкала, линия с квадратами).

связан с постепенным уменьшением диаметра пор (т.е. уменьшением активной поверхности, участвующей в окислительно-восстановительных реакциях) и их изоляцией осажденным полимером. На определенном этапе осаждения начинает накапливаться объемная фаза полимера, изолированная от электролита и не участвующая в окислительно-восстановительных реакциях. Накопление объемной неактивной фазы хорошо видно по постепенному снижению удельной емкости, пересчитанной на массу осажденного РРу, при продолжительном осаждении. Значительное падение емкости при  $800 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  отвечает полному зарастанию всех пор ЛИГ и формированию „плоского“ полипиррольного образца.

Эксперименты показали, что на измеряемую емкость синтезированных образцов также существенное влияние оказывает предварительная пропитка их в электролите. Измерения показали, что пропитка образца ЛИГ в серной кислоте в течение двух суток позволяет увеличить его емкость примерно в 1.4 раза по сравнению с емкостью образца без предварительной пропитки. Вы-



**Рис. 6.** РЭМ-изображения поверхности ЛИГ после осаждения на его поверхность РРу в течение 1 (a), 5 (b), 10 (c) и 20 (d) минут.



**Рис. 7.** Спектры КРС образцов ЛИГ: модифицированного РРу в течение одной минуты, (1) и без модификации (2).

держка ЛИГ в электролите способствует более полному проникновению последнего даже в самые мелкие поры по всей толщине пленочной структуры. Увеличение площади поверхности межфазных границ, находящихся в контакте с электролитом, приводит к возрастанию удельной емкости ЛИГ.

Динамика роста РРу на ЛИГ хорошо видна на РЭМ изображениях (см. рис. 6). При небольших временах осаждения на стенках ЛИГ появляются характерные утолщения, состоящие из полимера. После длительного осаждения РРу в течение 20 минут вся поверхность ЛИГ покрывается большими глобулами РРу, при этом появляется изолированная объемная фаза РРу, поэтому удельная емкость в пересчете на массу РРу заметно падает. Следует добавить, что нанесение РРу на поверхность ЛИГ приводит к существенному усложнению спектра КРС исследуемого образца (см. рис. 7). В спектре КРС модифицированной РРу пленки ЛИГ появляются дополнительные полосы с частотными сдвигами 930, 1045, 1075, 1250, 1370, 1465  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующих полосам КРС проводящих форм РРу (катион-радикалов и биполяронов) [41]. При этом необходимо иметь в виду, что полосы рассеяния углеродных связей РРу и ЛИГ (1200–1620  $\text{cm}^{-1}$ ) накладываются друг на друга.

С увеличением толщины ЛИГ возможно существенное увеличение количества осажденного РРу в поровом пространстве и роста емкости ЛИГ. В работе [42], например, проводили специальный химический синтез пленок из полипироммелитамидокислоты, являющейся прекурсором полиимида. Лазерная обработка такой специально синтезированной пленки позволила сформировать слой ЛИГ значительной толщины (более 300  $\mu\text{m}$ ). Многочасовое осаждение РРу в таком ЛИГ позволило добиться очень высоких значений емкости ( $\sim 2400 \text{ mF/cm}^2$ ). Настоящая работа сфокусирована на ЛИГ, которые легко

могут быть получены на доступной промышленной пленке полиимида без проведения специального синтеза.

Максимальные значения удельной емкости для модифицированного РРу образца на промышленной пленке более скромные и составляют 50–60  $\text{mF/cm}^2$  при оптимальном количестве полимера на 1  $\text{cm}^2$  видимой поверхности равном 200–350  $\mu\text{g}$  (см. рис. 5). Таким образом, электроосаждение РРу на ЛИГ, синтезированный на поверхности промышленной пленки полиимида, позволяет увеличить емкость примерно в 15 раз.

Если рассматривать другие варианты модификации пористой структуры ЛИГ, то хорошие результаты могут быть достигнуты для веществ, характеризующихся максимальной удельной емкостью и наибольшей плотностью, необходимой для максимальной загрузки порового пространства без его изоляции. Исходя из этого, перспективным может быть модификация полианилином с удельной емкостью ( $\sim 550 \text{ mF/cm}^2$ ) [43,44], что в  $\sim 2$  раза выше, чем у РРу, и немного меньшей плотностью (1.33  $\text{g/cm}^3$  против 1.60  $\text{g/cm}^3$  для РРу). Исходя из этого, для модифицированного полианилином ЛИГ можно получить удельную емкость выше 100  $\text{mF/cm}^2$ . Перспективным является использование в качестве модификаторов оксидов переходных металлов ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), плотность которых значительно выше ( $\sim 5 \text{ g/cm}^3$ ), чем у полимеров.

Модифицированные РРу пленки ЛИГ использовались для изготовления макета гелевого конденсатора на основе серной кислоты и ПВС по вышеописанной схеме. Измерения, проведенные по двухэлектродной схеме, показали, что электрическая емкость изготовленного макета конденсатора составляет 230  $\text{mF}$  при удельной емкости на единицу поверхности равной около 29  $\text{mF/cm}^2$ .

#### 4. Заключение

Таким образом, построчное сканирование сфокусированного непрерывного пучка  $\text{CO}_2$  лазера по поверхности полиимидной пленки позволяет формировать на ней пористую углеродную пленочную структуру толщиной до нескольких десятков микрометров. Записанные спектры КРС в разных точках по глубине показывают, что графеновая структура формируется преимущественно на поверхности ЛИГ, а вблизи границы с полиимидом синтезированный материал представляет собой аморфный углерод. Показано, что удельная емкость ЛИГ зависит от технологических параметров ее синтеза (мощности лазера, расстояния между строк) и может быть во много раз увеличена за счет ее модификации редокс-активным проводящим полимером. Установлено, что существует оптимальное количество электроосажденного РРу, при котором удельная емкость пленочной структуры ЛИГ достигает максимального значения. Осаждение большего количества РРу приводит к зарастанию и изоляции порового пространства и резкому уменьшению емкости.

Показано, что модифицированные РРу пленки ЛИГ можно использовать для изготовления МСК с гидрогелевым электролитом с удельной емкостью  $29 \text{ mF/cm}^2$ .

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-72-00017, <https://rscf.ru/project/22-72-00017/>. Эксперименты выполнены с использованием оборудования центра совместного использования „Центра физических и физико-химических методов анализа и изучения свойств и поверхностных характеристик наноструктур, материалов и изделий“ УдмФИЦ УрО РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Y. Bleu, F. Bourquard, T. Tite, A.-S. Loir, C. Maddi. *Front. Chem.* **6** (2018).
- [2] V.B. Mohan, K. tak Lau, D. Hui, D. Bhattacharyya, V. Balaji, K. tak Lau, D. Hui, D. Bhattacharyya. *Compos. Part B Eng.* **142**, 200 (2018).
- [3] H. Tan, D. Wang, Y. Guo. *Coatings* **8**, 40 (2018).
- [4] A. Adetayo, D. Runsewe. *Open J. Compos. Mater.* **9**, 207 (2019).
- [5] A. Hussain, S. Muntazir, N. Abbas, M. Hussain, R. Ali. *Mater. Chem. Phys.* **248**, 122924 (2020).
- [6] J. Lin, Z. Peng, Y. Liu, F. Ruiz-Zepeda, R. Ye, E.L.G.G. Samuel, M.J. Yacaman, B.I. Yakobson, J.M. Tour. *Nature Commun.* **5**, 5714 (2014).
- [7] A. Lamberti, F. Perrucci, M. Caprioli, M. Serrapede, M. Fontana, S. Bianco, S. Ferrero, E. Tresso. *Nanotechnology* **28**, 174002 (2017).
- [8] L.X. Duy, Z. Peng, Y. Li, J. Zhang, Y. Ji, J.M. Tour. *Carbon* **126**, 472 (2018).
- [9] J.B. In, B. Hsia, J.-H. Yoo, J.-H. Yoo, S. Hyun, C. Carraro, R. Maboudian, C.P. Grigoropoulos. *Carbon* **83**, 144 (2015).
- [10] J. Cai, C. Lv, A. Watanabe. *J. Mater. Chem. A* **4**, 1671 (2016).
- [12] B. Kulyk, B.F.R. Silva, A.F. Carvalho, P. Barbosa, A.V. Girão, J. Deuermeier, A.J.S. Fernandes, F.M.L. Figueiredo, E. Fortunato, F.M. Costa. *Adv. Mater. Technol.* **2022**, 2101311 (2022).
- [13] F. Wang, K. Wang, B. Zheng, X. Dong, X. Mei, J. Lv, W. Duan, W. Wang. *Mater. Technol.* **33**, 340 (2018).
- [14] R. Ye, D.K. James, J.M. Tour. *Acc. Chem. Res.* **51**, 1609 (2018).
- [15] Y. Chyan, R. Ye, Y. Li, S.P. Singh, C. J. Arnusch, J.M. Tour. *ACS Nano* **12**, 2176 (2018).
- [16] K.G. Mikheev, R.G. Zonov, T.N. Mogileva, A.E. Fateev, G.M. Mikheev. *Opt. Laser Technol.* **141**, 107143 (2021).
- [17] C.T. Long, J.H. Oh, A.D. Martinez, C.I. Sanchez, A. Sarmah, K. Arole, M.T. Rubio, M.J. Green. *Carbon* **200**, 264 (2022).
- [18] К.Г. Михеев, Р.Г. Зонов, А.В. Сюгаев, Д.Л. Булатов, Г.М. Михеев. *ФТТ* **64**, 587 (2022).
- [19] Y. Li, D. X. Luong, J. Zhang, Y. R. Tarkunde, C. Kittrell, F. Sargunraj, Y. Ji, C.J. Arnusch, J.M. Tour. *Adv. Mater.* **29**, 1700496 (2017).
- [20] H. Wang, Z. Zhao, P. Liu, X. Guo. *Biosensors* **12**, 55 (2022).
- [21] P. Xue, Z. Huang, C. Chen. *Lubricants* **10**, 239 (2022).
- [22] R. Ye, D.K. James, J.M. Tour. *Adv. Mater.* **31**, 1803621 (2019).
- [23] L. Lan, X. Le, H. Dong, J. Xie, Y. Ying, J. Ping. *Biosens. Bioelectron.* **165**, 112360 (2020).
- [24] Y.H. Yen, C.S. Hsu, Z.Y. Lei, H.J. Wang, C.Y. Su, C.L. Dai, Y.C. Tsai. *Micromachines* **13**, 1 (2022).
- [25] Y.P. Suhorukov, A.V. Telegin, K.G. Mikheev, R.G. Zonov, L.I. Naumova, G. M. Mikheev. *Opt. Mater.* **133**, 112957 (2022).
- [26] J. Liu, H. Ji, X. Lv, C. Zeng, H. Li, F. Li, B. Qu, F. Cui, Q. Zhou. *Microchim. Acta* **189**, 54 (2022).
- [27] J. Gao, S. He, A. Nag. *Sensors* **21**, 2818 (2021).
- [28] К.Г. Михеев, Р.Г. Зонов, Д.Л. Булатов, А.Е. Фатеев, Г.М. Михеев. *Письма в ЖТФ* **46**, 51 (2020).
- [29] E.L. Ivchenko. *Phys. Status Solidi* **249**, 2538 (2012).
- [30] A.S. Saushin, G.M. Mikheev, V.V. Vanyukov, Y.P. Svirko. *Nanomaterials* **11**, 2827 (2021).
- [31] C. Zhang, W. Lv, Y. Tao, Q.-H. Yang. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1390 (2015).
- [32] N.A. Kyeremateng, T. Brousse, D. Pech. *Nat. Nanotechnol.* **12**, 7 (2017).
- [33] M. Beidaghi, Y. Gogotsi. *Energy Environ. Sci.* **7**, 867 (2014).
- [34] J. Bae, M.K. Song, Y.J. Park, J.M. Kim, M. Liu, Z.L. Wang. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1683 (2011).
- [35] Z. Peng, R. Ye, J.A. Mann, D. Zakhidov, Y. Li, P.R. Smalley, J. Lin, J.M. Tour. *ACS Nano* **9**, 5868 (2015).
- [36] L. Li, J. Zhang, Z. Peng, Y. Li, C. Gao, Y. Ji, R. Ye, N.D. Kim, Q. Zhong, Y. Yang, H. Fei, G. Ruan, J.M. Tour. *Adv. Mater.* **28**, 838 (2016).
- [37] A.C. Ferrari. *Solid State Commun.* **143**, 47 (2007).
- [38] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 1 (2006).
- [39] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rep.* **473**, 51 (2009).
- [40] A. Kaidarova, J. Kosel. *IEEE Sens. J.* **21**, 12426 (2021).
- [41] Y. Furukawa, S. Tazawa, Y. Fujii, I. Harada. *Synth. Met.* **24**, 329 (1988).
- [42] X. Yu, N. Li, S. Zhang, C. Liu, L. Chen, S. Han, Y. Song, M. Han, Z. Wang. *J. Power Sources* **478**, 229075 (2020).
- [43] S.R. Sivakkumar, W.J. Kim, J. A. Choi, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, D.W. Kim. *J. Power Sources* **171**, 1062 (2007).
- [44] N. Mahato, D. Mohapatra, M.H. Cho, K.S. Ahn. *Energies* **15**, 2001 (2022).

Редактор К.В. Емцев