

06.1;06.5;13.1;13.3;15.2

Многokратное изменение емкости лазерно-индуцированного графена при варьировании режимов синтеза

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

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия
E-mail: mikheev@udman.ru

Поступило в Редакцию 27 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 10 июня 2024 г.

Принято к публикации 22 июня 2024 г.

Представлены результаты исследования влияния режимов синтеза лазерно-индуцированного графена (графеноподобного высокопористого электропроводящего пленочного материала, синтезируемого в результате лазерного пиролиза углеродсодержащего диэлектрического материала) на его электрическую емкость. Синтез лазерно-индуцированного графена производился построчным сканированием пучка непрерывного CO₂-лазера по поверхности полиимидной пленки, а электрическая емкость полученных образцов определялась потенциодинамическим методом по двухэлектродной схеме в растворе серной кислоты. Установлено, что в результате уменьшения скорости сканирования пучка лазера и подбора мощности лазера можно увеличить емкость лазерно-индуцированного графена с 2.6 до 27 мФ/см².

Ключевые слова: лазерный пиролиз, полиимидная пленка, скорость сканирования, электрическая емкость.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.20.58928.19976

Лазерно-индуцированный графен (ЛИГ) представляет собой трехмерный пористый графен. Его можно получить в результате лазерного пиролиза подходящего прекурсора в открытой воздушной атмосфере без создания специальных условий. ЛИГ считается весьма привлекательным материалом для различных приложений [1]. Самым удачным прекурсором для его синтеза является полиимидная пленка (ПП), на поверхности которой можно получить гибкую пленочную структуру с воспроизводимыми параметрами [2]. ЛИГ имеет высокоразвитую поверхность и относительно низкое поверхностное сопротивление [3], что позволяет конструировать и создавать на его основе различные устройства и сенсоры [4,5], а также микросуперконденсаторы (МСК) [6]. При помещении ЛИГ в раствор электролита происходит зарядка межфазных границ электрод/электролит с образованием двойного электрического слоя, емкость которого и определяет емкость МСК [7]. Важными параметрами, существенно влияющими на электрическую емкость таких МСК, являются толщина синтезируемого углеродного материала [8], удельная поверхность, размер и распределение пор [6,9], концентрация свободных носителей заряда, смачиваемость водой [10,11]. Указанными параметрами ЛИГ можно управлять путем варьирования режимов его синтеза (см., например, [12–14]). В последнее время опубликовано большое количество работ, посвященных исследованиям условий синтеза ЛИГ с помощью различных лазеров. Несмотря на отдельные работы [15], систематические исследования, направленные на поиск режимов синтеза ЛИГ с применением маломощных непрерывных CO₂-лазеров с целью получения МСК, обладающих высокой электрической емкостью, отсутствуют.

Целью настоящей работы является исследование режимов лазерного пиролиза ПП с помощью непрерывного углекислотного лазера для получения ЛИГ с высокой электрической емкостью.

В экспериментах пленочная структура ЛИГ формировалась на ПП толщиной 200 мкм в результате построчного сканирования сфокусированным пучком непрерывного CO₂-лазера ее поверхности. При этом диаметр пучка лазера на поверхности пленки составлял $d = 120 \mu\text{m}$, а расстояние между строками $\Delta = 25 \mu\text{m}$. При фиксированной скорости сканирования (v), варьируемой в пределах от 10 до 300 мм/с, пленочная структура ЛИГ формировалась при различных мощностях (P) лазера.

Исследования емкостных свойств полученных образцов ЛИГ проводились потенциодинамическим методом в 1 М водном растворе H₂SO₄ по двухэлектродной схеме с помощью потенциостата-гальваностата. Для этого на ПП изготавливалась пара идентичных образцов пленок ЛИГ размером 10 × 10 мм с контактными площадками 8 × 8 мм (см. вставку на рис. 1, а), предназначенными для прикрепления токоснимателей. Измерения удельной емкости (c) ЛИГ проводились непосредственно после погружения образцов в электролит, а также после их замачивания в электролите в течение 12 ч. В экспериментах исследовались зависимости удельной емкости c от мощности P лазера при различных заданных скоростях сканирования v лазерного пучка.

На рис. 2, а показано типичное изображение поверхности ЛИГ, полученное с помощью растрового электронного микроскопа. Видно, что полученная структура является губчатым высокопористым материалом. На рис. 2, б представлен типичный спектр комбинационного рассеяния света ЛИГ, записанный с помощью спектрометра с возбуждающим излучением на длине волны 632.8 нм.

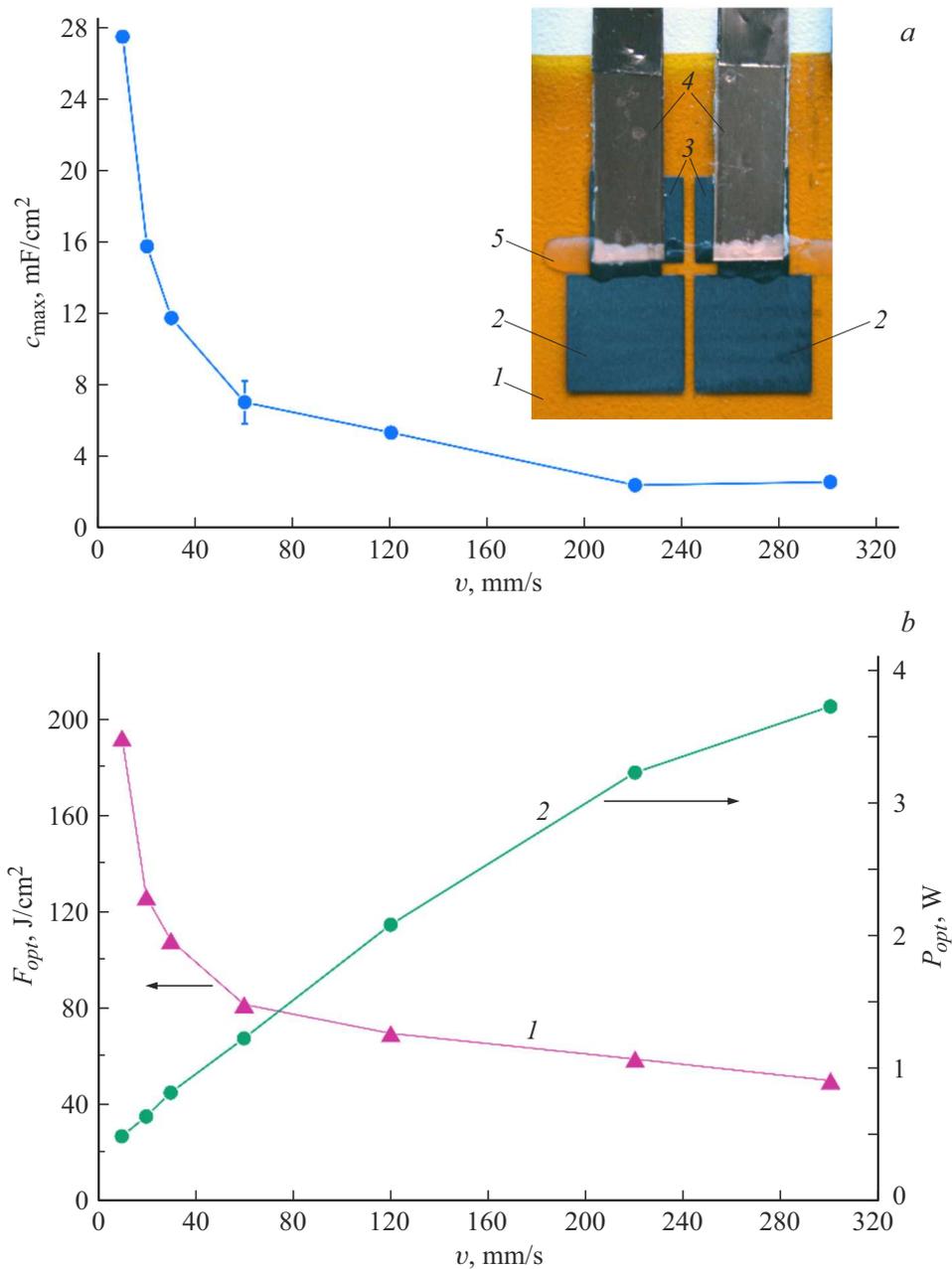


Рис. 1. *a* — зависимость максимальной удельной емкости c_{\max} от скорости сканирования v и фотография (на вставке) пары образцов ЛИГ, подготовленных для измерений в растворе электролита. 1 — полиимидная пленка, 2 — ЛИГ размером 10×10 мм, 3 — контактная площадка размером 8×8 мм, 4 — пленочный медный токосниматель, 5 — парафиновый барьер. *b* — зависимости оптимальной плотности энергии F_{opt} (1) и оптимальной мощности P_{opt} (2) от скорости сканирования v .

Видно, что спектр состоит из люминесцентного фона и четырех основных полос D , G , D' и $2D$, характерных для нанокристаллитов многослойного графена [16]. Частотные пики указанных полос составляют 1330 , 1581 , 1615 и 2661 cm^{-1} соответственно. Эксперименты показали, что при $v = \text{const}$ отношения I_{2D}/I_G и I_D/I_G , указывающие на степень графенизации и плотность дефектов соответственно [17], сложным образом зависят от P (вставки на рис. 2, *b*).

На рис. 3, *a* приведены стабилизированные кривые вольт-амперных зависимостей для трех образцов ЛИГ, синтезированных при различных значениях P для $v = 120$ mm/s . Кривые записаны для предварительно замоченных в электролите образцов при скорости развертки потенциала 20 mV/s . Площади под записанными кривыми прямо пропорциональны удельной емкости c , определяемой по формуле $c = q/U_{\max}$, где q — рабочий заряд на обкладках конденсатора, измеряемый

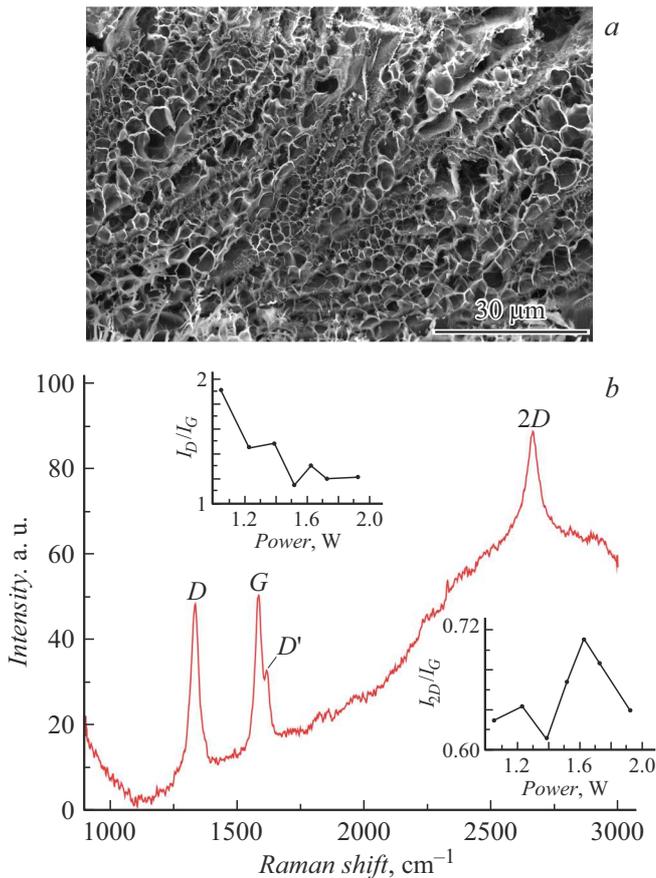


Рис. 2. Типичное изображение поверхности ЛИГ, полученное с помощью растрового электронного микроскопа (а), и типичный спектр комбинационного рассеяния света ЛИГ, записанный при возбуждении излучением гелий-неонового лазера на длине волны 632.8 нм (b). На вставках — зависимости отношений I_D/I_G и I_{2D}/I_G от мощности лазера, полученные при скорости сканирования $v = 80$ мм/с.

потенциостатом при напряжении $U_{\max} = 1$ В. Из рис. 3, а видно, что площади под кривыми вольт-амперных характеристик существенно зависят от мощности лазера, используемого при синтезе ЛИГ. На рис. 3, b показаны зависимости $c(P)$ для образцов, синтезированных при $v = 120$ мм/с, до и после их замачивания в электролите. Из него видно, что все образцы, синтезированные при различных мощностях лазера, после замачивания имеют заметно большее значение удельной емкости. Это можно объяснить более полным заполнением микропор образцов ЛИГ электролитом при их длительном замачивании. Полученные кривые, представленные на рис. 3, b, подобны друг другу, что можно объяснить одинаковой долей поверхности, приходящейся на поры, которые не пропитываются сразу при погружении образца в электролит, но пропитываются после 12 h выдержки. Из этого рисунка также следует, что при фиксированной скорости $v = 120$ мм/с существует оптимальная мощность лазера $P_{opt} = 2.1$ W, при которой

достигается максимальное значение удельной емкости $c_{\max} = 3.8$ и 5.3 мФ/см² до и после замачивания соответственно. P_{opt} соответствует оптимальная плотность поглощенной энергии F_{opt} , которая при построчном лазерном синтезе ЛИГ в пренебрежении отраженным излучением определяется формулой $F_{opt} = P_{opt}/(v\Delta)$ [15]. В результате многочисленных измерений были найдены зависимости $c_{\max}(v)$, $P_{opt}(v)$ и $F_{opt}(v)$, которые представлены на рис. 1. Видно, что с уменьшением скорости сканирования c_{\max} и F_{opt} возрастают, а P_{opt} уменьшается. При $v = 300$ мм/с ($P_{opt} = 3.7$ W) максимальная емкость составляет 2.6 мФ/см², а при

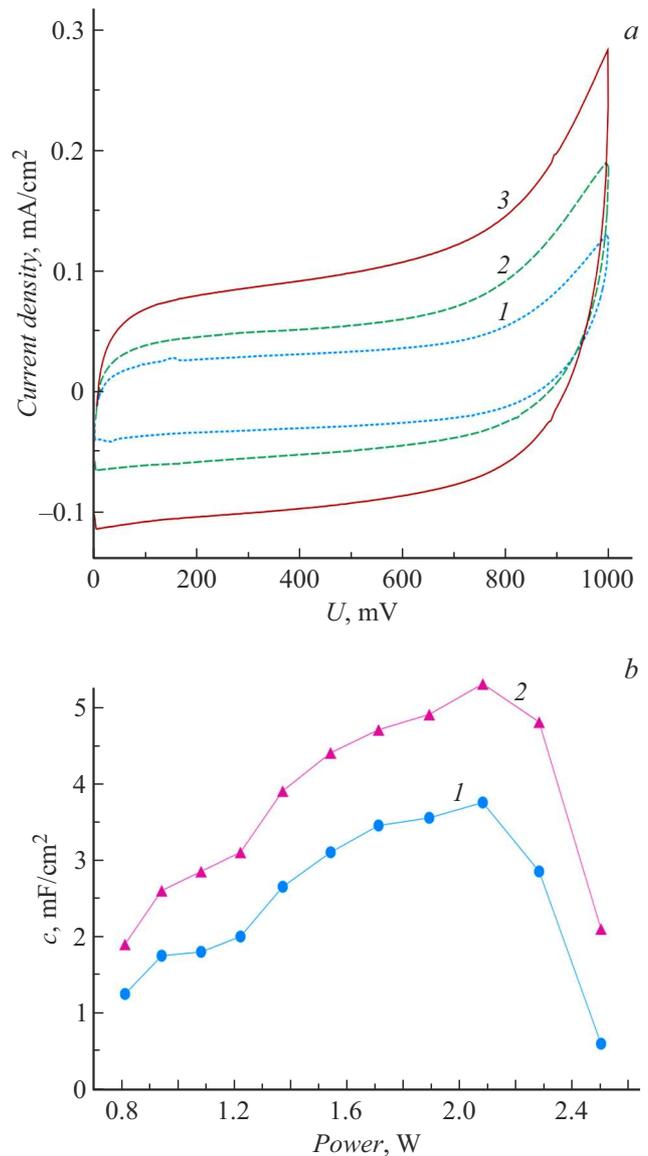


Рис. 3. а — стабилизированные вольт-амперные характеристики образцов ЛИГ, синтезированных при скорости сканирования $v = 120$ мм/с и мощностях лазера $P = 0.8$ (1), 1.2 (2) и 2.1 W (3). б — зависимости удельной емкости c образцов ЛИГ, синтезированных при $v = 120$ мм/с, от мощности лазера P до (1) и после (2) их замачивания в 1 М растворе H_2SO_4 в течение 12 h.

$v = 10 \text{ mm/s}$ ($P_{opt} = 0.5 \text{ W}$) $c_{max} = 27 \text{ mF/cm}^2$. Необходимо отметить, при $v < 10 \text{ mm/s}$ получение сплошной пленки ЛИГ, позволяющей провести электрохимические исследования, было затруднительно. Заметим, что удельная емкость с ЛИГ, синтезированного пиролизом ПП с помощью импульсно-периодического CO_2 -лазера, составляет $1.2\text{--}3.9 \text{ mF/cm}^2$ [4,12], а при использовании непрерывного CO_2 -лазера максимально достигнутое значение $c = 22.2 \text{ mF/cm}^2$ [15]. Возрастание c_{max} при уменьшении v можно объяснить увеличением удельной поверхности S_{sa} и массы ЛИГ M_{LIG} , отнесенной к единице его видимой поверхности s , т.е. параметра M_{LIG}/s . Значения S_{sa} , измеренные методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) для $v = 10 \text{ mm/s}$ ($P_{opt} = 0.5 \text{ W}$) и $v = 300 \text{ mm/s}$ ($P_{opt} = 3.7 \text{ W}$), составили 330 и $180 \text{ m}^2/\text{g}$ соответственно, а отвечающий этим режимам параметр M_{LIG}/s равен 1 и 0.26 mg/cm^2 соответственно. Возрастание удельной поверхности пор S_{sa} и параметра M_{LIG}/s в 1.83 и 3.8 раза приводит к увеличению суммарной площади поверхности всех пор ЛИГ, отнесенной к s , в 7 раз, что сопровождается многократным увеличением c_{max} . Исходя из значений M_{LIG}/s и c_{max} можно определить гравиметрическую удельную электрическую емкость c_g , которая для $v = 10 \text{ mm/s}$ ($P_{opt} = 0.5 \text{ W}$) и $v = 300 \text{ mm/s}$ ($P_{opt} = 3.7 \text{ W}$) составила 10 и 27.6 F/g соответственно. В работах [2] и [4] для ЛИГ, синтезированного с помощью импульсно-периодического CO_2 -лазера на ПП, для c_g приводятся значения 120 и 65 F/g соответственно (причем данные [4] получены после специальной модификации предварительно синтезированного ЛИГ).

Таким образом, впервые экспериментально показано, что при лазерном пиролизе ПП построчным сканированием пучка непрерывного CO_2 -лазера емкость синтезируемого ЛИГ существенно возрастает при уменьшении скорости сканирования за счет увеличения удельной поверхности и массы материала, отнесенной к единице поверхности.

Благодарности

Эксперименты выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Удмуртского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (номер госрегистрации 1021032422167-7-1.3.2 и FUUE-2024-0011).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Guo, C. Zhang, Y. Chen, Z. Nie, *Nanomaterials*, **12**, 2336 (2022). DOI: 10.3390/nano12142336
- [2] J. Lin, Z. Peng, Y. Liu, F. Ruiz-Zepeda, R. Ye, E.L.G. Samuel, M.J. Yacaman, B.I. Yakobson, J.M. Tour, *Nat. Commun.*, **5**, 5714 (2014). DOI: 10.1038/ncomms6714
- [3] К.Г. Михеев, Р.Г. Зонов, Н.В. Чучкалов, Г.М. Михеев, ФТТ, **66** (2), 280 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57252.5 K.G. Mikheev, R.G. Zonov, N.V. Chuchkalov, G.M. Mikheev, *Phys. Solid State*, **66** (2), 268 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.02.57924.5]
- [4] W. Zhang, Q. Jiang, Y. Lei, H.N. Alshareef, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 20905 (2019). DOI: 10.1021/acsami.9b05635
- [5] Z. Yin, S. Chen, C. Hu, J. Li, X. Ang, *Opt. Laser Technol.*, **176**, 110998 (2024). DOI: 10.1016/j.optlastec.2024.110998
- [6] M. Reina, A. Scalia, G. Auxilia, M. Fontana, F. Bella, S. Ferrero, A. Lamberti, *Adv. Sustain. Syst.*, **6**, 2100228 (2022). DOI: 10.1002/adsu.202100228
- [7] К.Г. Михеев, А.В. Сюгаев, Р.Г. Зонов, Д.Л. Булатов, Г.М. Михеев, ФТТ, **65** (2), 353 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.02.54313.529 [K.G. Mikheev, A.V. Syugaev, R.G. Zonov, D.L. Bulatov, G.M. Mikheev, *Phys. Solid State*, **65** (2), 347 (2023). DOI: 10.21883/PSS.2023.02.55422.529]
- [8] X. Yu, N. Li, S. Zhang, C. Liu, L. Chen, S. Han, Y. Song, M. Han, Z. Wang, *J. Power Sources*, **478**, 229075 (2020). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229075
- [9] A.V. Syugaev, R.G. Zonov, K.G. Mikheev, A.N. Maratkanova, G.M. Mikheev, *J. Phys. Chem. Solids*, **181**, 111533 (2023). DOI: 10.1016/j.jpcs.2023.111533
- [10] Z. Peng, R. Ye, J.A. Mann, D. Zakhidov, Y. Li, P.R. Smalley, J. Lin, J.M. Tour, *ACS Nano*, **9**, 5868 (2015). DOI: 10.1021/acs.nano.5b00436
- [11] W. Song, J. Zhu, B. Gan, S. Zhao, H. Wang, C. Li, J. Wang, *Small*, **14**, 1702249 (2018). DOI: 10.1002/sml.201702249
- [12] R. Ye, D.K. James, J.M. Tour, *Adv. Mater.*, **31**, 1803621 (2019). DOI: 10.1002/adma.201803621
- [13] К.Г. Михеев, Р.Г. Зонов, А.В. Сюгаев, Д.Л. Булатов, Г.М. Михеев, ФТТ, **64** (5), 587 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.05.52341.277 [K.G. Mikheev, R.G. Zonov, A.V. Syugaev, D.L. Bulatov, G.M. Mikheev, *Phys. Solid State*, **64** (5), 579 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.05.53520.277]
- [14] J. de la Roche, I. López-Cifuentes, A. Jaramillo-Botero, *Carbon Lett.*, **33**, 587 (2023). DOI: 10.1007/s42823-022-00447-2
- [15] A. Velasco, Y.K. Ryu, A. Hamada, A. de Andrés, F. Calle, J. Martinez, *Nanomaterials*, **13**, 788 (2023). DOI: 10.3390/nano13050788
- [16] K.G. Mikheev, R.G. Zonov, T.N. Mogileva, A.E. Fateev, G.M. Mikheev, *Opt. Laser Technol.*, **141**, 107143 (2021). DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107143
- [17] I.R. Hristovski, L.A. Herman, M.E. Mitchell, N.I. Lesack, J. Reich, J.F. Holzman, *Nanomaterials*, **12**, 1241 (2022). DOI: 10.3390/nano12081241