

飞秒激光直写制备 LIG/RuO₂ 复合电极王联甫, 管延超, 丁焯^{**}, 李靖怡, 杨立军^{*}

哈尔滨工业大学微系统与微结构制造教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001

摘要 基于聚酰亚胺 (polyimide, PI) 膜的激光诱导石墨烯 (laser-induced graphene, LIG) 电极因其制备简单、可扩展性强等优势而逐渐得到了广泛的关注, 但较低的能量密度限制了它的进一步应用。为了提升 LIG 电极的电化学性能, 首先研究了激光功率和扫描速度对 PI 膜碳化效果的影响。在此基础上, 在 PI 膜表面喷涂 RuCl₃ 晶体, 通过飞秒激光直写技术制备指间距为 20 μm 的 LIG/RuO₂ 复合电极, 组装了超级电容器, 并对电极微纳结构以及元素成分进行了表征分析。在 10 mV/s 的电压扫描速率下, LIG/RuO₂ 超级电容器的面积容量为 4.9 mF/cm², 是 LIG 超级电容器的 4.85 倍, 同时具有良好的能量密度 (在 0.1 mA/cm² 的电流密度下为 0.173 μW·h/cm²)。研究结果表明, 飞秒激光直写技术可以实现 LIG/RuO₂ 复合电极的灵活和可扩展制备, 在微电子器件以及可穿戴电子设备领域有广阔的应用前景。

关键词 激光制造; 飞秒激光直写; 激光诱导石墨烯; RuO₂; 超级电容器

中图分类号 TN249; TB34; TQ127.11; TM53

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.1602016

1 引言

柔性电子设备、智能纺织品、电动汽车和可再生能源发电机的快速发展, 使得电化学储能装置得到了广泛的关注, 如何获得高效、稳定和安全的能源存储系统成为目前亟待解决的问题。超级电容器作为一种新型的储能器件, 可以提供更高的功率密度和超长的使用寿命 (>100000 次循环), 因此成为目前储能领域重点的研究方向。但是, 超级电容器的应用受到了低能量密度的限制。

激光直写因其快速灵活且可控性高等优势而得到了广泛的应用^[1-3]。近几年, 将激光直写技术应用于储能电极制备成为一个新兴的研究热点^[4-8]。早在 2014 年, Lin 等^[9] 就使用 CO₂ 红外激光在聚酰亚胺 (polyimide, PI) 膜上实现了激光诱导石墨烯电极的制备。2016 年, Cai 等^[10] 使用 405 nm 的蓝紫激光获得了多孔碳化结构, 并借助空气等离子体刻蚀的方法提升了电容器的性能。此外, Li 等^[11] 基于激光诱导石墨烯 (laser-induced graphene, LIG) 电极进行电沉积实验, 实现了赝电容材料与 LIG 电极的复合。为了提升电极的能量密度, In 等^[12] 研究了 522 nm 飞秒激光的功率和扫描速度对 PI 膜碳化效果的影响, 基于优化后的参数制备了具有氮掺杂的平面叉指型超级电容器,

氮掺杂虽然起到了一定的效果, 但该电容器仍为典型的双电层电容器, 面积容量相对较小, 在 10 mV/s 电压扫描速率下约为 800 μF/cm²。Wang 等^[13] 利用 PI 膜可透光的特点, 使用飞秒激光在其内部分层加工出 LIG 碳化电极, 多层电极的堆叠显著增加了超级电容器的比面积能量密度, 但该分层诱导方法要求 PI 膜较厚, 因此制备的器件缺乏柔性。Liu 等^[14] 借助 CO₂ 连续激光辐照滴涂有 FeCl₃ 晶体的 PI 膜, 获得了 Fe₃O₄ 纳米颗粒锚固激光诱导石墨烯的复合电极材料, 制备的超级电容器的面积容量达到了 719.28 mF/cm², 但 Fe₃O₄ 在空气中的化学性质不稳定, 且其具有的亚磁性可能会影响电容器与其他器件的集成。上述方法制备的 LIG 及其复合电极往往存在过程复杂或效果不理想等缺点。

本文研究了飞秒激光辐照 PI 膜时激光功率和扫描速度等参数对碳化效果的影响, 优化了加工参数, 并基于飞秒激光直写技术, 在表面喷涂有 RuCl₃ 晶体的 PI 膜上制备了 LIG/RuO₂ 复合电极。借助扫描电子显微镜 (SEM)、能量色散光谱 (EDS)、Raman 光谱和 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征手段分析了电极的微纳结构及成分, 分析了叉指间距对电极容量的影响。通过对比 LIG/RuO₂ 电极与 LIG 电极的电化学性能, 研究了 RuO₂ 与 LIG 的复合对超级电容器电化学性

收稿日期: 2021-11-30; **修回日期:** 2021-12-31; **录用日期:** 2022-01-05

基金项目: 青年科学基金项目 (52105437)、中国博士后科学基金 (2020M670900)、黑龙江省博士后面资助 (LBH-Z20054)、新昌浙江工业大学科学技术研究院自然开放基金 (204001)、上海航天科技创新基金 (SAST2021-067)

通信作者: *yljtj@hit.edu.cn; **dy1992hit@hit.edu.cn

能的影响。

2 复合电极材料的制备

2.1 实验设备与材料

实验中使用的飞秒激光器波长为 1030 nm, 最小脉冲宽度可达 255 fs, 焦点处光斑直径为 10 μm , 重复频率为 1.0 kHz~1.1 MHz 可调, 能够实现单脉冲触发。使用扫描电子显微镜 (SEM) 对电极的结构形貌进行表征, 使用能谱仪分析电极表面及微纳结构中的元素含量分布, 使用拉曼光谱仪 (532 nm 激发波长, 50 倍物镜) 分析电极的碳化程度, 使用 XPS 分析电极中 Ru 元素的价态, 使用电化学工作站对超级电容器进行电化学测试。

使用的 PI 膜厚度为 200 μm , 尺寸为 25 mm \times 60 mm, 将其固定于载玻片上以保证 PI 膜表面平整, 从而实现均匀的碳化效果。实验中所使用的三氯化钌溶液浓度为 1 mg/mL, 配制好的三氯化钌溶液通过超声搅拌 30 min, 以保证溶液分散均匀。制备 PVA/ H_2SO_4 电解液^[15]: 将 1 g 的浓硫酸 (质量分数为 98%) 加入到 10 mL 的蒸馏水中, 然后加入 1 g 聚乙烯醇 (PVA) 粉末, 将混合物加热到 90 $^\circ\text{C}$ 并磁力搅拌直至

透明状态, 最后冷却至室温即可获得 PVA/ H_2SO_4 凝胶电解质。

2.2 电极加工参数的确定

由于制备 LIG/ RuO_2 复合电极时 PI 膜表面的 RuCl_3 涂层较薄, 约 10 μm , 忽略该涂层对碳化的影响, 因此研究 LIG 电极的加工参数并将其应用于 LIG/ RuO_2 电极的制备中。

在 LIG 电极加工过程中, 激光加工参数, 包括激光波长、重复频率、激光功率、扫描速度等都会对碳化效果产生影响。实验中选取的重复频率为 120 kHz^[13], 激光波长为 1030 nm。PI 膜的碳化效果越好, 则导电性越高, 而电极材料的导电性直接影响其电化学性能, 因此, 通过分析 PI 膜在不同激光功率以及扫描速度下的单线电阻, 确定合适的加工参数。

从图 1(a) 中可以看出, 单位长度线电阻随激光功率的增加和扫描速度的减小而减小, 这是因为激光功率的增加和扫描速度的减小使得单位面积内沉积的激光能量上升, 因此碳化程度更加显著, 碳化深度增加, 线电阻减小。从图 1(b) 中可以看出, 功率越大, 扫描速度越慢, 则线宽越宽, 这同样是因为速度越慢, 功率越大, 则沉积能量越多, 线宽也就相应增加。

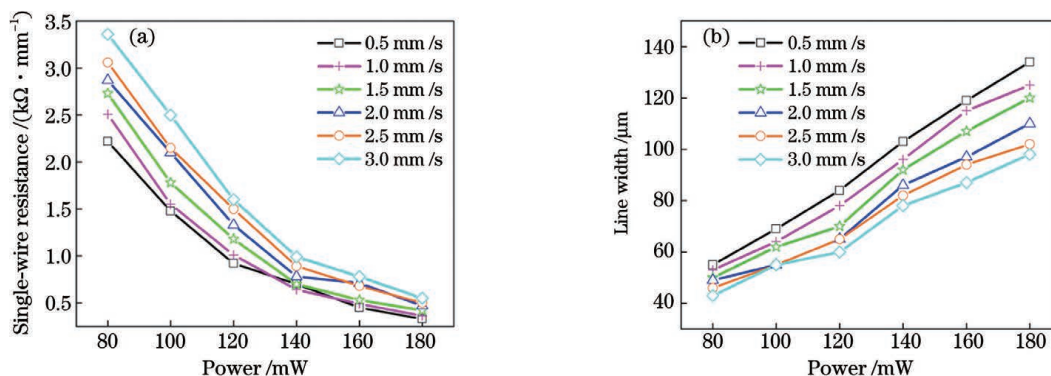


图 1 不同功率及扫描速度下的单线电阻和线宽。(a) 单线电阻; (b) 线宽

Fig. 1 Single-wire resistances and line widths under different powers and scanning speeds. (a) Single-wire resistance; (b) line width

根据图 1(a) 中获得的单线电阻结果可知, 当激光功率增加到 180 mW 时, 扫描速度对单线电阻的影响并不明显, 为保证加工效率, 选用的激光功率和扫描速度分别为 180 mW 和 3 mm/s。

除了单线电阻, 不同的扫线间隙同样也会影响电极整体的导电性。如图 2(a) 所示, 单线扫描的宽度为 80~90 μm 。从图 2(b) 所示的单线扫描侧面的电镜图可以看出, 单线扫描碳化结构由三部分组成, 分别是表

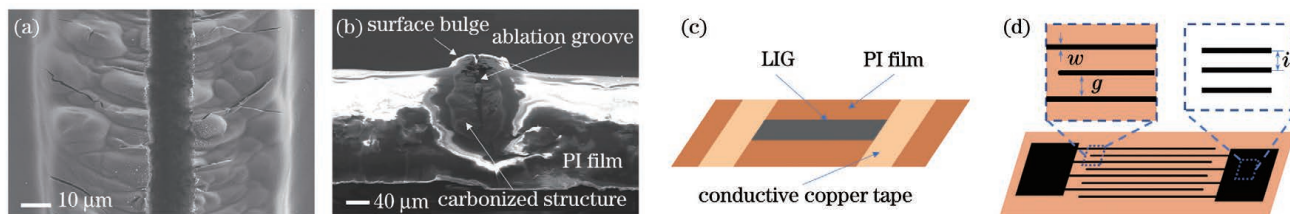


图 2 扫线间隙的确定。(a) 单线扫描碳化表面的 SEM 图; (b) 单线扫描碳化侧面的 SEM 图; (c) 碳化电极的电阻测量示意图; (d) 叉指电极的结构示意图

Fig. 2 Determination of sweeping line clearance. (a) SEM image of carbonized surface by single-line scanning; (b) SEM image of carbonized side by single-line scanning; (c) schematic of resistance measurement of carbide electrode; (d) structural diagram of interdigital electrode

面凸起、碳化结构和烧蚀沟槽,其中碳化区域近似为一个半椭圆形状。因此,为保证相邻扫线实现有效的电连接,最大扫线间隙应不超过 $40\ \mu\text{m}$ 。分别以 $6, 10, 16, 28, 35\ \mu\text{m}$ 为扫线间隙制备了 $5\ \text{mm} \times 0.3\ \text{mm}$ 电极,然后用导电铜带连接电极两端并测量其电阻,示意图如图 2(c) 所示。测得的电阻分别为 $150, 170, 170, 240, 260\ \Omega$, 均在 $1\ \text{k}\Omega$ 以内,证明其具有良好的导电性。扫线间隙越小则 PI 膜的热沉积就越显著,这会导致 PI 膜基体发生扭曲变形,综合以上因素的影响,选

表 1 RuCl_3 溶液超声喷涂参数Table 1 Ultrasonic spray coating parameters of RuCl_3

Parameter	Substrate temperature / $^{\circ}\text{C}$	Pressure /MPa	Flow /($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	Number of spray coating layers
Value	60	0.03	0.2	50

图 3(a) 所示为 LIG 电极的制备示意图, LIG 电极碳化后出现了多孔的碳网结构。图 3(b) 所示为 LIG/ RuO_2 电极制备示意图, LIG/ RuO_2 电极除了碳网结构以外,碳化后的结构表面及侧面出现大量的微纳颗粒及绒毛结构。图 3(c) 所示为固定于载玻片上的 PI 膜,图 3(d) 所示为喷涂了氯化钌晶体的 PI 膜。图 3(e) 为叉指电极阵列,电极的有效区域均为 $5\ \text{mm} \times$

用 $35\ \mu\text{m}$ 作为扫线间隙。图 2(d) 为叉指电极结构示意图,其中 w 表示单线宽, g 表示叉指间距, i 表示电极集流体部分的扫线间隙。叉指电极的叉指均为单线扫描,集电极部分为多线扫描。

2.3 飞秒激光直写制备 LIG 与 LIG/ RuO_2 电极

制备 LIG/ RuO_2 复合电极需要先在 PI 膜表面涂覆 RuCl_3 晶体,为保证涂层的均匀性,采用超声喷涂的方式在 PI 膜表面喷涂制备好的 RuCl_3 溶液,喷涂参数如表 1 所示。

$5\ \text{mm}$ 。图 3(f) 为成形的叉指电极。喷涂有 RuCl_3 晶体的 PI 膜在进行电极制备之后需要在去离子水中清洗 3 次以去除表面残留的 RuCl_3 晶体,然后置于加热盘在 $70\ ^{\circ}\text{C}$ 下干燥 $30\ \text{min}$ 以去除电极中残留的水分。将导电铜带与电极连接,把制备好的 $\text{PVA}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 电解液涂覆于叉指电极的交叉部分,然后静置一天,等待电解液与电极充分浸润。

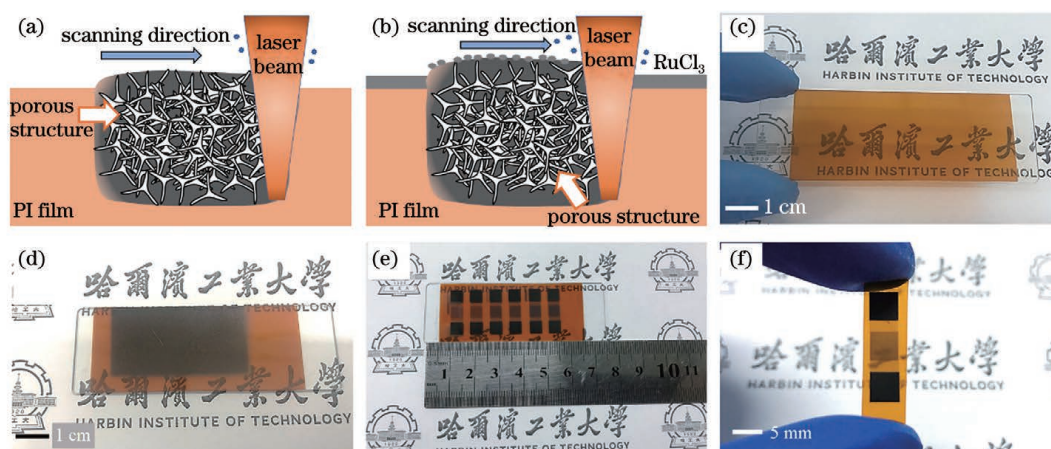


图 3 LIG 以及 LIG/ RuO_2 电极的制备。(a) LIG 电极的制备示意图; (b) LIG/ RuO_2 电极的制备示意图; (c) 固定于载玻片上的 PI 膜; (d) 表面喷涂有 RuCl_3 的 PI 膜; (e) 叉指电极阵列; (f) 成形的叉指电极

Fig. 3 Preparation of LIG and LIG/ RuO_2 electrodes. (a) Schematic of preparation of LIG electrode; (b) schematic of preparation of LIG/ RuO_2 electrode; (c) PI film fixed on glass slide; (d) PI film with RuCl_3 sprayed on its surface; (e) interdigital electrode array; (f) formed interdigital electrode

3 复合电极材料的微纳结构形貌及其特性研究

在激光诱导 PI 膜碳化的过程中, PI 膜的内部及表面不仅会发生结构形貌的转变,同时也会发生成分特性的演变。加工后材料的结构及成分变化分析有助于进一步了解该电极材料的反应机理及电学特性。

图 4(a) 为电极表面的形貌,可以看到整齐的激光烧蚀沟槽,表面结构仍较为平整。从图 4(b) 中可以看出沟槽内壁均为多孔结构,这是激光诱导 PI 膜碳化后形成的多孔碳网结构。无论表面是否喷涂 RuCl_3 晶

体,在激光作用后 PI 膜表面均出现了微纳颗粒状结构,且内部多孔碳结构边缘出现了絮状绒毛结构。表面的微纳颗粒可能是激光烧蚀残渣的沉积,絮状绒毛结构可能是 PI 膜基体材料中除碳以外的成分气化烧蚀后残余的结构,如图 4(c) 和图 4(d) 所示。图 4(e) 为 LIG/ RuO_2 复合电极中出现的絮状结构,为了进一步确认其成分,对图中划线部分进行了 EDS 分析。图 4(f) 为划线部分的原子数分数,可以发现,其中的主体成分为碳,含量达到了 82.03% ; 含量为 10.13% 的氮元素可能是基体残留物以及飞秒激光对 LIG 掺氮的共同作用效果^[16]; 氧元素可能是烧蚀残渣以及氧

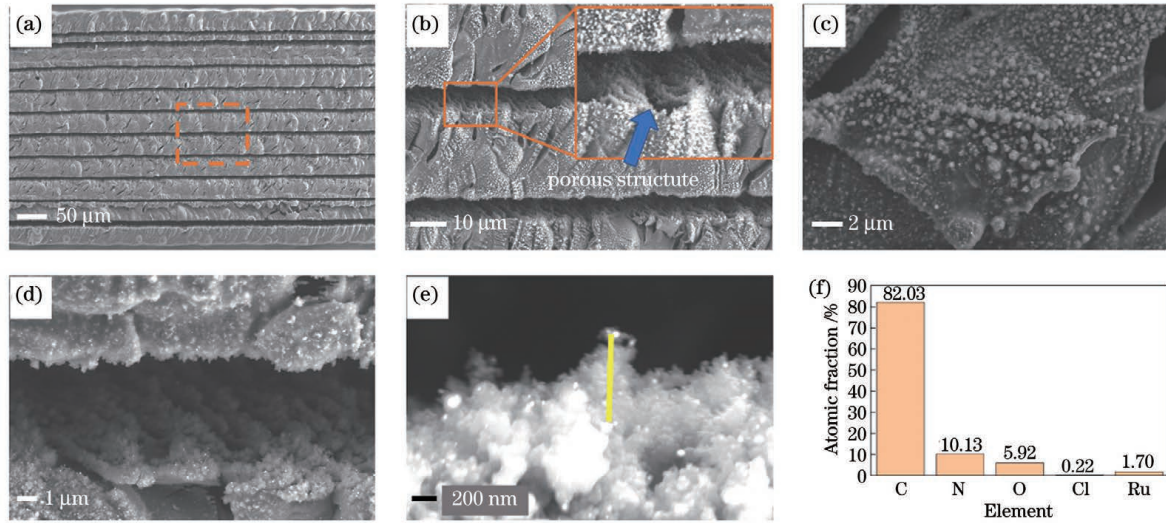


图 4 电极微纳结构及 EDS 表征。(a) LIG/RuO₂ 电极表面的 SEM 图;(b) LIG 电极内部的多孔结构;(c) LIG/RuO₂ 电极表面的微纳结构;(d) LIG/RuO₂ 电极内部的微纳结构;(e) LIG/RuO₂ 电极表面的絮状结构;(f) 絮状结构中元素的含量

Fig. 4 Micro-nano structure of electrode and EDS characterization. (a) SEM image of LIG/RuO₂ electrode surface; (b) porous structure inside LIG electrode; (c) micro-nano structure of LIG/RuO₂ electrode surface; (d) micro-nano structure inside LIG/RuO₂ electrode; (e) flocculent structure of LIG/RuO₂ electrode surface; (f) element content in flocculent structure

化物引起的;而少量的氯元素则可能是在去离子水清洗过程中附着的少量氯化钌引起的。钌元素的含量为 1.7%, 其与氯元素的含量比值为 7.73, 远远大于 RuCl₃ 中 Ru 与 Cl 的原子含量比 0.33, 因此除去少量的 RuCl₃ 杂质, 可以判断该结构中有 RuO₂ 的生成。不同于连续激光的辐照效果, 飞秒激光辐照将 PI 膜表面的局部材料转化为具有显著 N 元素和 O 元素掺杂效果的导电多孔碳结构, 有效提升了电极材料的赝电容^[13,16]。

除了电极材料内部, LIG 电极或 LIG/RuO₂ 复合电极表面也会发生电化学反应。使用 EDS 对图 4(a) 中的方框区域进行面扫描, 扫描结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, 碳化电极表面的主要成分依然为碳元素, 相对于电极内壁的絮状结构, 氮元素与钌元素的含量均有所下降, 这可能是由于电极表面不是激光直接作用的区域, 较少的热量沉积导致氮掺杂以及 RuO₂ 的生成均被抑制。

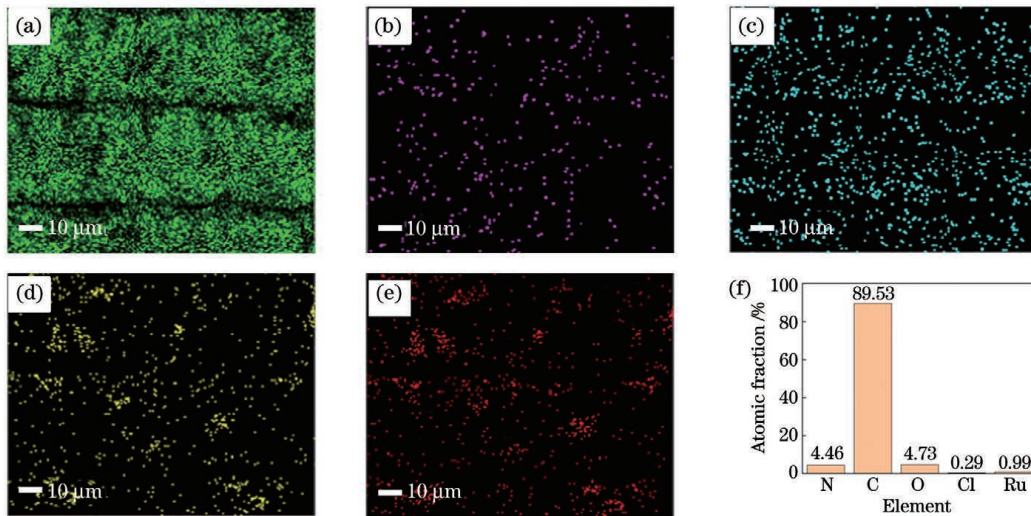


图 5 LIG/RuO₂ 电极表面的 EDS 扫描结果。(a) C 元素分布;(b) N 元素分布;(c) O 元素分布;(d) Cl 元素分布;(e) Ru 元素分布;(f) 各元素的含量

Fig. 5 EDS scanning results of LIG/RuO₂ electrode surface. (a) C element distribution; (b) N element distribution; (c) O element distribution; (d) Cl element distribution; (e) Ru element distribution; (f) atomic fraction of each element

通过拉曼光谱表征, 可以获得激光辐照 PI 膜后的碳化程度。图 6(a) 为使用拉曼光谱仪测试得到的 LIG 样品的拉曼光谱。可以看到明显的碳的特征峰, 包括 D 峰(1345 cm⁻¹)和 G 峰(1577 cm⁻¹), 与标准的

碳材料特征峰 D 峰(1350 cm⁻¹)和 G 峰(1580 cm⁻¹)基本一致, 且峰强比(I_D/I_G)为 0.9, 表明飞秒激光辐照区域实现了良好的碳化。图 6(b) 为 LIG/RuO₂ 复合电极的 XPS 分峰曲线, 利用 Cl1s 特征峰 284.8 eV

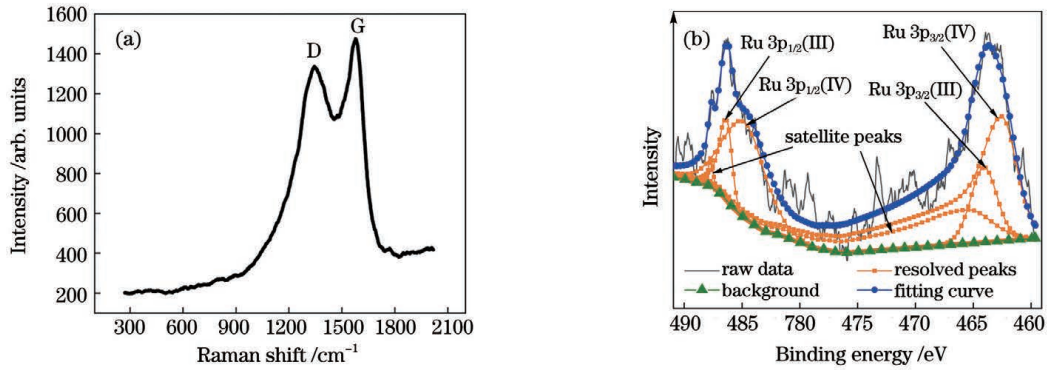


图 6 电极的 Raman 及 XPS 表征。(a) LIG 电极的 Raman 光谱;(b) LIG/RuO₂ 电极的 XPS 分峰曲线

Fig. 6 Raman and XPS characterization of electrodes. (a) Raman spectrum of LIG electrode; (b) XPS peak splitting curves of LIG/RuO₂ electrode

对样品数据进行校正, Ru 3p 轨道被解析为 Ru 3p_{3/2} 和 Ru 3p_{1/2}, 两个峰位的自旋轨道分裂能为 22.22 eV^[17], 其中四价 Ru 3p_{3/2} (IV) 被确定在 462.58 eV 处, 三价 Ru 3p_{3/2} (III) 被确定在 464.08 eV 处。另外, Ru 3p_{3/2} 和 Ru 3p_{1/2} 的峰面积比为 2:1。分峰曲线中出现的四价 Ru 元素证明了 RuO₂ 的存在, 而同时存在的少量三价 Ru 则可能是电极清洗过程中的污染或是表面未氧化的 RuCl₃ 所导致的, 这与前文中 EDS 分析结果相一致。

4 电化学性能测试

除了 RuO₂ 的复合以及电极的碳化程度, 电极的叉指间距也会影响平面超级电容器的性能。因此, 基于飞秒激光微细加工系统制备了指间距分别为 20, 50, 100, 200 μm 的叉指电极。通过对比实验分析了电极材料和指间距对电极电化学性能的影响。

4.1 电化学性能测试及计算方法

超级电容器的电化学测试方法主要包括循环伏安测试、恒电流充放电测试和电化学阻抗谱测试等。在一定的电压窗口内, 循环伏安测试中在不同的电压扫描速率下获得的伏安曲线可以反映出电极的反应类型、电极的容量、氧化还原峰位和倍率性能等指标。其

中, 超级电容器的容量计算公式为

$$C = \frac{1}{v(V_f - V_i)} \int_{V_i}^{V_f} I(V) dV, \quad (1)$$

式中: C 为电极容量(F); v 为电压扫描速率(V/s); V_f 为终止电位(V); V_i 为起始电位(V); $I(V)$ 为在扫描电压 V 下获得的电流(A)。

通过恒电流充放电测试可以记录超级电容器在恒定电流下的充放电时间, 以此评估其充放电性能。此外, 双电层电容器的电极容量的计算公式为

$$C = \frac{I \Delta t}{V_f - V_i}, \quad (2)$$

式中: I 为充放电电流(A); Δt 为放电时间。本文中的电极材料由于氮元素的掺杂以及 RuO₂ 的混合而具备一定的赝电容性能, 因此应使用式(1)计算^[18]。

能量密度的计算公式为

$$E = \frac{1}{3600 \times A_e} \int_0^{\Delta t} iV dt, \quad (3)$$

式中: E 为电极能量密度(W · h/cm²); A_e 为电极的有效面积(cm²); i 为放电电流(A)。

4.2 循环伏安法测试及倍率性能

图 7 为具有不同指间距的电极在 10 mV/s 电压扫描速率下的伏安曲线。其中, 图 7(a) 为 LIG 电极的

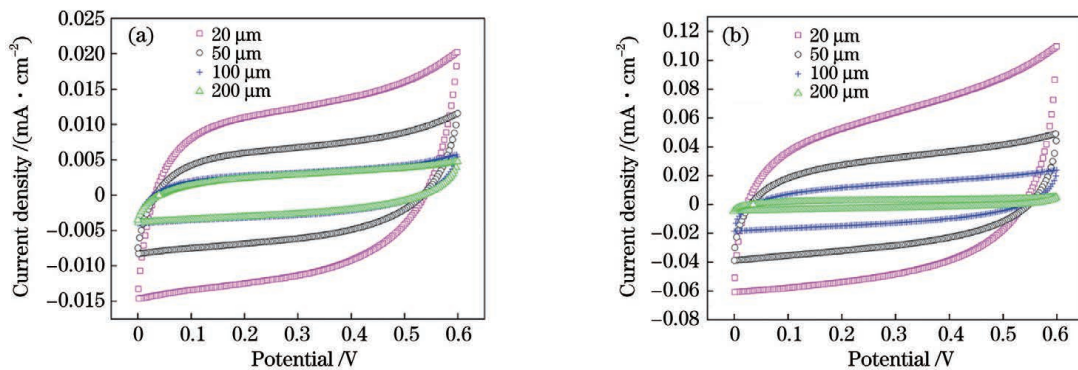


图 7 具有不同指间距的电极在 10 mV/s 电压扫描速率下的循环伏安曲线。(a) LIG 电极的循环伏安曲线;(b) LIG/RuO₂ 电极的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammograms of electrodes with different interdigital spacings at voltage sweeping speed of 10 mV/s. (a) Cyclic voltammograms of LIG electrodes; (b) cyclic voltammograms of LIG/RuO₂ electrodes

循环伏安曲线,可以发现,其呈现近似的矩形形状,表现出明显的双电层电容特性。除了近似的矩形形状以外,还可以发现,循环伏安曲线在正向和反向扫描的终止位上出现一定的氧化还原峰,这可能是飞秒激光诱导 PI 膜碳化的氮掺杂效果给电极引入了赝电容所导致的。图 7(b)为 LIG/RuO₂ 复合电极的循环伏安曲线,与图 7(a)类似,该曲线仍呈近似的矩形形状,不同的是,LIG/RuO₂ 复合电极在 0.3 V 电位之后便出现较为明显的氧化峰,这可能是氮元素掺杂与 RuO₂ 沉积的共同作用使得电极材料呈现出了赝电容特性所导致的。另外,从图 7 中可以发现,指间距为 20 μm 的超级电容器在循环过程中展现出更高的电容量。

如图 8(a)所示,在 10 mV/s 的电压扫描速率下,

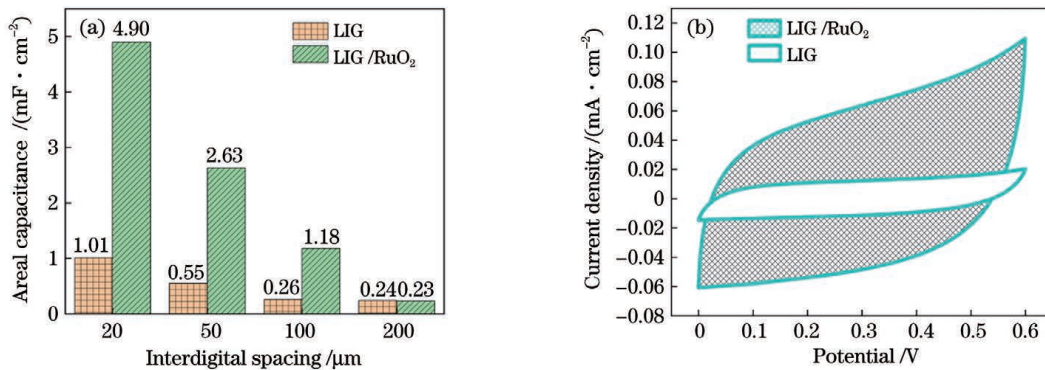


图 8 10 mV/s 电压扫描速率下 LIG 电极与 LIG/RuO₂ 电极的容量对比。(a)不同指间距下的容量对比; (b)20 μm 指间距下的循环伏安曲线对比

Fig. 8 Capacitance comparison of LIG electrode and LIG/RuO₂ electrode at voltage sweeping speed of 10 mV/s. (a) Capacitance comparison under different interdigital spacings; (b) comparison of cyclic voltammetric curves under 20 μm interdigital spacing

为了进一步研究两种电极材料的倍率性能,分别在 10, 20, 50, 100 mV/s 的电压扫描速率下对其进行循环伏安测试,图 9 为不同电压扫描速率下两种电极材料的面积容量的变化趋势。以指间距为 20 μm 的电极为例,LIG/RuO₂ 复合电极在 10 mV/s 的电压扫描速率下的面积容量为 4.9 mF/cm²,在 100 mV/s 的

电压扫描速率下的面积容量为 2.08 mF/cm²,容量保持率为 42.4%。LIG 电极在 10 mV/s 的电压扫描速率下的面积容量为 1.01 mF/cm²,在 100 mV/s 的电压扫描速率下的面积容量为 0.34 mF/cm²,容量保持率为 33.6%,可见 LIG/RuO₂ 复合电极的倍率性能明显优于 LIG 电极。

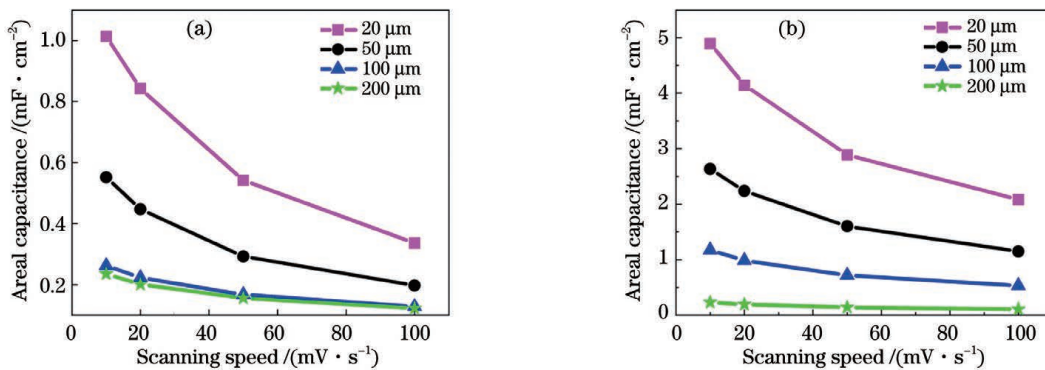


图 9 LIG 电极与 LIG/RuO₂ 电极的倍率性能对比。(a)LIG 电极;(b)LIG/RuO₂ 电极

Fig. 9 Rate performance comparison of LIG electrode and LIG/RuO₂ electrode. (a) LIG electrode; (b) LIG/RuO₂ electrode

4.3 恒电流充放电特性及阻抗特征分析

图 10(a)为不同电流密度下指间距为 20 μm 的 LIG/RuO₂ 叉指电极的恒电流充放电曲线,可以发现,

曲线呈现近似对称的三角形,表现出其可逆的充放电特性。另外,在 0.1 mA/cm² 电流密度下电压降为 0.035 V,表明该电极材料具有良好的导电性。

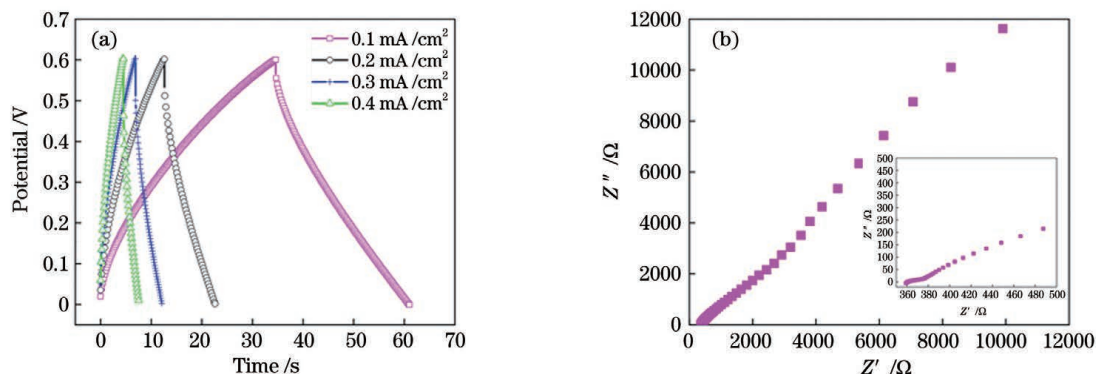


图 10 LIG/RuO₂ 电极的恒电流充放电曲线及阻抗谱。(a)不同电流密度下 LIG/RuO₂ 电极的恒电流充放电曲线;(b)LIG/RuO₂ 电极的阻抗谱

Fig. 10 Constant current charge-discharge curves and impedance spectrum of LIG/RuO₂ electrode. (a) Constant current charge-discharge curves of LIG/RuO₂ electrode under different current densities; (b) impedance spectrum of LIG/RuO₂ electrode

图 10(b)为超级电容器在频率为 10 mHz~100 kHz、电压幅值为 5 mV 的交流信号激励下的阻抗谱曲线,其中 Z' 为阻抗实部, Z'' 为阻抗虚部。曲线整体与纵轴的夹角接近 45°, 明显不同于双电层电容器接近垂直的特征,这正是 RuO₂ 与电解液发生的快速可逆氧化还原反应引起的。同时,超级电容器的等效串联电阻为 359 Ω, 低于无 RuO₂ 修饰的超级电容器的 452 Ω, 这可以归因于具有良好导电性的 RuO₂ 有利于导电网络的形成。

5 结 论

通过飞秒激光直写技术,制备了 LIG 电极,同时将 PI 膜表面的 RuCl₃ 晶体转变为 RuO₂ 纳米颗粒锚固到多孔碳网结构表面,从而实现一步制备 LIG/RuO₂ 复合电极。SEM 和 EDS 表征结果表明,飞秒激光作用后电极表面的微纳结构中含有 RuO₂;拉曼光谱测试结果表明,LIG 电极具有良好的碳化效果。随着叉指间距的缩小,电极的面积容量逐渐增大。与未修饰的 LIG 电极相比,LIG/RuO₂ 复合电极展现出更好的倍率性能和离子反应动力学性能。在 10 mV/s 的电压扫描速率下,LIG/RuO₂ 复合电极超级电容器的面积容量为 4.9 mF/cm²,是 LIG 电极的 4.85 倍,同时具有良好的能量密度(在 0.1 mA/cm² 的电流密度下为 0.173 μW·h/cm²)。此外,恒电流充放电测试以及阻抗谱测试结果表明,LIG/RuO₂ 复合电极具有良好的充放电性能和导电性。激光直写技术不需要任何掩模设计或辅助气体,因此适用于平面微型超级电容器的简易可扩展制备。

参 考 文 献

- [1] 周国尊, 何敏菲, 杨臻森, 等. 基于边缘光抑制技术的双光束激光直写纳米光刻系统[J]. 中国激光, 2022, 49(2): 0202001. Zhou G Z, He M F, Yang Z Y, et al. Dual-beam laser direct writing nano-lithography system based on peripheral photoinhibition technology[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(2): 0202001.
- [2] 周兴汶, 廖嘉宁, 姚煜, 等. 铜微纳结构的激光直写及其应用研
- [3] 张彬, 李子琦, 王磊, 等. 飞秒激光直写激光晶体光波导的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(11): 010001. Zhang B, Li Z Q, Wang L, et al. Research advances in laser crystal optical waveguides fabricated by femtosecond laser direct writing[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(11): 010001.
- [4] Wang W T, Lu L S, Xie Y X, et al. Controlling the laser induction and cutting process on polyimide films for kirigami-inspired supercapacitor applications[J]. Science China Technological Sciences, 2021, 64(3): 651-661.
- [5] Kim H, Hwang S, Hwang T, et al. Digitally patterned mesoporous carbon nanostructures of colorless polyimide for transparent and flexible micro-supercapacitor [J]. Energies, 2021, 14(9): 2547.
- [6] Brousse K, Pinaud S, Nguyen S, et al. Facile and scalable preparation of ruthenium oxide-based flexible micro-supercapacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(6): 1903136.
- [7] Li X Q, Cai W H, Teh K S, et al. High-voltage flexible microsupercapacitors based on laser-induced graphene [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(31): 26357-26364.
- [8] Zhang Z, Guo Q. One-step formation of holey carbon electrode via double-pulse femtosecond laser irradiation of flexible polyimide for micro-supercapacitor [J]. Proceedings of SPIE, 2021, 11885: 118850Y.
- [9] Lin J, Peng Z, Liu Y, et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers[J]. Nature Communications, 2014, 5: 5714.
- [10] Cai J G, Lü C, Watanabe A. Cost-effective fabrication of high-performance flexible all-solid-state carbon micro-supercapacitors by blue-violet laser direct writing and further surface treatment [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(5): 1671-1679.
- [11] Li L, Zhang J B, Peng Z W, et al. High-performance pseudocapacitive microsupercapacitors from laser-induced graphene[J]. Advanced Materials, 2016, 28(5): 838-845.
- [12] In J B, Hsia B, Yoo J H, et al. Facile fabrication of flexible all solid-state micro-supercapacitor by direct laser writing of porous carbon in polyimide[J]. Carbon, 2015, 83: 144-151.
- [13] Wang S T, Yu Y C, Li R Z, et al. High-performance stacked in-plane supercapacitors and supercapacitor array fabricated by femtosecond laser 3D direct writing on polyimide sheets [J]. Electrochimica Acta, 2017, 241: 153-161.

- [14] Liu H L, Moon K S, Li J X, et al. Laser-oxidized Fe_3O_4 nanoparticles anchored on 3D macroporous graphene flexible electrodes for ultrahigh-energy in-plane hybrid micro-supercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105058.
- [15] Kurra N, Jiang Q, Alshareef H N. A general strategy for the fabrication of high performance microsupercapacitors[J]. *Nano Energy*, 2015, 16: 1-9.
- [16] Inagaki M, Ohta N, Hishiyama Y. Aromatic polyimides as carbon precursors[J]. *Carbon*, 2013, 61: 1-21.
- [17] Morgan D J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2015, 47(11): 1072-1079.
- [18] Mathis T S, Kurra N, Wang X H, et al. Energy storage data reporting in perspective: guidelines for interpreting the performance of electrochemical energy storage systems [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(39): 1902007.

Fabrication of LIG/ RuO_2 Composite Electrode by Femtosecond Laser Direct Writing

Wang Lianfu, Guan Yanchao, Ding Ye^{**}, Li Jingyi, Yang Lijun^{*}

Key Laboratory of Micro-systems and Micro-structures Manufacturing, Ministry of Education, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China

Abstract

Objective With the rapid development of equipment, smart textiles, electric vehicles, and renewable energy generators in flexible electronics, the electrochemical energy storage devices have attracted extensive attention. How to obtain an efficient, stable, and safe energy storage system has become an urgent problem to be solved at present. As a new type of energy storage device, the super-capacitor can provide a high power density and a long service life (> 100000 cycle), so it has become the key research direction in the field of energy storage. However, the application of a super-capacitor is limited by its low energy density. In recent years, the application of the laser direct writing technology to the preparation of energy storage electrodes has become a new research hotspot. Laser-induced graphene (LIG) electrode based on polyimide (PI) films has gradually attracted extensive attention due to its advantages of simple preparation and strong expandability, but its further application is limited by its low energy density.

Methods In order to improve the electrochemical performance of LIG electrodes, the influence of laser power and scanning speed on the carbonization effect of the PI film is first studied, and the appropriate processing parameters of LIG electrodes are determined. Then, the RuCl_3 crystal is sprayed onto the surface of the PI film by ultrasonic spraying, and the LIG/ RuO_2 composite electrode is prepared by the femtosecond laser direct writing technology. Finally, the super-capacitor is assembled. By means of scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Raman spectrum, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the micro-nano structure and composition of the electrode are analyzed, and the influence of interdigital spacing on the electrode capacitance is studied. By comparing the electrochemical performances of the LIG/ RuO_2 electrode and LIG electrode, the influence of the combination of RuO_2 and LIG on the performance of the super-capacitor is clarified.

Results and Discussions Through the single-line scanning experiment, it can be found that the line resistance per unit length decreases with the increase of laser power and the decrease of scanning line speed. Because the laser energy deposited per unit area increases with the increase of laser power and the decrease of scanning line speed, the carbonization degree and depth deepen and the line resistance decreases. The SEM and EDS characterizations show that the electrode surface is a neat laser ablation groove, and the surface structure is still relatively flat. The inner walls of the grooves are all porous structures, which are porous carbon net structures formed after laser-induced carbonization of the PI film. The EDS analysis of the flocculent structure in the LIG/ RuO_2 composite electrode shows that the main component is C, and the atomic fraction ratio of Ru to Cl is 7.73. Therefore, it can be judged that RuO_2 is generated in the flocculent structure by removing a small amount of RuCl_3 residues (Fig. 4). The EDS mapping analysis results on the surface of LIG/ RuO_2 composite electrode are basically the same as those in flocculent structure, but the Ru content decreases, which may be due to the fact that the thermal deposition on the surface is less than that inside the electrode, and the generation of RuO_2 is decreased (Fig. 5). The Raman spectral analysis and the XPS analysis of the LIG electrode and LIG/ RuO_2 composite electrode show that the electrode has a good carbonization degree, and the tetravalent Ru in the XPS peak splitting curve indicates the existence of RuO_2 (Fig. 6). Comparing the cycle voltammetry (CV) curves under different interdigital spacings, it can be found that with the decrease of interdigital spacing, the electrode capacitance gradually increases (Fig. 7). Except for the electrode with a $200 \mu\text{m}$ interdigital spacing, it can be found that the specific area capacitance of the LIG/ RuO_2 composite electrode is more than 4.5 times that of the LIG electrode (Fig. 8). Through

different voltage sweeping CV tests, it can be found that the rate performance of the LIG/RuO₂ composite electrode is obviously better than that of the LIG electrode (Fig. 9). In addition, the galvanostatic charge-discharge (GCD) test and the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test of the LIG/RuO₂ composite electrode show that it has reversible charge-discharge characteristics and obvious pseudo-capacitance characteristics (Fig. 10).

Conclusions Through the femtosecond laser direct writing technology, the RuCl₃ crystals on the surface of the PI film are transformed into RuO₂ nanoparticles and anchored to the surface of porous carbon mesh structure while preparing the LIG electrode, thus the one-step preparation of LIG/RuO₂ composite electrode is realized. The SEM and EDS show that RuO₂ is formed in the micro-nano structure on the electrode surface after femtosecond laser irradiation, and the Raman spectral test shows that the LIG electrode has a good carbonization effect. With the decrease of interdigital spacing, the specific area capacitance of the electrode gradually increases. Compared with the unmodified LIG electrode, the LIG/RuO₂ composite electrode shows good rate performance and ion reaction kinetics. At a voltage sweeping speed of 10 mV/s, the specific area capacitance of the LIG/RuO₂ composite electrode super-capacitor is 4.9 mF/cm², 4.85 times that of the LIG electrode, and the energy density of 0.173 μW·h/cm² at a current density of 0.1 mA/cm² is superior. In addition, the constant current charge-discharge test and the impedance spectrum show that the LIG/RuO₂ composite electrode has good charge-discharge performance and conductivity. This laser direct writing technology does not need any mask design or auxiliary gases, so it is suitable for simple and scalable preparation of planar miniature super-capacitors.

Key words laser technique; femtosecond laser direct writing; laser-induced graphene; RuO₂; super-capacitor