

Título em Português: Síntese e caracterização de Grafeno obtido pela irradiação de materiais poliméricos por um laser de CO2

Título em Inglês: Synthesis and characterization of Graphene obtained by irradiation of a polymeric materials by a CO2 laser

Autor: Pedro de Almeida Silva

Instituição: Universidade de São Paulo

Unidade: Instituto de Física de São Carlos

Orientador: Valmor Roberto Mastelaro

Área de Pesquisa / SubÁrea: Física da Matéria Condensada

Agência Financiadora: CNPq - PIBIC

SÍNTSE E CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO INDUZIDO POR UM LASER DE CO₂ UTILIZANDO MATERIAIS POLIMÉRICOS COMERCIAIS

Pedro de Almeida Silva

Amanda Akemy Komorizono

Bruno Sanches de Lima

Valmor Roberto Mastelaro

Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo

pedro.alm.silva@usp.br

Objetivos

O grafeno é um material bidimensional (2D) composto de uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp² formando uma rede hexagonal. Devido às suas excelentes propriedades tais como alta mobilidade de carga (~ 2x10⁵ cm²/Vs), módulo de elasticidade de 1 TPa e elevada condutividade térmica (5300 W/mK), o grafeno é um material potencial para aplicação em células solares, transistores, sensores de gás, etc (1).

Métodos de preparação convencional do grafeno foram por muito tempo um limitante na fabricação desse material por demandar muito tempo e necessitar de equipamento especializado. Dessa forma, o grafeno induzido por laser (LIG) trata-se de um método mais prático e menos custoso. O LIG atua por meio da aplicação de um laser de CO₂ formando grafeno poroso (3D) a partir de materiais poliméricos como precursores de carbono. A irradiação da fonte de carbono com o laser é responsável por converter fototermicamente o carbono em um carbono hibridizado sp². Parâmetros como velocidade de varredura e potência do laser são fundamentais para a formação de LIG (2).

Este trabalho tem como objetivo obter LIG por meio de um laser infravermelho de CO₂ com

comprimento de onda 10,6 μm e analisar sua microestrutura e propriedades tendo como substrato a poliimida (PI).

Métodos e Procedimentos

Para a produção de grafeno a partir de um material precursor (PI) foi utilizado um laser infravermelho de comprimento de onda de 10600nm Synrad 57-1 CO2 Laser. O laser é interligado a um sistema com mesa XY responsável por dar a direção a ser percorrida enquanto este incide sobre o material, formando assim a imagem pretendida. A lente é posicionada na haste para focalizar o laser no substrato que estará sob a mesa. A intensidade (potência) do laser é controlada a partir de um painel que ajusta este parâmetro, além de sua voltagem, denominada de patamar, podendo sua incidência ser feita de forma manual ou por software.

O formato de incidência do laser foi feito por programas de desenho de geometrias simples no computador e então o software interligado ao laser era preenchido ponto a ponto em todo o contorno do desenho, para que assim o laser fizesse o mesmo padrão sobre o material, sendo este precursor a poliimida.

O grafeno induzido por laser foi obtido incidindo uma radiação infravermelha ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) sobre uma fita Kapton comercial com espessura de 127 μm. O laser utilizado foi

Synrad 57-1 CO₂ Laser com potência máxima de 350 W e uma lente de KCl. A magnificação foi de 5 e velocidade de 5 volts/min. A fita Kapton foi colocada sobre uma mesa XY de velocidade de varredura de 2 mm/s e o laser desenhou o padrão enviado por um software desenvolvido pelo grupo NaCA. O padrão desenhado para testes foi de quadrados cheios.

Foram realizados testes variando o patamar (voltagem) e mantida constante a intensidade do laser para analisar as melhores condições para a obtenção do LIG. O patamar utilizado foi de 1,2 V e 1,3 V e a intensidade do laser correspondeu a 5% da potência máxima do laser.

Para estudar o efeito do laser de CO₂ na superfície da fita Kapton, espectroscopia Raman e a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram empregadas. Os sinais Raman foram excitados com um laser Nd: YAG (532 nm; 10 mW). Os dados foram ajustados usando o software PeakFit. Medidas de XPS foram realizadas com um espectrômetro Scientia Omicron ESCA com radiação Al-K α monocromatizada de 1486,7 eV e potência incidente de 280 W. Os dados foram ajustados usando o software CasaXPS.

Resultados

Medidas de espectroscopia Raman mostram que o material obtido apresenta o espectro característico de materiais a base de carbono com as principais bandas, D, G e 2D. Comparando-se com os dados disponíveis na literatura para o LIG no PI (3), a posição das bandas coincide, porém é observado que há uma discrepância com a intensidade dos picos. Para a amostra de PI analisada, pode-se observar que a banda D é maior e as bandas G e 2D são consideravelmente menores. Visto que o pico D indica a presença de defeitos, podemos notar que a amostra apresenta em sua estrutura então uma maior quantidade de defeitos e influência de ligações sp³, muito provavelmente devido a presença de grupos funcionais oxigenados. A menor intensidade da banda G indica uma menor quantidade de ligações sp², que caracterizam o grafeno, indicando novamente que não houve a formação completa do LIG. Medidas de XPS mostram a presença dos elementos carbono,

oxigênio e nitrogênio em ambas as amostras e que não houve uma variação significativa na concentração de cada elemento do LIG com patamar 1,2 e 1,3 V. Além disso, para ambos os patamares, existe uma grande contribuição dos grupos funcionais oxigenados na forma das seguintes ligações COOH, C=O e C-O, indicando que não houve a transformação completa em LIG.

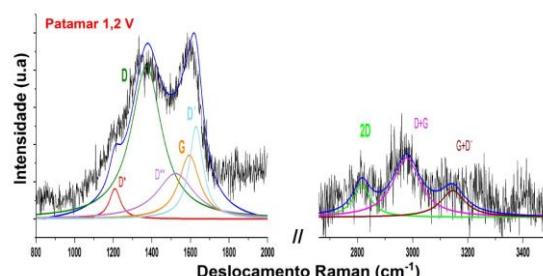


Figura 1: Dados de Raman para a amostra de PI patamar 1,2V após incidência do laser de CO₂

Conclusões

Dessa forma, conclui-se a necessidade de se investigar os parâmetros de potência do laser e velocidade de varredura para obter a formação de grafeno desejada.

Referências Bibliográficas

- 1 BOLOTIN, K. I.; SIKES, K. J.; JIANG, Z.; KLIMA, M.; FUDENBERG, G.; HONE, J.; KIM, P.; STORMER, H. L. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid State Commun.* 2008, 146, 351–355.
- 2 W. WANG,L. LU,Y. XIE et al. Tailoring the surface morphology and nanoparticle distribution of laser-induced graphene/Co₃O₄ for high-performance flexible microsupercapacitors. *Applied Surface Science* 2020, volume 504.
- 3 STANFORD, MICHAEL G.; LI, JOHN T.; CHYAN, YIEU; WANG, ZHE; WANG, WINSTON; TOUR, JAMES M. Laser-Induced Graphene Triboelectric Nanogenerators. *ACS Nano*, [S. l.], v. 13, n. 6, p. 7166–7174, 2019. a. DOI: 10.1021/acsnano.9b02596

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE INDUCED BY A CO₂ LASER USING COMERCIAL POLYMERS MATERIALS

Pedro de Almeida Silva

Amanda Akemy Komorizono

Bruno Sanches de Lima

Valmor Roberto Mastelaro

São Carlos Institute of Physics - University of São Paulo

pedro.alm.silva@usp.br

Objectives

Graphene is a two-dimensional (2D) material composed of a single layer of carbon atoms with sp² hybridization forming a hexagonal network. Due to its excellent properties such as high charge mobility (~ 2x10⁵ cm²/Vs), elastic modulus of 1 TPa and high thermal conductivity (5300 W/mK), graphene is a potential material for application in solar cells, transistors, gas sensors, etc. (1).

Conventional graphene fabrication methods have been a limiting factor in the manufacture of this material for a long time, as they are time consuming and require specialized equipment. Thus, laser induced graphene (LIG) is a more practical and less expensive method. LIG works by applying a CO₂ laser to form porous (3D) graphene from polymeric materials, such as carbon precursors. The irradiation of the carbon source with the laser is responsible for photothermally converting the carbon into an sp² hybridized carbon. Parameters such as scan speed and laser power are essential for the formation of LIG (2).

This work aims to obtain LIG through an infrared CO₂ laser with a wavelength of 10.6 μm and analyze its microstructure and properties using polyimide (PI) as substrate. LIG was obtained by exposing a polyimide substrate to a

CO₂ laser by varying the threshold (voltage) of the laser.

Materials and Methods

To produce graphene from a precursor material (PI), a 10600 nm wavelength infrared laser Synrad 57-1 CO₂ Laser was used. The laser is connected to an XY table system responsible for giving the direction to be traveled while it irradiates on the material, thus forming the intended image. The lens is positioned on the rod to focus the laser on the substrate that will be on the table. The intensity (power) of the laser is controlled from a panel that adjusts this parameter, in addition to its voltage, called threshold, and its incidence can be done manually or by software.

The laser incidence shape was made by simple geometry drawing programs on the computer, and then the software connected to the laser was filled point by point along the entire outline of the design, so that the laser made the same pattern on the material, being the polyimide the precursor material.

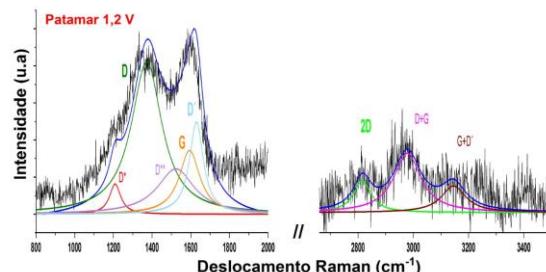
Laser induced graphene was obtained by irradiating infrared radiation (IR) ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) on a commercial Kapton tape with a thickness of 127 μm. The laser used was a Synrad 57-1 CO₂ Laser with a maximum power of 350 W and a KCl lens. Magnification used was 5 and speed 5 volts/min. Kapton tape was placed on top of an XY table with a scanning speed of 2

mm/s and the laser drew the pattern sent by software developed by the NaCA group. The pattern designed for testing was filled squares. Tests were performed by varying the threshold (voltage) and the laser intensity kept constant to analyze the best conditions for obtaining the LIG. The threshold used was 1.2 V and 1.3 V and the laser intensity was 5% of the maximum laser power.

To study the effect of CO₂ laser on the Kapton tape surface, Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were employed. Raman signals were excited with a Nd:YAG laser (532 nm; 10 mW). Data were fitted using PeakFit software. XPS measurements were performed with a Scientia Omicron ESCA spectrometer with monochromated Al-K α radiation of 1486.7 eV and incident power of 280 W. Data were fitted using the CasaXPS software.

Results

Raman measurements show that the material obtained presents the characteristic spectrum of carbon-based materials with the main bands, D, G and 2D. Comparing with the data available in the literature for the LIG in PI (3), the position of the bands coincides, but it is seen that there is a discrepancy with the intensity of the peaks. For the analyzed PI sample, it can be seen that the D band is larger and the G and 2D bands are considerably smaller. Since peak D indicates the presence of defects, we can note that the sample presents in its structure a greater amount of defects and influence of sp³ bonds, most likely due to the presence of oxygenated functional groups. The lower intensity of the G band indicates a smaller amount of sp² bonds, which characterize graphene, again indicating that there was no complete formation of the LIG. XPS measurements show the presence of the elements carbon, oxygen and nitrogen in both samples and that there was no significant variation in the concentration of each element in the LIG with 1.2 and 1.3 V thresholds. Furthermore, for both thresholds, there is a large contribution of the oxygenated functional groups in the form of the following bonds COOH, C=O and C-O, indicating that there was no complete transformation into LIG.



Picture 1: Raman data for the sample of PI threshold 1.2V after CO₂ laser incidence

Conclusions

Thus, these results show that it is necessary to investigate the parameters of laser power and scan speed to obtain the desired graphene sample.

References

- 1 BOLOTIN, K. I.; SIKES, K. J.; JIANG, Z.; KLIMA, M.; FUDENBERG, G.; HONE, J.; KIM, P.; STORMER, H. L. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid State Commun.* 2008, 146, 351–355.
- 2 W. WANG,L. LU,Y. XIE et al. Tailoring the surface morphology and nanoparticle distribution of laser-induced graphene/Co₃O₄ for high-performance flexible microsupercapacitors. *Applied Surface Science* 2020, volume 504.
- 3 STANFORD, MICHAEL G.; LI, JOHN T.; CHYAN, YIEU; WANG, ZHE; WANG, WINSTON; TOUR, JAMES M. Laser-Induced Graphene Triboelectric Nanogenerators. *ACS Nano*, [S. l.], v. 13, n. 6, p. 7166–7174, 2019. a. DOI: 10.1021/acsnano.9b02596