

Синтез графена на поверхность металлических токоъемников для электрохимических накопителей энергии в углеводородном пламени

Ә.Ә. Әбдісаттар^{1,3,5}, Н.Г. Приходько^{1,2*}, М.А. Елеуов^{1,3,5}, Н.Б. Рахымжан¹,
А.Б. Толынбеков^{1,4}, Н.К. Саитова^{1,3,5}, Қ. Асқарұлы^{1,2,3,5}, А.Т. Таурбеков^{1,3,5}

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²Алматинский университет энергетики и связи им. Г. Даукеева, ул. Байтурсынова, 126/1, Алматы, Казахстан

³Satbayev University, ул. Сатпаева, 22, Алматы, Казахстан

⁴Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фраби, 71, Алматы, Казахстан

⁵Bes Saiman Group, ул. Түлебаева, 38, Алматы, Казахстан

ARTICLE INFO

Получено
06.02.2026

Получено в исправленном виде
11.03.2026

Принято
31.03.2026

Ключевые слова:

пламя; горелка; пропан; аргон;
токоъемник; графен; углерод

АННОТАЦИЯ

Целью работы является отработка метода синтеза графена на металлическом токоъемнике в углеводородном пламени при атмосферных условиях. Известно, что слой графена на поверхности металлического токоъемника увеличивает электропроводность, химическую стойкость к электролитам, используемым в суперконденсаторах, и повышает удельную емкость за счет двойного электрического слоя углерода на основе графена. В работе впервые предложен и исследован метод синтеза графена в пламени при атмосферных условиях конкретно на металлическую поверхность токоъемника для повышения его эксплуатационных и электрохимических характеристик. Учитывая, что наноструктуры в пламени формируются практически мгновенно, за время от 10^{-5} до 10^{-3} секунд, то и процесс синтеза графена в пламени на металлическом токоъемнике происходит также за короткое время, что является большим преимуществом по сравнению с CVD-методом. Сделан вывод, что пламенный метод синтеза графена является перспективным для приложений, не требующих высококачественного графена, в частности, для электродов электрохимических накопителей энергии (суперконденсаторов, литий-ионных батарей).

1. Введение

Проблема эффективной аккумуляции, хранения и использования энергии остается актуальной и в настоящее время. В этой связи разработка и применение высокоэффективных суперконденсаторов для энергетических потребителей имеют важное значение [1]. Графен является перспективным материалом для использования в качестве электрода для суперконденсаторов [2]. Двумерная структура графена придает ему исключительные свойства: высокую электропроводность [3], механическую прочность [4] и большую удельную поверхность [5] по сравнению, например, с углеродными нанотрубками (УНТ) [1]. Отличие графена от других углеродных материалов, применяемых в суперконденсаторах, заключается также в том, что его удельная поверхность является постоян-

ной величиной, не зависит от распределения пор по размерам и обеспечивает доступ электролита к обеим его поверхностям, что создает преимущества по сравнению с аналогичными системами [3].

Теоретически установлено, что при удельной поверхности однослойного графена $S = 2630 \text{ м}^2/\text{г}$ [4] его максимальные удельные емкости могут составлять около $C_n = 21 \text{ Ф/см}^2$ и $C_m = 355 \text{ Ф/г}$, что устанавливает новый верхний предел для емкости [5]. При этом запасенная плотность энергии одного слоя графена при $U = 4 \text{ В}$ примерно составляет $59 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$. Следует отметить, что такие факторы, как толщина электрода, количество слоев графена и их структура влияют на его электрохимические характеристики [6]. В связи с этим возникает задача по разработке метода синтеза графена, который позволил бы легко контролировать его производство с необходимой структурой.

*Corresponding author: N.G. Prikhodko; E-mail address: nik99951@mail.ru

Как известно, одним из основных факторов, определяющих емкость суперконденсатора и его производительность, является эффективная площадь поверхности [6]. Эффективная площадь поверхности определяет насколько велика граница раздела электрод/электролит и обширным будет заряд. Несмотря на то, что графен имеет теоретически большую площадь поверхности, это не приведет к высокой емкости, если она не полностью доступна для ионов. Поэтому необходимо отметить, что емкость во многом зависит от числа слоев, вида и конфигурации укладки графена. Проведено множество исследований по синтезу графеновых композитных структур, обладающих большой поверхностью, доступной для ионов электролита [5].

Важное значение в обеспечении емкости электрода имеют пористость, распределение пор по размерам и объем пор. Обычно вид электролита определяет оптимальный размер пор, для которых вероятность проникновения ионов внутрь является максимальной, что обеспечивает наибольшую емкость суперконденсатора. Например, было показано, что для поры размером $<1,5$ нм поверхность недоступна для большинства ионных жидкостей. С другой стороны, общий объем пор должен быть небольшим, чтобы электрод был плотноупакованным. Другие факторы, такие как внутреннее сопротивление между слоями графена, функциональные группы на поверхности графена, смачиваемость поверхности, краевые эффекты и цикличность, также определяют производительность суперконденсатора [7].

Исследования графена в качестве электрода проводятся как для монослоя, так и для многослойного графена. Установлено, что слой графена на поверхности металлического токоъемника увеличивает электропроводность, химическую стойкость к электролитам, используемым в суперконденсаторах, и увеличивает удельную емкость конденсатора за счет двойного электрического слоя углерода на основе графена [5].

Графен с различным числом слоев можно синтезировать простым термическим разложением углеводородов [8] на самых разных подложках из переходных металлов [9]. В настоящее время для получения графена применяются следующие основные методы [10]: механическое и химическое расслоение [11], химическое осаждение из паровой фазы [12], эпитаксиальные методы получения графеновых пленок [13]. Однако эти методы не нашли широкого применения в промышленности из-за высокой стоимости и сложности

масштабирования. Условия высокой температуры и высокого вакуума для методов химического осаждения из паровой фазы и эпитаксиального роста сдерживают их крупномасштабное производство. Альтернативным подходом к получению графеновых материалов является расслоение массивного графита методами микромеханического или химического воздействия. Однако микромеханическое расслоение графита имеет низкий выход малослойного графена, а метод химического расслоения является опасным и токсичным вследствие образования таких газов, как оксид азота и диоксид хлора.

В последние годы разработаны методы «зеленого» производства графена с использованием экологически чистых прекурсоров и биомассы [14]: например, сахара, хитозана, растений люцерны и других пищевых продуктов [2]. Также известны исследования по применению графена в качестве электродного материала в суперконденсаторах, полученного методом пиролиза из биомассы [15].

Другим направлением по применению графеновых структур является их предварительный синтез на металлическом токоъемнике электрода суперконденсатора с последующим нанесением на него активного углеродного материала, полученного, например, из растительной биомассы. Как известно, металлические токоъемники, в отличие от углеродных и полимерных материалов, имеют высокую проводимость, механическую прочность и гибкость. Одним из основных факторов, сдерживающих применение металлических токоъемников, является их коррозия в электролитах на водной основе. Учитывая тот факт, что последние достижения в области суперконденсаторов в основном связаны с водными электролитами, которые по сравнению с другими типами электролитов (органическими, ионными жидкостями и водно-солевыми) позволяют достигать удельной мощности до 10 кВт/кг, решение вопроса по защите металлических токоъемников от коррозии имеет важное значение. Применение для этой цели коррозионностойких металлов (нержавеющая сталь, никель, платина и др.) не всегда приводит к ожидаемому результату, так как это зависит от вида применяемого электролита. Используются также разные способы модификации металлических токоъемников физико-химической обработкой поверхности: лазерное облучение [16], химическое и электрохимическое осаждение [17].

Также установлено, что после определенного количества циклов заряда-разряда углеродный слой на основе активированного угля часто отслаивается от необработанного гладкого металлического токоъемника в суперконденсаторах с органическими электролитами, что приводит к снижению электрохимических характеристик. Все это указывает на необходимость совершенствования металлических токоъемников путем модификации их поверхности как физико-химическими методами, так и путем нанесения углеродных структур, позволяющих подавить коррозию, улучшить межфазный контакт и снизить внутреннее сопротивление.

Для улучшения межфазного контакта между активным материалом и токоъемником применяется также обычный графит, слой которого наносится на алюминиевую фольгу [18]. Напыленный графитовый слой обеспечивает высокую адгезию и прочный межфазный контакт между слоем активного материала и модифицированным токоъемником. Кроме того, слой графита предотвращает образование резистивной оксидной пленки на поверхности алюминиевой фольги и подавляет коррозию, что позволяет достичь высоких значений емкости и увеличение срока службы. Предварительно поверхность алюминиевого токоъемника была обработана лазером, что привело к лучшему взаимодействию с активным материалом.

Имеются исследования по применению алюминиевого токоъемника, защищенного коммерческой графитовой краской Acheson Electrodag 965SS [19], а также по использованию коммерческой алюминиевой фольги с углеродным покрытием в качестве токоъемника для улучшения характеристик суперконденсаторов [20]. Алюминиевая фольга с углеродным покрытием в качестве токоъемника, по сравнению с чистым алюминием, сохраняет длительную электрохимическую стабильность, имеет высокую коррозионную стойкость, обеспечивает хорошую контактную проводимость [21].

Масштабируемость метода синтеза графена имеет решающее значение для его применения в промышленности. Наиболее предпочтительным способом, позволяющим осаждать графен на каталитические металлические поверхности, а также переносить на широкий спектр подложек, является метод термического химического осаждения из паровой фазы (CVD-метод) [22]. Однако CVD-метод является энергозатратным, многокомпонентным, продолжительным по времени и для

его проведения требуется высокая чистота исходных компонентов. А главное, что для электродов суперконденсаторов высококачественный графен, получаемый CVD-методом, не требуется. Поиск технологически простого и экологически безопасного метода синтеза графена для массового производства является крайне необходимой задачей.

В качестве альтернативного метода для синтеза графена на токоъемнике может быть использован способ синтеза графена в пламени [23]. Процесс образования наноструктур в пламени представляет собой быструю реакцию, обычно от 10^{-5} до 10^{-3} секунд [24]. Синтез графена в пламени – это непрерывный, простой и недорогой и он может успешно конкурировать с CVD-методом [25]. В широком масштабе пламенный метод применяется для синтеза наночастиц сажи, оксидов металлов [26]. С начала 2000-х годов в более широком масштабе пламя применяется для синтеза УНТ [23]. Преимущество пламенного синтеза заключается в быстром обеспечении высокой температуры, необходимой для газофазного синтеза в карбонизирующей или окислительной среде. Что касается синтеза графена в пламени, то его применение не так широко распространено по сравнению с CVD-методом, несмотря на ряд преимуществ, таких как высокая скорость синтеза, масштабируемость и экономичность.

Исследования по синтезу графена в пламени проводились различными авторами в предварительно перемешанном [27], диффузионном [25], обратно диффузионном пламенах [28], в пламени на встречных струях [29] как при атмосферных условиях, так и при низком давлении. Однако, несмотря на ряд исследований по синтезу графена в пламени, он все еще не нашел широкого применения и находится на ранней стадии. Это связано с тем, что на процесс синтеза оказывают влияние вид пламени, температура, состав и концентрация промежуточных продуктов горения. В связи с наличием градиента температуры и формированием фронта пламени трудно масштабировать рост графена на всей подложке. Также определенную сложность представляет процесс получения устойчивого пламени, богатого углеродными частицами, необходимыми для синтеза графена. Тем не менее, пламенный синтез может быть экономически выгодным и, при определенной доработке способен обеспечить массовое производство графена. Пламенный метод синтеза графена является перспективным для приложений, не требующих высококачественного графена, в частности, для электродов электрохимических накопите-

лей энергии (суперконденсаторов, литий-ионных батарей). Таким образом, на сегодняшний день, несмотря на существующие проблемы, связанные с синтезом графена в пламени, в целом имеется вполне отработанная методика, позволяющая получать графен в пламени на подложках.

В данной работе, в отличие от вышеперечисленных работ, впервые предложено применять метод синтеза графена в пламени при атмосферных условиях непосредственно на металлическую поверхность токоъемника с целью повышения его эксплуатационных и электрохимических характеристик. Учитывая, что наноструктуры в пламени формируются практически мгновенно, за время от 10^{-5} до 10^{-3} секунд, то и процесс синтеза графена в пламени на металлическом токоъемнике происходит также за короткое время, что является большим преимуществом по сравнению с CVD-методом. Температура пламени, при которой протекает процесс синтеза графена на металлическом токоъемнике (в диапазоне 850–950 °C), также устанавливается практически сразу после воспламенения углеводородной смеси, что трудно реализуемо при синтезе графена CVD-методом, поскольку он требует длительного нагрева всей массы электропечи. В работе представлены результаты по синтезу графена на металлическом (никелевом) токоъемнике в предварительно перемешанном пропан/кислород/аргонном пламени в атмосферных условиях.

2. Экспериментальная часть

Синтез графена на металлическом токоъемнике проводили в предварительно перемешанном пропан/кислород/аргонном пламени в ат-

мосферных условиях при расходах 170/425/179 и 170/364/160 $\text{см}^3/\text{мин}$, соответственно, что обеспечивало соотношения C/O = 0,6 и 0,7; температура синтеза – 900–950 °C, время синтеза – 30–60 секунд. Аргон добавляли в количестве 30% от суммы расходов пропана и кислорода (179 и 160 $\text{см}^3/\text{мин}$, соответственно).

Фотография и схема общего вида горелки с размещенным в пламени образцом токоъемника приведены на рис. 1. Расход газов контролировался расходомерами фирмы Alicat Scientific серии M с точностью 0,8% от измеренного значения. Температура в центре пламени измерялась хромель-алюмелевой термопарой и контролировалась термометром Center 309 с точностью 0,3% от показаний. Расположение хромель-алюмелевой термопары в пламени и схема ее подачи показаны на рис. 1. Шаг каждой точки измерения температуры составлял 0,5 см, а за начальную точку отсчета принята видимая нижняя часть пламени. В качестве токоъемника использовалась никелевая фольга Alfa Aesar толщиной 0,025 мм и чистотой 99,99%. Для создания центров активации роста графена на поверхности токоъемника ее предварительно обрабатывали наждачной бумагой. СЭМ-фотографии токоъемника после механической обработки наждачной бумагой при разном увеличении представлены на рис. 2.

Для удаления оксидной пленки с поверхности никелевого токоъемника (размер 15x15 мм) его помещали в 20% раствор азотной кислоты на 20 мин. Подготовленный токоъемник устанавливали вертикально в пламя на 30 или 60 секунд, затем извлекали и охлаждали. Образование углеродных структур при горении протекает по высоте пламени последовательно, начиная от радикалов

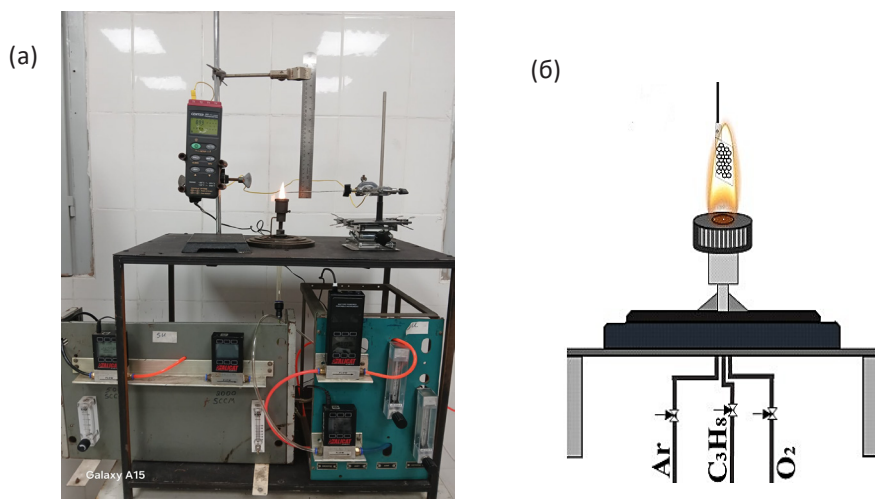


Рис. 1. (а) Фото и (б) схема горелки предварительно перемешанного пламени с токоъемником, установленным в центральной части.

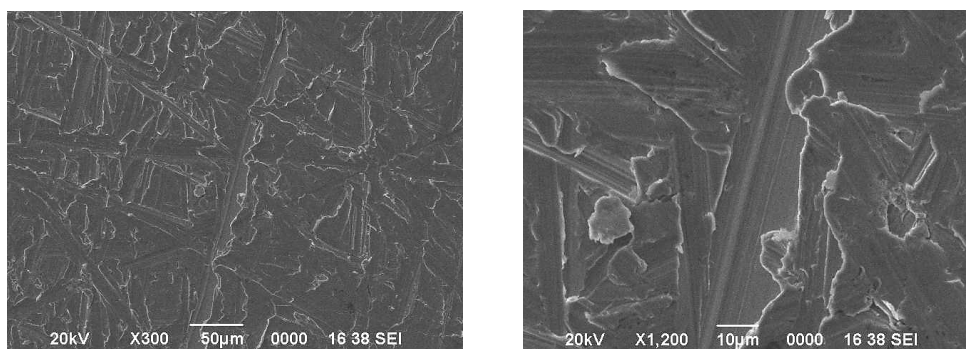


Рис. 2. СЭМ-фотографии предварительно подготовленной никелевой фольги при разном увеличении.

до формирования сажи [26]. В этой последовательности процесс образования графена является промежуточным звеном, протекающим на определенной высоте пламени. Это подтверждается также результатами, приведенными в работе [23]. Вертикальное расположение подложки в пламени не нарушает последовательность процессов, происходящих в пламени и приводящих к образованию графена и его формированию на подложке. Таким образом, вертикальное расположение никелевой подложки в пламени является необходимым и оптимальным решением для синтеза графена.

Анализ морфологических и структурных параметров графеноподобных структур проводили с помощью СЭМ-микроскопии (Quanta 3D 200i FEI company, Hitachi TM4000 Plus), элементный анализ – методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX), вид углеродных структур исследовали на Раман-спектрометре (Solver Spectrum (NT-MDT), $\lambda = 473$ нм, сигнал с площади диаметром 2 мкм).

Раман-спектроскопия является быстрым методом идентификации графена и позволяет надежно отличить однослойный графен от графита и от многослойного графена [23]. Установлено, что для графена, также как и для графита, в спектре комбинационного рассеяния наблюдаются два главных пика: G-линия, характеризующая колебания системы sp^2 углеродных связей (~ 1580 cm^{-1}) (графитоподобная зона), и 2D-линия (~ 2700 cm^{-1}), являющаяся обертоном D-линии (дефектная зона) (~ 1350 cm^{-1}) [29]. Анализ графена проводили по трем пикам: пик D при 1350 cm^{-1} , пик G при 1580 cm^{-1} и пик 2D при 2700 cm^{-1} .

Расчет размера кристаллита графена (L_a , нм) в точке измерения проводили по соотношению Туинстра-Кенига на основе Раман-спектров: $L_a = (2,4 \times 10^{-10})\lambda^4 (I_D/I_G)^{-1}$, где λ – длина волны лазера (в нашем случае $\lambda = 473$ нм).

3. Результаты и обсуждение

С точки зрения образования зародышей, формирующих углеродные структуры в пламени, в том числе графены, ранее Бокхорном Х. (1994 г.) была предложена феноменологическая схема реакции образования сажи в гомогенных смесях предварительно перемешанных пламен, где промежуточными продуктами являются полициклические ароматические углеводороды (ПЦАУ). С учетом новых данных ПЦАУ можно рассматривать как основу образования графенов в пламени и как предшественники образования сажевых частиц. Процессы горения сопровождаются в основном экзотермическими реакциями, которые приводят к разогреву системы и скачкообразным изменениям градиента температуры в объеме пламени. Как известно, для синтеза графена на металлических токосъемниках необходима область пламени со стабилизированной температурой в диапазоне $850-950$ °С. Предварительно проведенные исследования показали, что зона пламени с температурой 950 °С является предпочтительной для синтеза графена на никелевом токосъемнике. Установлено, что при размещении подложки в пламени происходит снижение температуры, тогда как более высокая температура обеспечивает сохранение условий и непрерывность формирования графена. В связи с этим были получены температурные профили пламени при разных соотношениях C/O в процессе горения предварительно перемешанной пропан-кислородной смеси. Для регулирования процесса сажеобразования и стабилизации температуры пламени в предварительно перемешанную горючую смесь подавали аргон.

На рис. 3 приведен температурный профиль пламени пропана при соотношении C/O = 0,6 в условиях ламинарного горения.

Максимальная температура при $C/O = 0,6$ (рис. 3) наблюдается на высоте 2,5 см от основания пламени ($t = 930 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2,8 \text{ }^\circ\text{C}$), т.е. на верхушке пламени. Поэтому, учитывая размеры токосъемника, его помещали на высоте 1-2 см от основания пламени, где температура равна $896 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 2,7 \text{ }^\circ\text{C})$. При данном соотношении $C/O = 0,6$ возможно уже будет наблюдаться процесс формирования графена на подложке, так как данный вид пламени характеризуется большим процессом сажеобразования.

Температурный профиль пламени пропана при соотношении $C/O = 0,7$ при ламинарном горении приведен на рис. 4. Высота пламени при соотношении $C/O = 0,7$ достигает 3 см. Максимальная температура в пламени наблюдается на высоте 2,5 см и равна $990 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$. (рис. 4). Этот режим характеризуется достаточно стабильной температурой, начиная от нижней части пламени ($t = 900\text{-}990 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2,7\text{-}3,0 \text{ }^\circ\text{C}$). При этом наблюдается процесс сажеобразования достаточный для формирования графена. При этом режиме токосъемник свободно помещали в объем пламени, что делает его предпочтительным для синтеза графена.

Проведены исследования по синтезу графена в пламени пропана на никелевом токосъемнике при атмосферных условиях. Осаждение углеродных структур при размещении токосъемника в пламени происходит на обеих сторонах.

На рис. 5 представлены оптическая и СЭМ-фотографии токосъемника, МАП-карта и Раман-спектры графена на токосъемнике в соответствии с цветовой гаммой МАП-карты, исследованного участка углеродной структуры, полученной в атмосферных условиях.

Анализ образцов углеродных структур на Раман-спектрометре показал присутствие графена на никелевом токосъемнике (рис. 5г, д, е). Установлено, что графены формируются на большей части поверхности токосъемника. МАП-карта участка $50 \times 50 \text{ мкм}$ (рис. 5в) при тестировании на Раман-спектрометре показала наличие графена практически на всей поверхности. При этом число слоев графена преимущественно находилось в пределах 5-10, что определялось по соотношению интенсивностей пиков I_G/I_{2D} . В работе [23] показано, что соотношение интенсивностей пиков $I_G/I_{2D} = 1,3$ соответствует трем слоям графена, а

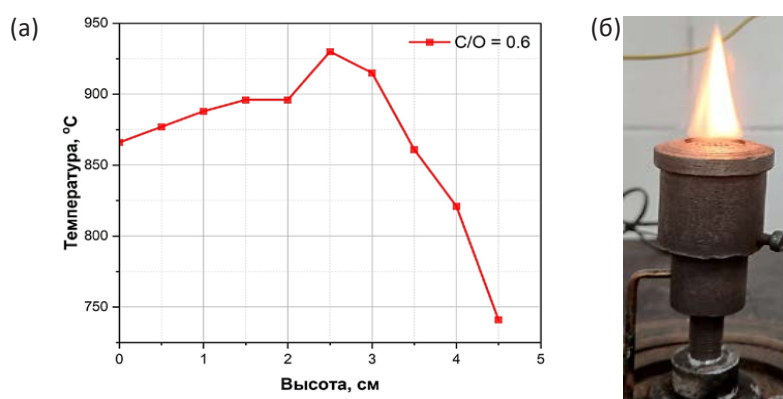


Рис. 3. (а) Температурный профиль по высоте средней части ламинарного пламени пропана при $C/O = 0,6$ и (б) фото общего вида пламени.

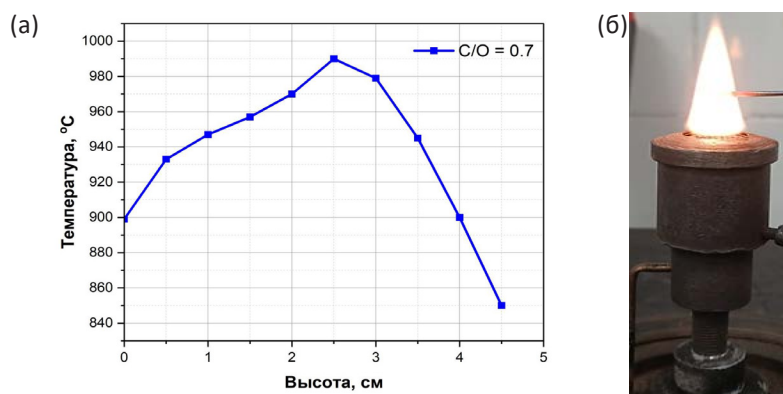


Рис. 4. (а) Температурный профиль по высоте средней части ламинарного пламени пропана при $C/O = 0,7$ и (б) фото общего вида пламени.

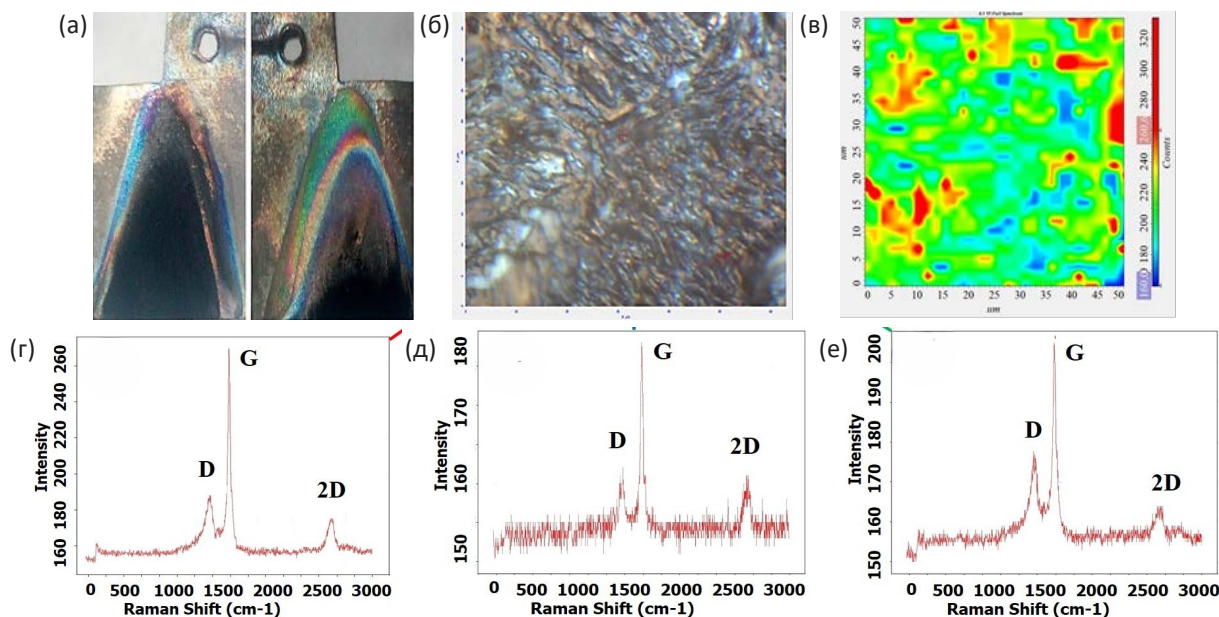


Рис. 5. Оптическая (а) и СЭМ (б) фотографии токосъемника, МАП-карта (в) и Раман-спектры (г, д, е) графена, полученного на токосъемнике в пропан-кислород-аргонном пламени при времени экспозиции 60 с: г – красная зона, д – синяя зона, е – зеленая зона.

значения $I_G/I_{2D} = 1,8-2,4$ – 5-10 слоям графена. Результаты по анализу Раман-спектров полученных графеновых слоев на токосъемниках представлены в табл. 1.

Типичные СЭМ-фотография, Раман-спектр и элементный анализ полученной в пламени графеновой структуры на поверхности токосъемника представлены на рис. 6.

Установлено, что количество слоев графена, образующихся на токосъемнике при синтезе в пламени, находится преимущественно в диапазоне 5-10 слоев ($I_G/I_{2D} = 2,27$). При этом графен имеет большую дефектность по сравнению с графеном, полученным методом CVD, а также наблюдается аморфная сажевая структура, СЭМ-фотография и Раман-спектр которых представлены на рис. 7.

Таблица 1. Диапазон значений отношений I_G/I_{2D} , I_D/I_G и размеров кристаллита L_a по Раман-спектрам графенов, полученных на токосъемниках в пропан/кислород/аргонном пламени при $C/O = 0,6-0,7$ и $t = 30-60$ сек

Значения	Диапазон значений	Размер кристаллита, L_a , нм
Отношение I_G/I_{2D}	1,52-2,36	–
Отношение I_D/I_G	0,22-0,77	54,60-15,6
Количество слоев	5-10	–

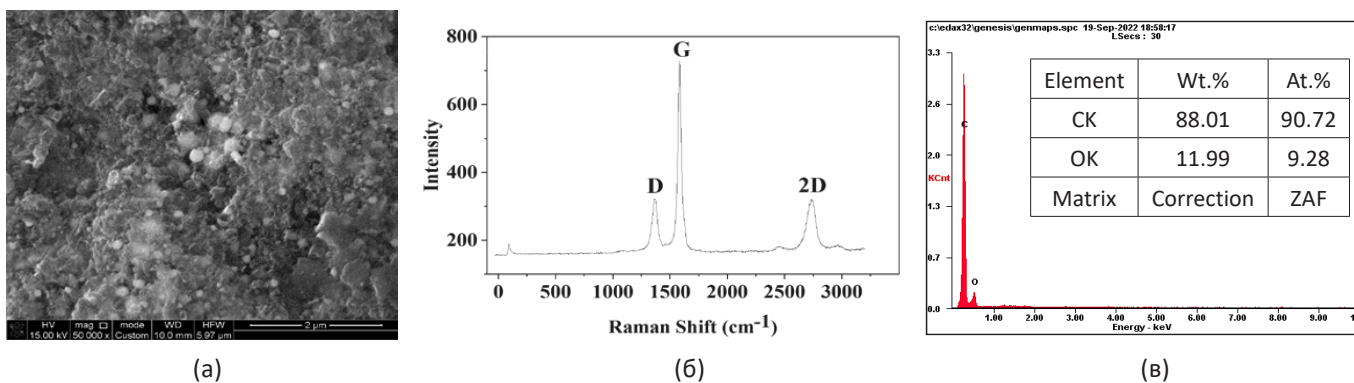


Рис. 6. СЭМ-фотография (а), Раман-спектр (б) и элементный анализ (в) графеновой структуры на поверхности токосъемника (никелевая фольга), полученной в открытом пламени при времени экспозиции 30 сек ($I_G/I_{2D} = 2,27$; $I_D/I_G = 0,44$; 5-10 слоев, $L_a = 27,3$ нм).

Предварительные исследования на электрохимические свойства токоъемников с графеновой структурой показали, что аморфная углеродная структура отслаивается от его поверхности в электролите и создает побочные эффекты при экспериментах. Для удаления аморфной углеродной структуры с токоъемника отработан метод ультразвуковой обработки в дистиллированной воде в течение 5-8 мин, который дал положительный результат. Аморфная углеродная структура при ультразвуковой обработке отслаивается от поверхности токоъемника и уходит в раствор дистиллированной воды. При этом слои графена, находящиеся на поверхности токоъемника, которые были прикрыты аморфной структурой, не фиксировались Раман-спектроскопией, открываются после обработки.

На рис. 8 представлены оптическая фотография, СЭМ-фотография, МАП-карта и Раман-спектры графена в соответствии с цветовой гаммой МАП-карты, исследованного участка углеродной структуры на токоъемнике после ультразвуковой обработки.

На МАП-карте участка 30x30 мкм графен определяется практически на всей поверхности (рис. 8в). Сделано предположение, что графеновые структуры формируются на поверхности никелевого токоъемника в течение первых 10-15 секунд, а образующаяся на поверхности сажевая структура является защитным слоем и препятствует окислению графена при охлаждении в атмосферных условиях.

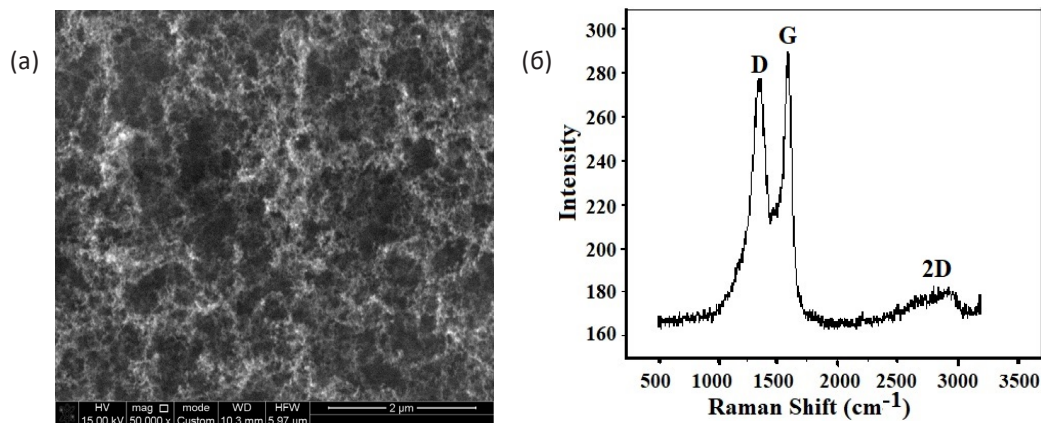


Рис. 7. СЭМ-фотография (а) и Раман-спектр (б) аморфной структуры на поверхности токоъемника.

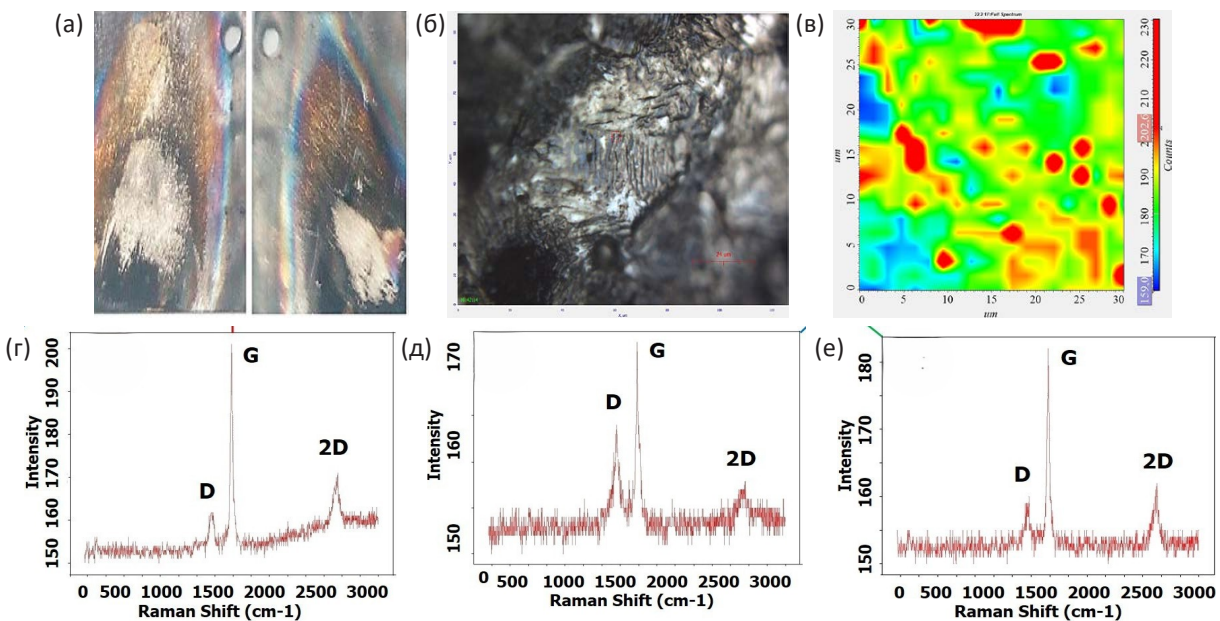


Рис. 8. Оптическая (а) и СЭМ (б) фотографии токоъемника, МАП-карта (в) и Раман-спектры (г, д, е) графена, полученного на токоъемнике (никелевая фольга) после обработки в ультразвуковой ванне в течение 8 мин: (г) – красная зона, (д) – синяя зона, (е) – зеленая зона.

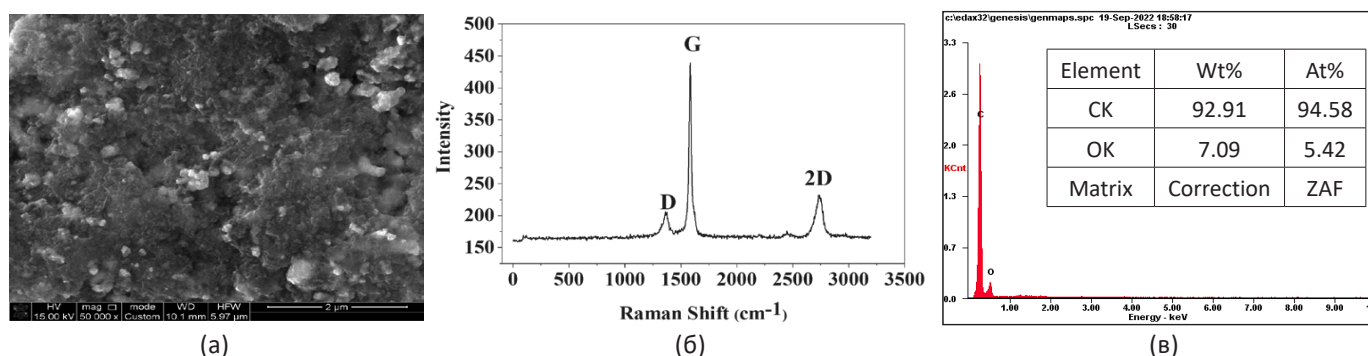


Рис. 9. СЭМ-фотография (а), Раман-спектр (б) и элементный анализ (в) графеновой структуры на поверхности токоъемника (никелевая фольга) после обработки в ультразвуковой ванне в течение 8 минут ($I_G/I_{2D} = 1,89$; $I_D/I_G = 0,47$; 5-10 слоев, $L_a = 25,56$ нм).

Типичные СЭМ-фотография, Раман-спектр и элементный анализ полученной в пламени графеновой структуры на поверхности токоъемника после ультразвуковой обработки представлены на рис. 9.

На основе анализа обработанных Раман-спектров было установлено, что количество слоев графена на поверхности токоъемника после ультразвуковой обработки остается неизменным и находится в пределах 5-10 слоев ($I_G/I_{2D} = 1,65-1,93$; $I_D/I_G = 0,47-0,6$). Элементный анализ показал, что с удалением аморфной сажевой структуры с поверхности токоъемника наблюдается рост процентного содержания углерода (до 95%, рис. 9), что объясняется удалением атомарного кислорода, связанного с аморфной сажей.

4. Заключение

По результатам исследования установлено, что графен устойчиво синтезируется в предварительно перемешанном пропан/кислород/аргонном пламени на никелевых токоъемниках в атмосферных условиях при температуре 900-950 °С, соотношении С/О = 0,6-0,7 и времени экспозиции 30-60 секунд. Данный вид пламени обеспечивает высокие темпы роста графеновых структур за счет высокой скорости подвода предшественников при устойчивой температуре. При этом на токоъемниках наблюдаются преимущественно 5-10 слоев графена. Определяющими факторами роста графеновых структур в пламени на никелевом токоъемнике является температура пламени, содержание углеводорода по отношению к кислороду и инертному газу, время синтеза и толщина никелевой подложки. При этом графен синтезируется в пламени на токоъемнике в атмосферных условиях без специально создаваемых условий, что делает этот метод

экономически целесообразным для приложений, где не требуется графен высоко качества. В перспективе полученные токоъемники с графеновым покрытием будут исследоваться в качестве электродов для суперконденсаторов с предварительным нанесением на поверхность активного углеродного материала.

Вклад авторов в статью

Әлішер Әбдісаттар: анализ полученных результатов и написание первоначального варианта статьи. **Николай Приходько:** организация и контроль за проведением экспериментов, редактирование статьи. **Мухтар Елеуов:** материальное обеспечение и проведение экспериментов, критический анализ результатов. **Н.Б. Рахымжан:** организация и проведение экспериментов и обработка данных. **Айдос Толынбеков:** проведение экспериментов и компьютерная обработка полученных данных. **Надира Саитова:** литературный обзор и критический анализ полученных результатов. **Қыдыр Асқарұлы:** компьютерная обработка полученных данных в программе «Ориджин» и контроль за повторяемостью результатов. **Азамат Таурбеков:** анализ и обсуждение полученных результатов, редактирование статьи.

Заявление о конфликте интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан по проекту грантового финансирования AP26194933.

References

- [1]. L.F. Avala, M. Ghoranneviss, G.B. Pour. High-performance supercapacitors based on the carbon nanotubes, graphene and graphite nanoparticles electrodes. *Heliyon* 4 (2018) 2405-2422. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00862>.
- [2]. Y. Ping, Y. Gong, Q. Fua, C. Pan. Preparation of three-dimensional graphene foam for high performance Supercapacitors, *Progress in Natural Science: Materials International* 27 (2017) 177-181. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.03.005>.
- [3]. S. Gupta. Recent development in Graphene technology for multidisciplinary properties and its applications: A Review. *International Journal of Scientific and Research Publications* 10 (2020) 199-210. <http://dx.doi.org/10.29322/IJSRP.10.08.2020.p10427>.
- [4]. R.S. Edwards and K.S. Coleman. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale* 5 (2013) 38-51. <https://doi.org/10.1039/C2NR32629A>.
- [5]. Y.B. Tan and J.M. Lee. Graphene for supercapacitor applications. *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013) 14814-14843. <https://doi.org/10.1039/C3TA12193C>.
- [6]. S.T. Nurbolat, M. Gabdullin, Z. Kalkozova, M. Mirzaeian, K. Abdullin. Capacitive electrodes based on a combination of activated carbon and graphene. *Physical Sciences and Technology*. 9 (2022) 18-24. <https://doi.org/10.26577/phst.2022.v9.i2.03>.
- [7]. N.A. Abdel Ghany, S.A. Elsherif, H.T. Handal. Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art. *Surfaces and Interfaces*. 9 (2017) 93-106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfin.2017.08.004>.
- [8]. A. Phaeton and Ch. Dimitrakopoulos. Graphene: synthesis and applications. *Materials Today* 15 (2012) 86-97. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70044-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5).
- [9]. B.L. Dasari, J.M. Nouri, D. Brabazon, S. Naher. Graphene and derivatives – Synthesis techniques, properties and their energy applications. *Energy* 140 (2017) 766-778. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.048>.
- [10]. X.J. Lee, B.Y. Hiew, L.K.C. Zhang, L.Y. Lee, S. Gan, et al. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 98 (2018) 163-180 5-18. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>.
- [11]. Y. Shao, M.F. El-Kady, C.-W. Lin, G. Zhu, K.L. Marsh, et al. 3D Freeze-Casting of Cellular Graphene Films for Ultrahigh Power-Density Supercapacitors. *Advanced Materials* 28 (2016) 6719-6726. <https://doi.org/10.1002/adma.201506157>.
- [12]. Y. Zhang, L.Y. Zhang, C.W. Zhou. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Accounts of Chemical Research* 46 (2013) 2329-2339. <https://doi.org/10.1021/ar300203n>.
- [13]. H. Huang, S. Chen, A.T.S. Wee, W. Chen. Chapter 1 – Epitaxial growth of graphene on silicon carbide (SiC). *Graphene*. (2014) 3-26. <https://doi.org/10.1533/9780857099334.1.3>.
- [14]. N. Raghavan, S. Thangavel, G. Venugopal. A short review on preparation of graphene from waste and bioprecursors. *Applied Materials Today* 7 (2017) 246-254. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2017.04.005>.
- [15]. M. Yeleuov, Ch. Daulbayev, A. Taurbekov, A. Abdisattar, R. Ebrahim, et al. Synthesis of graphene-like porous carbon from biomass for electrochemical energy storage applications. *Diamond & Related Materials*. 119 (2021) 108560-108567. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108560>.
- [16]. A. Abdisattar, M. Yeleuov, Ch. Daulbayev, K. Askaruly, A. Tolynbekov, et al. Recent advances and challenges of current collectors for supercapacitors. *Electrochemistry Communications* 142 (2022) 107373-107384. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107373>.
- [17]. S. Tao, Z. Zeng, X. Shi, C. Liao, E. Guo, et al. Important effect of Pt modification at the collector/active material interface of flexible micro-supercapacitors. *Applied Surface Science* 456 (2018) 410-418. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.144>.
- [18]. P. Chomkhuntod, P. Iamprasertkun, P. Chiochan, P. Suktha, M. Sawangphruk. Scalable 18,650 aqueous-based supercapacitors using hydrophobicity concept of anti-corrosion graphite passivation layer. *Scientific Reports* 11 (2021) 13082. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-92597-y>.
- [19]. M. Arvani, J. Keskinen, D. Lupo, M. Honkanen. Current collectors for low resistance aqueous flexible printed supercapacitors. *Journal of Energy Storage* 29 (2020) 101384. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101384>.
- [20]. L. Tong, K.H. Skorenko, A.C. Faucett, S.M. Boyer, J. Liu, et al. Vapor-phase polymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) on commercial carbon coated aluminum foil as enhanced electrodes for supercapacitors. *Journal*

- of Power Sources 297 (2015) 195-201. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.128>.
- [21]. C. Lei, F. Markoulidis, P. Wilson, C. Lekakou. Phenolic carbon cloth-based electric double-layer capacitors with conductive interlayers and graphene coating. *Journal of Applied Electrochemistry* 46 (2016) 251-258. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0909-x>.
- [22]. M.S.A. Bhuyan, M.N. Uddin, M.M. Islam, F.A. Bipasha, S.S. Hossain. Synthesis of graphene. *International Nano Letters* 6 (2016) 65-83. <https://doi.org/10.1007/S40089-015-0176-1>.
- [23]. N.K. Memon, S.D. Tse, J.F. Al-Sharab, H. Yamaguchi, A.-M.B. Goncalveset, et al. Flame synthesis of graphene films in open environments. *Carbon* 49 (2011) 5064-5070. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.024>.
- [24]. N.G. Prikhodko, G.T. Smagulova, N. Rakhymzhan, M. Auelkhankyzy, B.T. Lesbayev, et al. Synthesis of single-layer graphene in benzene-oxygen flame at low pressure. *Combustion Science and Technology* 190 (2018) 1923-1934. <https://doi.org/10.1080/00102202.2018.1472588>.
- [25]. N.K. Memon, D.H. Anjum, S.H. Chung. Multiple-diffusion flame synthesis of pure anatase and carbon-coated titanium dioxide nanoparticles. *Combustion and Flame* 160 (2013) 1848-1856. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.03.022>.
- [26]. Z. Paltusheva, Y. Kedruk, L. Gritsenko, M. Tulegenova, V. Syritski, et al. The influence of synthesis parameters and thermal treatment on the optical and structural properties of zinc oxide-based nanomaterials. *Physical Sciences and Technology*. 11 (2024) 49-57. <https://doi.org/10.26577/phst2024v11i1a6>.
- [27]. N.G. Prikhodko, M. Auelkhankyzy, B.T. Lesbayev, Z.A. Mansurov. The Effect of Pressure on the Synthesis of Graphene Layers in the Flame. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering* 2 (2014) 13-19. <http://dx.doi.org/10.4236/msce.2014.21003>.
- [28]. N.G. Prikhodko, Z.A. Mansurov, M. Auelkhankyzy, B.T. Lesbayev, M. Nazhipkyzy, et al. Flame Synthesis of Graphene Layers at Low Pressure. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 9 (2015) 743-747. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S1990793115050115>.
- [29]. Z. Li, H. Zhu, D. Xie, K. Wang, A. Cao, et al. Flame synthesis of few-layered graphene/graphite films. *Chemical Communications* 47 (2011) 3520-3522. <http://dx.doi.org/10.1039/c0cc05139j>.

Сведения об авторах

Ә.Ә. Әбдісаттар – младший научный сотрудник Института проблем горения, PhD докторант, Алматы, Казахстан
E-mail: alisher.abdisattar@inbox.ru

Н.Г. Приходько – д.х.н., профессор, заведующий лаборатории Института проблем горения, профессор АУЭС им. Г. Даукеева, Алматы, Казахстан
E-mail: nik99951@mail.ru
ORCID <https://orcid.org/0000-0001-7733-0903>

М.А. Елеуов – старший научный сотрудник Института проблем горения, PhD доктор, Алматы, Казахстан
E-mail: mukhtar.yu@gmail.com
ORCID <https://orcid.org/0000-0001-7488-7431>

Н.Б. Рахымжан – старший научный сотрудник Института проблем горения, магистр, Алматы, Казахстан
E-mail: nurrts@mail.ru
ORCID <https://orcid.org/0000-0003-4342-907X>

А.Б. Толынбеков – научный сотрудник Института проблем горения, магистр, Алматы, Казахстан
E-mail: a.tolynbekov@gmail.com
ORCID <https://orcid.org/0000-0002-2664-888X>

Н.К. Саитова – старший научный сотрудник Института проблем горения, магистр, Алматы, Казахстан
E-mail: nadira371@gmail.com
ORCID <https://orcid.org/0000-0003-2181-1139>

Қ. Асқарұлы – старший научный сотрудник Института проблем горения, PhD доктор, Алматы, Казахстан
E-mail: k.askaruly@gmail.com
ORCID <https://orcid.org/0000-0002-8998-0409>

А.Т. Таурбеков – старший научный сотрудник Института проблем горения, PhD доктор, Алматы, Казахстан
E-mail: a.taurbek@gmail.com
ORCID <https://orcid.org/0000-0002-4588-1521>

Graphene Synthesis on the Surface of Metal Current Collectors for Electrochemical Energy Storage Devices in a Hydrocarbon Flame

A.A. Abdisattar^{1,3,5}, N.G. Prikhodko^{1,2*}, M.A. Yeleuov^{1,3,5}, N.B. Rakhymzhan¹, A.B. Tolynbekov^{1,4}, N.K. Saitova^{1,3,5}, K. Askaruly^{1,2,3,5}, A.T. Taurbekov^{1,3,5}

¹Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr Str., 172, Almaty, Kazakhstan

²Almaty University of Energy and Communications named after G. Daukeev, 126/1, Baitursynov Str., Almaty, Kazakhstan

³Satbayev University, Satpayev Str., 22, Almaty, Kazakhstan

⁴Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi Ave., 71, Almaty, Kazakhstan

⁵Bes Saiman Group, Tulebayeva Str., 38, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

The purpose of the work is to develop a method for the synthesis of graphene on a metallic current collector in a hydrocarbon flame under atmospheric conditions. It is known that the layer of graphene on the surface of the metal current collector increases electrical conductivity, chemical resistance to electrolytes used in supercapacitors, and increases the specific capacity of the capacitor due to the double electrical layer of carbon on the basis of graphene. The method of synthesis of graphene in the flame under atmospheric conditions, specifically on the metal surface of the current collector, was proposed and studied for the first time in the work in order to improve its operational and electrochemical characteristics. Considering that flame nanostructures form almost instantly, within 10^{-5} to 10^{-3} sec, the process of flame-induced graphene synthesis on a metal current collector also occurs in a short time, which is a significant advantage compared to the CVD method. It is concluded that flame-induced graphene synthesis is promising for applications that do not require high-quality graphene, particularly for electrodes in electrochemical energy storage devices (supercapacitors, lithium-ion batteries).

Keywords: flame, burner, propane, argon, current collector, graphene, carbon

Көмірсутек жалынындағы электр-химиялық энергия жинақтаушыларға арналған металл ток жинағыштардың бетіне графеннің синтезі

Ә.Ә. Әбдісаттар^{1,3,5}, Н.Г. Приходько^{1,2*}, М.А. Елеуов^{1,3,5}, Н.Б. Рахымжан¹, А.Б. Толынбеков^{1,4}, Н.К. Сaitова^{1,3,5}, Қ. Асқарұлы^{1,2,3,5}, А.Т. Таурбеков^{1,3,5}

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы, Қазақстан

²Г. Дәукеев ат. Алматы энергетика және байланыс университеті, Байтұрсынов к., 126/1, Алматы, Қазақстан

³Satbayev University, Сәтбаев к., 22, Алматы, Қазақстан

⁴Әл-Фараби ат. Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даң., 71, Алматы, Қазақстан

⁵Bes Saiman Group, Түлебаева к., 38, Алматы, Қазақстан

АҢДАТПА

Жұмыстың мақсаты атмосфералық жағдайларда көмірсутекті жалында металл ток алғышқа графенді синтездеу әдісін пысықтау болып табылады. Металл ток жинағыштың бетіндегі графен қабаты электр өткізгіштігін арттырады, суперконденсаторларда қолданылатын электролиттерге химиялық төзімділікті арттыратыны және графен негізіндегі көміртектің қос электрлік қабатының арқасында конденсатордың меншіктісыйымдылығын арттыратыны анықталды. Жұмыста алғаш рет оның пайдалану және электрохимиялық сипаттамаларын арттыру үшін нақты ток алғыштың металл бетіне атмосфералық жағдайларда жалындағы графенді синтездеу әдісі ұсынылды және зерттелді. Жалындағы наноқұрылымдар бірден, 10^{-5} -тен 10^{-3} секундқа дейін түзілетінін ескерсек, металл ток жинағышындағы жалында графен синтезі процесі де қысқа мерзімде жүреді, бұл CVD әдісімен салыстырғанда үлкен артықшылық болып табылады. Графен синтезінің жалын әдісі жоғары сапалы графенді қажет етпейтін қолданбалар үшін, атап айтқанда электрохимиялық энергия сақтау құрылғыларының (суперконденсаторлар, литий-ионды батареялар) электродтары үшін болашағы зор деген қорытынды жасалды.

Түйін сөздер: жалын, жанарғы, пропан, аргон, ток жинағыш, графен, көміртек