13

Исследование смачивания ПЭТ-подложек многокомпонентными суспензиями оксида графена

© А.В. Гущин,[1] Е.Н. Динкова,[1] Л.А. Раянова,[1] Л.И. Салитринник,[1] М.И. Труханова,[2,3] И.А. Комаров[1,4]

[1] Московский политехнический университет,
107023 Москва, Россия
[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия
[3] Институт ядерной безопасности РАН,
115191 Москва, Россия
[4] Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
e-mail: master_kom@mail.com

Поступило в Редакцию 22 ноября 2024 г.
В окончательной редакции 22 ноября 2024 г.
Принято к публикации 22 ноября 2024 г.

Исследованы особенности смачивания полимерных ПЭТ-подложек многокомпонентными суспензиями оксида графена. Рассмотрена возможность улучшения смачивания ПЭТ подложек за счет добавления дополнительных органических компонентов в коммерчески доступные суспензии оксида графена. В качестве дополнительных компонентов были использованы н-метилпирролидон, диметилацетамид и два типа разбавителей для эмалевых красок. Во всех случаях продемонстрировано успешное уменьшение угла смачивания. Кроме того, проанализировано время высыхания капель многокомпонентных суспензий. В зависимости от соотношения компонентов и типа дисперсионной среды время высыхания может отличаться от 3 до 40 раз, что существенным образом влияет на применимость суспензий в процессах аэрозольного нанесения и центрифугирования. Продемонстрирована стабильность суспензий с н-метилпирролидоном, диметилацетамидом в течение более чем 2 месяцев и порядка 1.5 месяцев в случае использования разбавителя для эмалевых красок.

Ключевые слова: оксида графена, дисперсионная среда, органический разбавитель, н-метилпирролидон, диметилацетамид, ПЭТ-подложка, угол смачивания.

DOI: 10.61011/JTF.2025.03.59870.406-24

Введение

Развитие современной электроники идет не только в „магистральном“ направлении создания все более быстродействующих и функциональных устройств на основе классических полупроводниковых материалов, таких, как кремний, германий или соединения типа $A^{III}B^{V}$, но и в направлении создания устройств гибкой [1] и органической электроники [2]. Однако тенденции развития „умных“ электронных устройств говорят о том, чтоб в ближайшем будущем одним из важнейших требований к таким устройствам будет гибкость [3]. Гибкость устройства существенно расширит возможности интеграции новых устройств. В частности, станет возможным создавать гибкие солнечные панели, которые могут быть интегрированы в одежду, крылья самолетов, корпуса автомобилей и иные технические конструкции сложной непрямоугольной формы, химические и биологические сенсоры, обеспечивающие возможность интеграции в одежду, стенты, импланты и „умные“ татуировки, гибкие дисплеи, на сегодняшний день уже применяемые в последних поколениях смартфонов и т. д. Также последние мировые события четко обозначили тенденцию к созданию различных в том числе бионических дронов, конструкция которых также требует гибких материалов, в первую очередь для создания различных актуаторов [4]. Кроме того, в связи с ограниченными запасами индия на Земле требуется поиск альтернативных материалов, обеспечивающих малое сопротивление пленки (порядка единиц $\Omega/\square$) при высокой прозрачности (коэффициент пропускания в видимой области спектра порядка 85–90 %). Однако вышеуказанные задачи требуют применения новых материалов, обеспечивающих полупроводниковые или просто проводниковые свойства при одновременном наличии свойств механической гибкости.

Начиная с 2000-х годов проводятся исследования по созданию новых материалов для электроники, позволяющих преодолеть ограничения на гибкость и форму электронных изделий. За прошедшие с начала XXI века десятилетия предпринимаются попытки использования различных материалов, среди которых наибольшее внимание привлекают структуры на основе углерода: фуллерены [5], нанотрубки [6], графен [7] и его производные — оксид графена и восстановленный оксид графена [8], а также органические полупроводники [9] и малые

органические молекулы, многие из которых обладают полупроводниковыми свойствами [10].

Кроме того, носимые устройства зачастую обладают набором датчиков, в который на данный момент входят акселерометр, датчик освещенности, барометр и измеритель пульса. Носимое устройство является весьма привлекательной платформой для мониторинга здоровья и среды, окружающей пользователя, в связи с чем очевидно, что в будущем набор интегрируемых в носимые устройства датчиков будет существенно расширяться. Оснащение же носимого устройства набором химических и биологических датчиков позволить в будущем улучшить качество жизни индивида.

В смысле создания химических и биологических датчиков из вышеперечисленных материалов наиболее перспективным представляется восстановленный оксид графена. Восстановленный оксид графена, с одной стороны, обладает гибкостью, что важно для создания электропроводящих слоев как в сенсорах, так и потенциально в гибких солнечных панелях и дисплеях. С другой стороны, на сегодня известны различные способы контроля степени восстановления оксида графена [11,12]. Контролируемое восстановление оксида графена в перспективе позволит создавать как электроды сенсора, а также обеспечит широчайшие возможности по его модификации различными чувствительными молекулами.

Синтез оксида графена может осуществляться различными методами. Наиболее распространенным является метод Хаммерса как в классическом, так и в модифицированном варианте. Получение оксида графена по методу Хаммерса заключается в окислении графита смесью сильных кислот, а именно серной и азотной, в присутствии перманганата калия. Полученный оксид графита подвергается ультразвуковой обработке и промывается деионизованной водой для удаления остатков кислот и солей [13]. Полученный на выходе оксид графена имеет высокую концентрацию кислородсодержащих функциональных групп, за счет чего, в свою очередь, достигается его высокая гидрофильность. В качестве свойств получаемого методом Хаммерса оксида графена можно выделить толщину получаемых листов, которая может составлять от единиц нанометров до единиц микрометров, сильное поглощение света в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Также следует отметить изначально низкую электрическую проводимость, которую тем не менее можно регулировать за счет применения термических или химических методов восстановления, уменьшая содержание различных функциональных групп [14,15].

Метод Штауденмайера в своей принципиальной основе аналогичен методу Хаммерса, однако используется смесь азотной и серной кислоты в присутствии хлората калия [16]. За счет хлората калия, действующего как катализатор для реакции окисления, достигается более высокий выход оксида графена. В качестве основного недостатка метода можно указать на образование газообразного хлора во время реакции. В качестве же преимуществ, помимо более высокого выхода оксида графена, метод позволяет точнее контролировать степень окисления графена относительно метода Хаммерса [17]. Кроме того, полученный данным методом оксид графена по сравнению с методом Хаммерса менее склонен к агломерации в различных дисперсионных средах.

Еще одним методом, использующим кислоты, является метод Тура [18]. В данном методе также используется смесь концентрированных серной и азотной кислот с дополнительными этапами обработки. В целом метод позволяет еще более точно контролировать степень функционализации графена, а также толщину и размеры листов оксида графена [19]. Кроме того, получаемый данным методом оксид графена еще менее склонен к агрегации в различных дисперсионных средах.

Синтез оксида графена электрохимическим методом основан на электрохимическом расслоении графита в присутствии электролита [20]. Этот метод, при своей простоте, дает возможность синтеза высококачественного оксида графена со значительной степенью графитизации. Однако метод требует специального оборудования, в связи с чем менее распространен относительно трех вышеописанных методов. За счет контроля условий реакции, таких, как состав электролита, pH, температура и приложенное напряжение, возможно достичь высокой степени однородности и малой дефектности синтезированных листов оксида графена. Кроме того, метод позволяет еще более точно контролировать степень функционализации и тип функциональных групп, что открывает возможность синтеза оксида графена для заданных применений [21].

Тем не менее контролируемое формирование равномерных пленок оксида графена заданной толщины на полимерных подложках является на данный момент далеко не полностью решенной задачей, в особенности в смысле как минимум мелкосерийного производства. Согласно литературным данным, формирование пленок оксида графена можно осуществлять различными методами. Например, в работах [22,23] для формирования пленок оксида графена используется метод Лэнгмюр–Блоджетт. Данный метод, с одной стороны, позволяет формировать тонкие, вплоть до однослойных, пленки оксида графена, с другой стороны, метод является сложно масштабируемым и требует больших временных затрат на один образец [24]. Методы капельного (drop-casting) нанесения [25], нанесения окунанием (dip-coating) [26] и нанесения раскатыванием (rod-casting) [27] также успешно использованы для формирования пленок оксида графена. Однако данные методы также имеют проблемы с масштабируемостью и во многих случаях не обеспечивают достаточную однородность наносимой пленки.

Из наиболее подходящих для задачи формирования тонких однородных пленок оксида графена в макромасштабах методов следует отметить аэрозольное нанесение [28], струйную печать [29] и нанесение центрифугированием (spin-coating) [30]. Аэрозольное нанесение изначально является методом, позволяющим

наносить покрытия на большие площади, и широко применяется в различных отраслях промышленности, а также используется при разработке новых материалов и устройств [31]. Струйная печать, так же, как и аэрозольное нанесение, относится к аддитивным методам формирования пленок и устройств на их основе и обладает такими преимуществами, как высокая повторяемость, масштабируемость, достаточно высокая скорость работы [32]. Основным преимуществом метода центрифугирования (spin-coating) является быстрота и легкость процесса формирования высокооднородных пленок на поверхности подложки [33].

Все три вышеуказанных метода являются методами нанесения растворов, соответственно, характеристики взаимодействия наносимого ими на подложку раствора являются определяющими для успешного формирования пленок [32]. Для всех трех вышеуказанных методов существенную роль в процессе формирования пленок играют характеристики наносимого раствора, а точнее, в случае нанесения наноматериалов, характеристики наносимой суспензии, и одной из важнейших характеристик является смачиваемость подложки суспензией, содержащей оксид графена. Поскольку наиболее часто используемая дисперсионная среда для оксида графена — вода — плохо смачивает ПЭТ-подложки, требуется тем или иным способом повысить смачиваемость поверхности подложки. Однако традиционные методы повышения смачиваемости, в частности, механическая или плазменная обработка [34] не всегда применимы в связи с образованием в таком случае существенного рельефа поверхности подложки, что не позволяет формировать пленки с толщинами порядка единиц нанометров. Еще одной возможностью является изменение свойств поверхности за счет химической модификации — пришивки тех или иных функциональных групп или молекул [35,36]. Однако такой подход в случае с производным графена с большой вероятностью повлияет на электронные свойства формируемых пленок, что представляется нежелательным эффектом.

Другим подходом является изменение смачиваемости за счет свойств самой наносимой суспензии, содержащей оксид графена. При этом требуется использовать дополнительные компоненты, которые сами по себе позволяют успешно диспергировать оксид графена. Однако имеется не так уж много литературных данных по особенностям диспергирования графена и его производных в различных дисперсионных средах. Нет также и какого-либо систематического описания подходов к выбору оптимальной дисперсионной среды для оксида графена.

В одной из наиболее ранних работ исследуется возможность диспергирования оксида графита в 13 различных дисперсионных средах [37]. Показано, что, помимо воды, взятой за референс, оксид графена диспергируется в диметилформамиде, н-метилпирролидоне, тетрагидрофуране и этиленгликоле. Авторы отмечают, что на момент публикации механизмы, четко объясняющие причины стабильности в вышеуказанных средах, не ясны. Необходимым, но не достаточным условием является наличие у дисперсионной среды достаточно высокого дипольного момента, что позволяет взаимодействовать с функциональными группами, содержащимися в оксиде графита или графена. При этом отмечается, что диметúлсульфоксúд, обладающий значительным дипольным моментом 4.09 D, тем не менее показал слабую стабильность суспензии.

Еще одним исследованием, где сделана попытка сравнения диспергируемости оксида графена в различных средах, является работа [38], где в качестве дисперсионных сред рассматривалось 9 органических растворителей, а также вода в качестве референса. Показано, что стабильные суспензии оксида графена формируются при использовании тетрагидрофурана, диметилформамида, этиленгликоля и пиридина. Кроме того, стабильность суспензий на основе воды, диметилформамида, этиленгликоля и пиридина можно повысить за счет добавления поверхностно-активного вещества (ПАВ) — холевой кислоты, т. е. за счет увеличения количества компонентов суспензии. Применение смешанных ПАВ для стабилизации суспензии графена было успешно продемонстрировано позднее в работе [39].

Наибольшее количество различных органических растворителей, примененных для диспергирования оксида графена и восстановленного оксида графена, было в работе [40], где было показано, что оксид графена, помимо воды, образует стабильную суспензию в таких веществах, как н-метилпирролидон, диметилформамид, этиленгликоль, к которым добавляются о-дихлорбензол и 1-хлоронафталин в случае диспергирования восстановленного оксида графена. Авторы приводят в качестве критериев выбора близость параметров растворимости дисперсионной среды и диспергируемого материала, а именно параметры Хансена и Гильдебрандта. Конкретнее, в качестве определяющего параметра сравнения использовался параметр Гильдебрандта (δ_T), составляющий 25.4 $\mathrm{MPa}^{1/2}$ для оксида графена и 22 $\mathrm{MPa}^{1/2}$ для восстановленного оксида графена, а для дисперсионных сред — 47.8 $\mathrm{MPa}^{1/2}$ — деионизованная вода, 33 $\mathrm{MPa}^{1/2}$ — этиленгликоль, 24.9 $\mathrm{MPa}^{1/2}$ — диметилформамид и 23 $\mathrm{MPa}^{1/2}$ — н-метилпирролидон. Таким образом, согласно указанным результатам, выбор дисперсионной среды следует осуществлять, сравнивая ее параметры Хансена и Гильдебрандта с таковыми для оксида графена или восстановленного оксида графена.

Также исследование растворимости оксида графена в различных дисперсионных средах осуществлялось в работе [41], результаты которой также в целом совпадают с ранее рассмотренными работами. Растворителями, формирующими стабильную дисперсионную среду для оксида графена, являются тетрагидрофуран, н-метилпирролидон, диметилформамид, этиленгликоль.

Исходя из истории исследований диспергирования, можно отметить достаточно небольшой набор исследованных органических растворителей, которые могут

выступать подходящей дисперсионной средой для оксида графена.

В настоящей работе авторы сделали попытку добиться улучшения смачиваемости ПЭТ-подложек за счет применения многокомпонентной дисперсионной среды и оценить перспективность исследованных в работе многокомпонентных дисперсионных сред для формирования пленок оксида графена методами аэрозольного нанесения и нанесения центрифугированием. При этом в качестве одного из критериев было определено, что дополнительный компонент сам по себе должен являться хорошей дисперсионной средой для оксида графена или похожих на него мелкодисперсных систем. В качестве одного из дополнительных компонентов был определен н-метилпирролидон (НМП, N-Methylpyrrolidone (NMP)) ($\delta_T = 23\,\mathrm{MPa}^{1/2}$), продемонстрировавший возможность получения с его помощью стабильной суспензии оксида графена. Другим компонентом, ранее продемонстрировавшим пригодность для диспергирования функционализированных углеродных нанотрубок, аналогичных оксиду графена в смысле наличия большого числа различных функциональных групп на своей поверхности, является диметилацетамид [42] (ДМА, Dimethylacetamide (DMA)) ($\delta_T = 22.50\,\mathrm{MPa}^{1/2}$). Также в качестве дополнительного компонента дисперсионной среды было решено рассмотреть коммерчески доступный разбавитель для эмалевых красок (ЭР, Lacquer Thinner (LT)), представляющий собой смесь этиленгликоля ($\delta_T = 33\,\mathrm{MPa}^{1/2}$), бутилгликоля ($\delta_T = 20.8\,\mathrm{MPa}^{1/2}$) и метилизобутилкетона ($\delta_T = 17\,\mathrm{MPa}^{1/2}$), что в целом должно также обеспечить хорошую дисперигируемость оксида графена. Также использовался аналогичный разбавитель с входящим в его состав замедлителем высыхания — ретардером (ЭРр, Lacquer Thinner retarder, (LTr)). Указанные разбавители для эмалевых красок напрямую рекомендованы для применения в процессах аэрографии, где частицы красителя обладают размерами, весьма похожими на частицы оксида графена.

В результате было показано, что все примененные в работе дополнительные компоненты позволяют уменьшить угол смачивания многокомпонентной суспензии по сравнению с исходной водной суспензией, однако обладают существенно различным временем высыхания капли, что в итоге позволяет определить использование разбавителя для эмалевых красок в качестве наиболее оптимального дополнительного компонента за счет времени высыхания, наиболее близкого к типовому времени проведения процессов центрифугирования и аэрозольного нанесения. При этом многокомпонентная суспензия с разбавителем для эмалевых красок оставалась стабильной на протяжении не менее 5 недель без дополнительной обработки ультразвуком.

Соотношение компонентов использованных в работе многокомпонентных дисперсий

Соотношение компонентов (исходная дисперсия ОГ: дополнительный компонент)	Концентрация полученных многокомпонентных дисперсий, mg/ml
1:9	0.31
2:8	0.62
3:7	0.93
4:6	1.24
5:5	1.56
6:4	1.87

1. Материалы и методы

В качестве исходного компонента для подготовки многокомпонентных суспензий оксида графена была использована водная суспензия оксида графена в концентрации 3.11 mg/ml, синтезированная модифицированным методом Хаммерса (ООО „МИП Графен“, РФ). Более подробно характеристики оксида графена, использованного в настоящей работе представлены в работе [43]. В качестве дополнительных компонентов были использованы н-метилпирролидон (Н-МП) (ОСЧ, ЭКОС-1, РФ), диметилацетамид (ДМА) (ОСЧ, ЭКОС-1, РФ), разбавитель для эмалевых красок (Tamiya Ink., Япония), а также разбавитель для эмалевых красок с ретардером (Tamiya Ink., Япония). Указанные дополнительные компоненты смешивались с исходной суспензией в соотношениях, представленных в таблице. Смешивание осуществлялось путем забора требуемого объема исходной водной суспензии оксида графена с помощью механического дозатора с дальнейшим доливом требуемого количества дополнительного компонента дисперсионной среды также с помощью механического дозатора. Далее полученные многокомпонентные суспензии подвергались обработке в ультразвуковой ванне Stegler 10DT (240 W, КНР) в течение 30 min.

В качестве подложки для нанесения пленки использовалась ПЭТ-пленка толщиной 125 μm без дополнительной обработки поверхности. Для определения угла смачивания использовались подложки размерами 10×10 mm. Перед определением угла смачивания подложки очищались в 2 пропаноле с последующей сушкой в потоке воздуха с давлением 4 atm.

Для исследования угла смачивания использовался прибор собственной конструкции на основе микроскопа УМ-301. В состав прибора входят: микроскоп УМ-301, установленный горизонтально, цифровая КМОП камера разрешением 5 MP (КНР), объектив ПЛАН 3.5×0.10 (ЛОМО, СССР) и препаратоводитель Levenhuk MS3 с закрепленным на нем предметным столиком (рис. 1). Подложка крепится на предметный столик с помощью двустороннего скотча. Нанесение капель осуществляется вручную с помощью механического дозатора. В связи

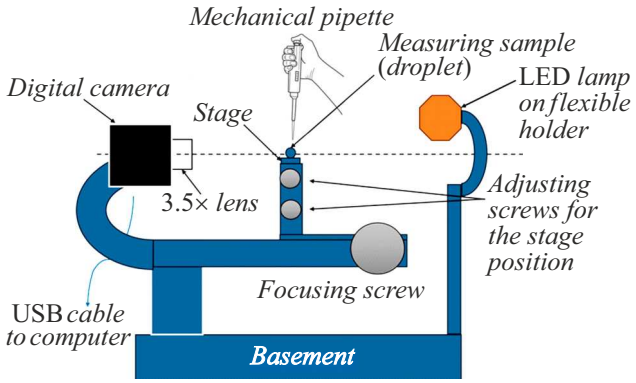


Рис. 1. Схема установки для измерения углов смачивания.

с использованием механического дозатора, для минимизации погрешности дозирования каждое измерение каждого типа суспензии повторялось не менее 4 раз. Фотографии углов смачивания были получены с использованием поставляемого с цифровой камерой прибора ПО (ImageView). Программа ImageView позволяет получать фотографии и видеозаписи (в том числе с замедлением или ускорением до 20 раз) через объектив микроскопа. Обработка данных и определение угла смачивания проводились с помощью программы ImageJ (https://imagej.net). Данная программа является программой с открытым исходным кодом, разработанной Национальными институтами здравоохранения США и предназначенной для анализа и обработки научных изображений. Для нанесения капель использовалась механическая пипетка, объем наносимой капли 0.4 μl. Время высыхания определялось по визуальному исчезновению капли в объективе измерителя угла смачивания и выравниванию поверхности ПЭТ-подложки. Измерение времени осуществлялось по временной шкале в программе управления цифровой камерой, в качестве начальной точки выбирался момент попадания капли на подложку, финальной точкой был момент исчезновения жидкости в поле зрения объектива. Полученные с помощью поставляемого с цифровой камерой ПО изображения капель многокомпонентных суспензий далее обрабатывались с помощью плагина „Contact Angle“ в программе ImageJ.

Сушка подложек осуществлялась с помощью вакуумного термошкафа Stegler VAC-24 при температуре 110 °C в течение 30 min.

Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре InVia (Renishaw, Великобритания) при длине волны лазера 532 nm и времени накопления в точке 30 s (общее время получения спектра порядка 20 min). Изображения поверхности с большим увеличением получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-3000 (Hitachi Ltd, Япония), при ускоряющем напряжении 15 kV и приближении 1200×.

2. Результаты и обсуждение

Определение угла смачивания, а также времени высыхания проводилось путем визуализации капли с помощью цифровой камеры прибора определения угла смачивания. Изображения капель многокомпонентных суспензий оксида графена представлены на рис. 2. Для многокомпонентных суспензий оксида графена была получена зависимость угла смачивания от соотношения компонентов дисперсионной среды (рис. 3). Также была получена зависимость времени высыхания капель многокомпонентных суспензий от соотношения компонентов дисперсионных сред (рис. 4). Во всех случаях наблюдается близкая к линейной зависимость угла смачивания от концентрации оксида графена в многокомпонентной суспензии, где угол смачивания увеличивается с увеличением концентрации оксида графена. В целом подобная тенденция увеличения угла смачивания с увеличением концентрации характерна для суспензий, содержащих наночастицы, и наблюдалась в работах [44,45]. Увеличение угла смачивания связано с особенностями поверхностного натяжения содержащей наночастицы жидкости вблизи тройной линии, которое, в свою очередь, меняется из-за когезионного и адгезионного взаимодействия между молекулами воды и наночастицами на межфазных поверхностях, что в итоге ведет к увеличению угла смачивания при увеличении концентрации наночастиц. При этом в некоторых случаях, например, у суспензии наночастиц теллурида висмута, наблюдается пиковое значение угла смачивания при некоторой концентрации наночастиц [44].

Кроме того, уменьшение размера частиц в суспензии, согласно работе [45], ведет к увеличению угла смачивания, что, по-видимому, наблюдается и в настоящей работе, так как в случае н-МП и ДМА средний угол смачивания в высоких концентрациях на 3–6° больше такового в случае ЭР. Предполагается, что в случае н-МП и ДМА достигается лучшая диспергируемость и меньший размер частиц оксида графена, что косвенно подтверждается лучшей стабильностью данных суспензий при отстаивании в течение значительного времени (недели и месяцы). Также следует отметить, что большие значения погрешности измерений связаны с методикой нанесения капель с помощью механической пипетки. В связи с тем, что данная погрешность неустранима в текущей конструкции прибора, для каждого типа дополнительного компонента и каждой исследованной концентрации проводилось не менее четырех нанесений капли на отдельную подложку с измерением угла смачивания.

Полученные значения времени высыхания капель демонстрируют, с одной стороны, значительное время высыхания суспензий, содержащих в качестве дополнительных компонентов н-МП и ДМА, составляющее более 20 min (1200 s на рис. 4 следует понимать, как „более 1200 s“). Таким образом, исходя из значений времени высыхания, наиболее подходящим для задач

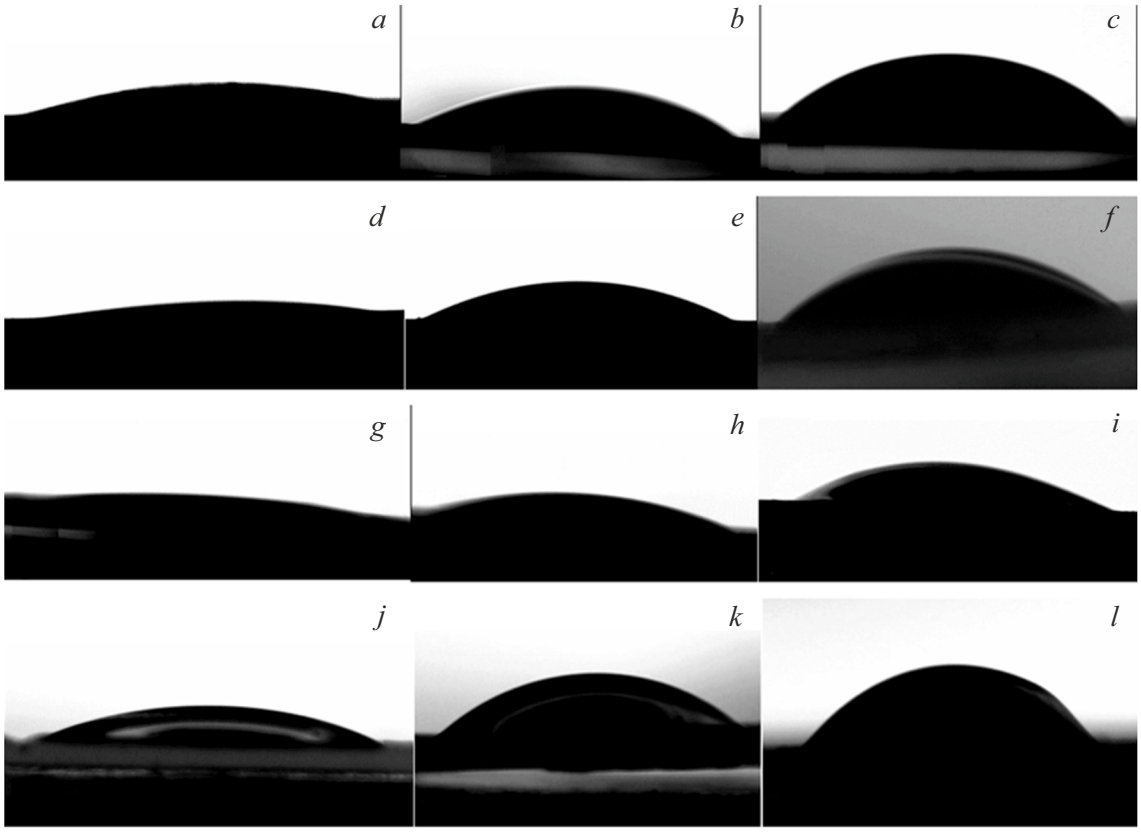


Рис. 2. Фотографии капель многокомпонентных дисперсий ОГ на ПЭТ-подложке в различных соотношениях (исходная дисперсия ОГ: дополнительный компонент): *a* — 1:9 в н-МП; *b* — 3:7 в н-МП; *c* — 6:4 в н-МП; *d* — 1:9 в ДМА; *e* — 3:7 в ДМА; *f* — 6:4 в ДМА; *g* — 1:9 в ЭР; *h* — 3:7 в ЭР; *i* — 6:4 в ЭР; *j* — 1:9 в ЭРр; *k* — 3:7 в ЭРр; *l* — 6:4 в ЭРр.

формирования пленок методами центрифугирования и аэрозольного нанесения следует признать суспензии, содержащие ЭР или ЭРр в качестве дополнительного компонента, так как в этих случаях обеспечивается время высыхания, близкое к таковому для вышеуказанных процессов.

При этом, по-видимому, наиболее подходящей для задач формирования тонких пленок оксида графена на поверхности полимерных подложек будет вариант многокомпонентной суспензии, содержащей в качестве дополнительного компонента ЭР в диапазоне концентраций 0.62–1.24 mg/ml, так как наименьший разброс по значениям угла смачивания косвенно говорит о наибольшей однородности диспергирования и стабильности этих суспензий.

Применение н-МП и ДМА в качестве дополнительных компонентов дисперсионной среды с одной стороны возможно, а с другой — обязательно потребует применения тех или иных систем подогрева подложки или рабочей камеры установки нанесения, а также большего времени сушки после проведения процессов. При этом следует отметить, что, по-видимому, применение ДМА позволяет получить более стабильную дисперсионную среду в связи с существенно меньшим разбросом значений угла смачивания во всех исследованных концентрациях оксида графена.

Таким образом, показано, что применение дополнительных компонентов позволяет улучшить характеристики смачиваемости ПЭТ-подложек, причем наиболее перспективным представляется использование в качестве дополнительного компонента разбавителя для эмалевых красок в связи с похожестью морфологии поверхности получаемых пленок и временем высыхания, близким к типовому времени проведения процессов аэрозольного нанесения и центрифугирования, что позволит сократить общее время формирования пленок и не потребует усложнения оборудования для нанесения в связи с отсутствием необходимости в дополнительной нагревательной камере.

После высыхания капель подложки помещались в вакуумный термошкаф и повергались нагреву до 110 °C в течение 30 min. Далее производилась визуализация областей с каплями с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Также от областей капель были получены спектры комбинационного рассеяния.

СЭМ изображения поверхности ПЭТ с нанесенными каплями многокомпонентных суспензий представлены на рис. 5. Из рисунка можно видеть, что в случае соотношения компонентов 1:9 (концентрация 0.31 mg/ml) в

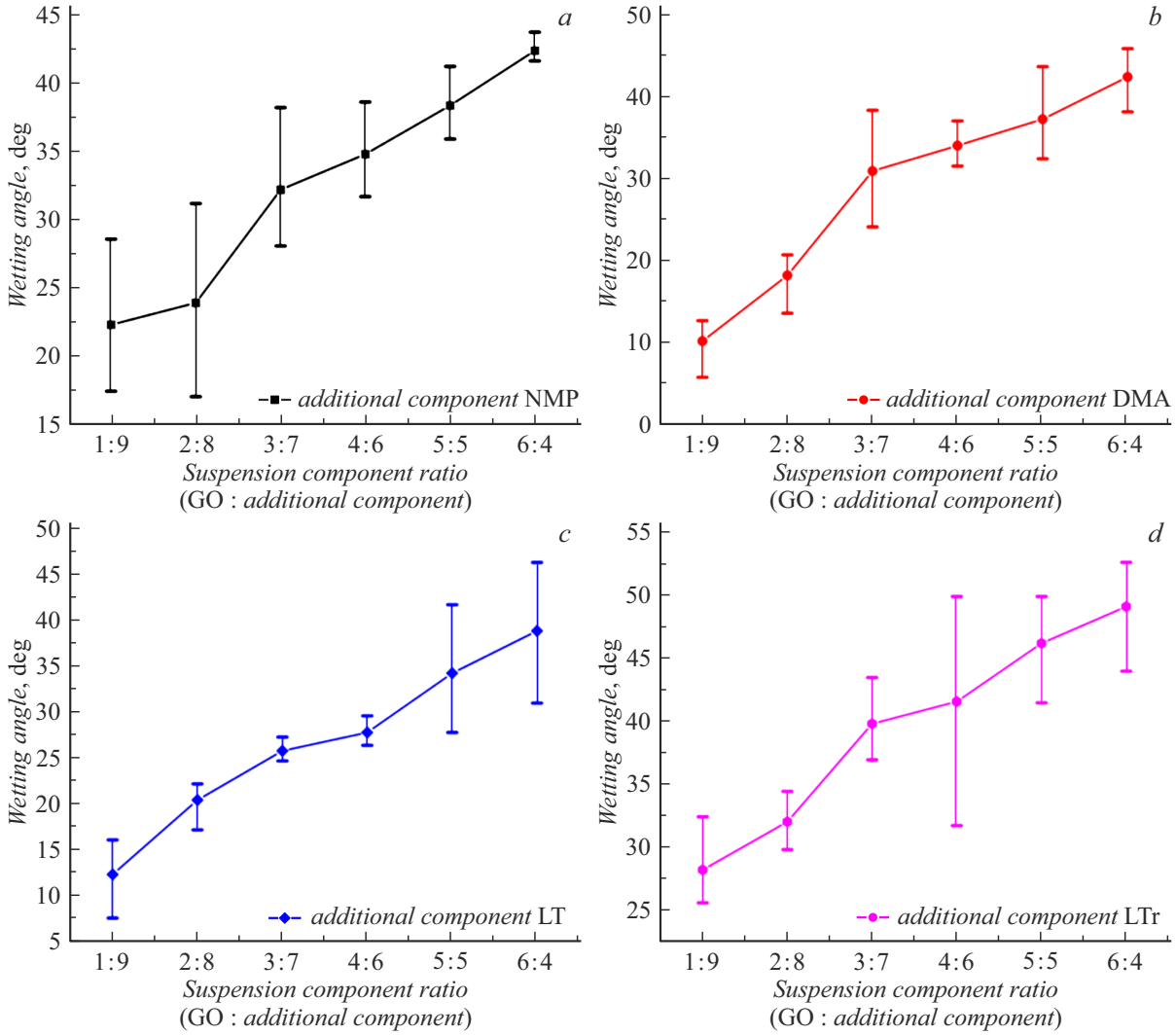


Рис. 3. Зависимость угла смачивания от соотношения компонентов дисперсии и типа дополнительного компонента: н-МП (*a*), ДМА (*b*), ЭР (*c*), ЭРр (*d*).

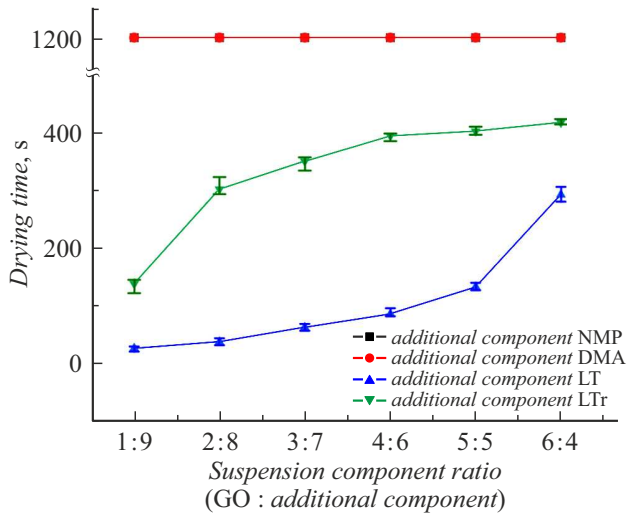


Рис. 4. Зависимость времени высыхания капли от соотношения компонентов дисперсии и типа дополнительного компонента: н-МП (*a*), ДМА (*b*), ЭР (*c*), ЭРр (*d*).

области капли имеются только отдельные листы оксида графена, не формирующие сплошной пленки. Таким образом, суспензии минимальной концентрации, вне зависимости от типа использованного дополнительного компонента, не обеспечивают формирование сплошной пленки. В связи с этим суспензии указанных концентраций могут быть применены только для задач, в которых требуется нанесение разреженных отдельных листов оксида графена.

В случае более высоких концентраций 3:7 и 4:6 на площади $50 \times 50\,\mu$m образуется сплошная пленка оксида графена, что уже может быть применимо в задачах создания химических и биологических сенсоров, а также устройств гибкой электроники. В случае более высоких концентраций образуется сплошная пленка с менее выраженной складчатостью верхнего слоя, а также с более существенным перепадом высот, что говорит о значительной толщине данных пленок.

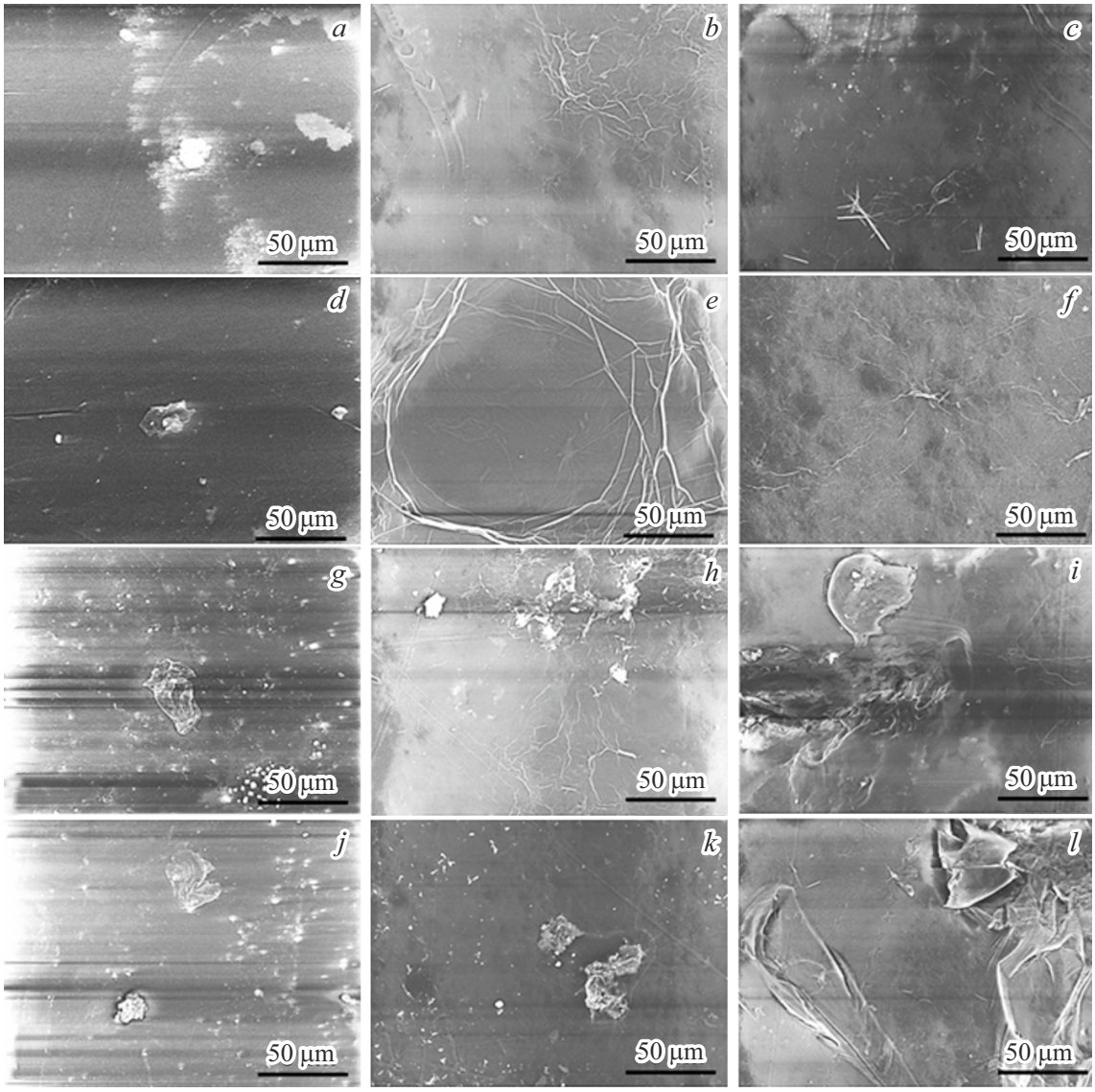


Рис. 5. СЭМ изображения капель дисперсий ОГ на ПЭТ-подложке: *a* — 1:9 в н-МП; *b* — 3:7 в н-МП; *c* — 6:4 в н-МП; *d* — 1:9 в ДМА; *e* — 3:7 в ДМА; *f* — 6:4 в ДМА; *g* — 1:9 в ЭР; *h* — 3:7 в ЭР; *i* — 6:4 в ЭР; *j* — 1:9 в ЭРр; *k* — 3:7 в ЭРр; *l* — 6:4 в ЭРр.

Спектроскопия комбинационного рассеяния также подтверждает данные визуализации с помощью СЭМ. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния показывают наличие типичных для оксида графена спектров с характерными пиками в районе 1350, 1615 и 2950 cm^{-1}. На рис. 6 представлена зависимость соотношения интенсивностей *D*-, *G*- и 2*D*-пиков от соотношения компонентов дисперсионной среды. Следует, во-первых, отметить, что форма полученных спектров близка к форме спектров, известных из литературных данных [46]. Кроме того, соотношение интенсивности основных характерных пиков оксида графена также соответствует известным литературным данным. В частности, наблюдается небольшой линейный рост соотношения I_D/I_G с ростом концентрации оксида графена. Соотношение I_D/I_G, согласно [46], характеризует степень графитизации оксида графена и растет с ростом количества дефектов. В случае настоящего исследования рост I_D/I_G следует отнести к формированию пленок большей площади и толщины, с соответственным увеличением количества материала, с которого происходит получение спектров. Соотношение I_{2D}/I_G не демонстрирует рост в пределах 0.05–0.1 a.u. в случаях нанесения пленок оксида графена из суспензий, содержащих н-МП и ЭРр, тогда как в случаях ЭР и ДМА наблюдаются небольшие изменения данного соотношения около значений 0.29 и 0.31 соответственно. Поэтому можно сделать вывод о том, что во всех случаях полученные пленки состоят из отдельных листов достаточно близкой толщины, т. е. при использовании всех дополнительных компонентов достигается близкий друг к другу уровень дисперсности суспензии. Формирование же пленок большей площади

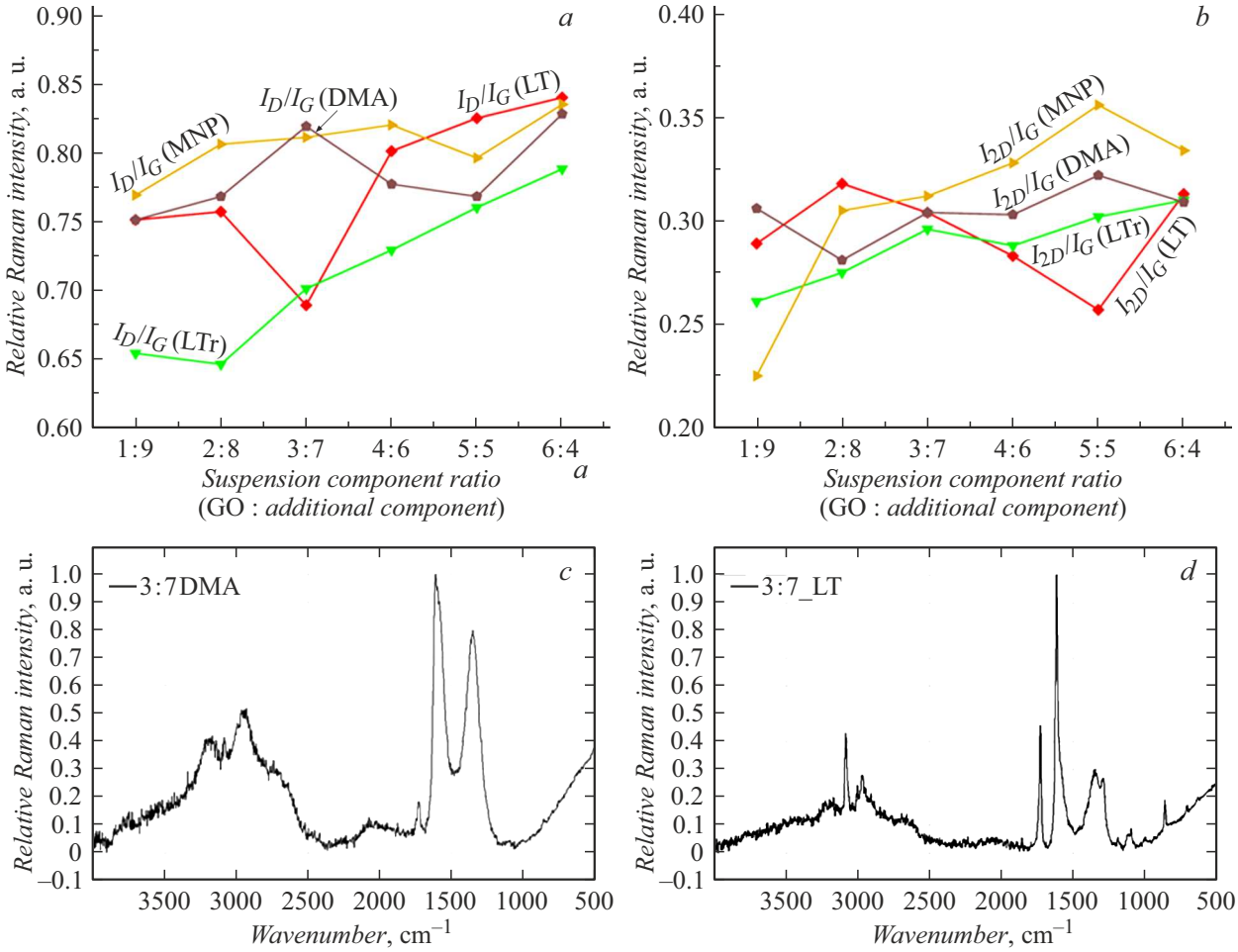


Рис. 6. Зависимость соотношения интенсивности пиков I_D/I_G (*a*), I_{2D}/I_G (*b*) от соотношения компонентов дисперсии; спектры комбинационного рассеяния для концентрации оксида графена 0.92 mg/ml с дополнительным компонентом дисперсионной среды ДМА (*c*) и ЭР (*d*).

следует отнести на счет увеличения концентрации оксида графена, при этом в случае ДМА н-МП формируются пленки большей толщины, чем в случае ЭР и ЭРр, так как в двух последних случаях на спектрах комбинационного рассеяния присутствуют пики от ПЭТ, что говорит о меньшей толщине нанесенной пленки оксида графена. В целом полученные данные о морфологии и структуре сформированных из многокомпонентных суспензий пеленок оксида графена коррелируют с известными из литературы данными [47–49]. Кроме того, в связи с отсутствием в спектрах комбинационного рассеяния пиков, не относящихся к оксиду графена или ПЭТ, можно отметить, что при термообработке при 150 °C в вакууме происходит испарение большей части дисперсионной среды.

Стабильность многокомпонентных суспензий исследовались методом визуального наблюдения наличия крупных агломератов оксида графена в суспензии. В случае использования в качестве дополнительных компонентов н-МП и ДМА не наблюдается образования агломератов в течение более чем 60 дней. В случае использования ЭР агломераты появляются примерно через 40–45 дней, тогда как в случае ЭРр агломерация происходит в течение нескольких часов и, очевидно, связана с наличием в составе суспензии ретардера. Следует также отметить, что, согласно работам [50,51], при длительном хранении происходит изменение степени функционализации оксида графена. В частности, в работе [50] показано, что при длительном хранении в кислородсодержащей атмосфере наблюдается уменьшение количества эпоксидных функциональных групп. Таким образом, при углубленных исследованиях следует учесть возможное изменение степени функционализации оксида графена как в суспензии, так и в пленке. Следовательно, можно предположить, что в случае рассмотренных в настоящей работе дисперсий происходит изменение степени функционализации оксида графена. С другой стороны, так как для иммобилизации молекул чувствительного слоя в сенсорах в первую очередь важны карбоксильные функциональные группы, уменьшение количества эпоксидных групп не повлияет заметным образом на характеристики сенсоров.

В целом полученный результат также косвенно свидетельствует о корректности определения оптимальной дисперсионной среды для оксида графена, исходя из данных о значениях параметра Гильдебрандта, так как очевидно, что многокомпонентные суспензии, имеющие в своем составе компоненты, обладающие параметром Гильденбрандта, близким к таковому для оксида графена, либо большим, обладают большей временной стабильностью в смысле отсутствия наблюдаемых макроразмерных агрегатов.

Заключение

В работе успешно продемонстрирована возможность управления характеристиками смачивания ПЭТ-подложек за счет добавления дополнительных органических компонентов в коммерчески доступную водную суспензию оксида графена. С точки зрения технологичности и возможности формирования макроразмерных пленок, наилучшим из рассмотренных вариантов дополнительных компонентов является разбавитель для эмалевых красок. Однако н-метилпирролидон и диметилацетамид также можно рассматривать в качестве дополнительных компонентов при условии наличия системы нагрева подложки или рабочей камеры системы нанесения, так как в случае применения н-метилпирролидона и диметилацетамида пленки получаются несколько менее дефектными. Исходя из данных электронной микроскопии, при соотношении компонентов от 2:8 до 4:6 или $\sim 0.6-1.3$ mg/ml при расчете по концентрации оксида графена формируются пленки размеров, достаточных для применения в устройствах гибкой электроники и сенсорной техники. Кроме того, в работе косвенно подтверждается правильность концепции определения оптимальной дисперсионной среды, исходя из параметра Гильдебрандта.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Московского политехнического университета в рамках гранта им. П.Л. Капицы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] L. Li, L. Han, H. Hu, R. Zhang. Mater. Adv., **4**, 726 (2023). DOI: 10.1039/D2MA00940D
[2] C.S. Buga, J.C. Viana. Adv. Mater. Technol., **6** (6), 2001016 (2021). DOI: 10.1002/admt.202001016
[3] A.K. Katiyar, A.T. Hoang, D. Xu, J. Hong, B.J. Kim, S. Ji, J.-H. Ahn. Chem. Rev., **124**, 318 (2024). DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00302
[4] Q. Song, Q. Zhao. Appl. Sci., **14**, 4279 (2024). DOI: 10.3390/app14104279
[5] A.J. Khan, M. Hanif, M.S. Javed, S. Hussain, Z. Liu. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **30**, 8568 (2019). DOI: 10.1007/s10854-019-01177-4
[6] I.V. Novikov, N.I. Raginov, D.V. Krasnikov, S.S. Zhukov, K.V. Zhivetev, A.V. Terentiev, D.A. Ilatovskii, A. Elakshar, E.M. Khabushev, A.K. Grebenko, S.A. Kuznetsov, S.D. Shandakov, B.P. Gorshunov, A.G. Nasibulin. Chem. Eng. J., **485**, 149733 (2024). DOI: 10.1016/j.cej.2024.149733
[7] Y. Chendake, H. Mhetre, S. Khatavkar, V. Mehtre, S. Namekar, V. Kaduskar, P. Chougule. *Graphene: A Promising Material for Flexible Electronic Devices. Recent Advances in Graphene Nanophotonics* (Springer Nature, 2023), p. 83–118. DOI: 10.1007/978-3-031-28942-2
[8] H. Chen, F. Zhuo, J. Zhou, Y. Liu, J. Zhang, S. Dong, X. Liu, A. Elmarakbi, H. Duan, Y. Fu. Chem. Eng. J., **464**, 142576 (2023). DOI: 10.1016/j.cej.2023.142576
[9] Q. Zhang, W. Hu, H. Sirringhaus, K. Müllen. Adv. Mater., Special Issue: Organic Semicond., **34** (22), 2108701 (2022). DOI: 10.1002/adma.202108701
[10] H. Zhang, G. Zhao, Y. Tong, Q. Tang, Y. Liu. Scientia Sinica Chim., **54**|,(4), 406 (2024). DOI: 10.1360/SSC-2024-0006
[11] K.A. Shiyanova, M.V. Gudkov, M.K. Rabchinskii, L.A. Sokura, D.Y. Stolyarova, M.V. Baidakova, D.P. Shashkin, A.D. Trofimuk, D.A. Smirnov, I.A. Komarov, V.A. Timofeeva, V.P. Melnikov. Nanomaterials, **11** (4), 915 (2021). DOI: 10.3390/nano11040915
[12] A. Rowley, Y. Stehle, L. Kilby, C. Bashant. J. Carbon Research, **9** (3), 74 (2023). DOI: 10.3390/c9030074
[13] X. Chen, Z. Qu, Z. Liu, G. Ren. ACS Omega, **7** (27), 23503 (2022). DOI: 10.1021/acsomega.2c01963
[14] M. Abdollahi, M. Doostmohammadi, A.Z. Moshfegh. Carbon, **126**, 30 (2018). DOI: 10.1016/j.carbon.2017.09.091
[15] N. Hu, J. Li, S. Zhao, L. Zhang, W. Xu, P.K. Chu. J. Mater. Sci., **49** (4), 1661 (2014). DOI: 10.1007/s10853-014-8270-0
[16] A.A. Moosa, M.S. Abed. Turk. J. Chem., **45** (3), 493 (2021). DOI: 10.3906/kim-2101-19
[17] Y.J. Kim, Y.H. Kahng, Y.-H. Hwang, S.M. Lee, S.-Y. Lee, H.-R. Lee, S.H. Lee, S.H. Nam, W.B. Kim, K. Lee. Mater. Res. Express, **3** (10), 105033 (2016). DOI: 10.1088/2053-1591/3/10/105033
[18] A. Jiříčková, O. Jankovský, Z. Sofer, D. Sedmidubský. Materials, **15** (3), 920 (2022). DOI: 10.3390/ma15030920
[19] T.F. Emiru, D.W. Ayele. Egypt. J. Basic Appl. Sci., **4** (1), 74 (2017). DOI: 10.1016/j.ejbas.2016.11.002
[20] F. Liu, C. Wang, X. Sui, M.A. Riaz, M. Xu, L. Wei, Y. Chen. Carbon Energy, **1** (2), 173 (2019). DOI: 10.1002/cey2.14.
[21] A. Loudiki, M. Matrouf, M. Azriouil, A. Farahi, S. Lahrich, M. Bakasse, M.A. El Mhammedi. Appl. Surf. Sci. Adv., **7**, 100195 (2022). DOI: 10.1016/j.apsadv.2021.100195
[22] V. Periasamy, M.M. Jaafar, K. Chandrasekaran, S. Talebi, F.L. Ng, S.M. Phang, G.G. Kumar, M. Iwamoto. Nanomaterials (Basel), **12** (5), 840 (2022). DOI: 10.3390/nano12050840
[23] A. Holm, C.J. Wrasman, K.-C. Kao, A.R. Riscoe, M. Cargnello, C.W. Frank. Langmuir, **34** (33), 9683 (2018). DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b00777

[24] O.N. Oliveira Jr., L. Caseli, K. Ariga. Chem. Rev., **122** (6), 6459 (2022). DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00754
[25] J. Kim, S. Park, M. Choi, S. Kim, J. Heo, E. Yeom, S. Kim, H. Lee, S. Kim. Diamond and Related Mater., **139**, 110327 (2023). DOI: 10.1016/j.diamond.2023.110327
[26] N. Murugesan, S. Suresh, M. Kandasamy, S. Murugesan, N. Pugazhenthiran, V. Prasanna Venkatesh, B.K. Balachandar, S.K. Kumar, M.N.M. Ansari. Physica B: Condensed Matter., **669**, 415288 (2023). DOI: 10.1016/j.physb.2023.415288
[27] K. Zhou, C. Guo, F. Gan, J.H. Xin, H. Yu. J. Colloid Interface Sci., **640**, 261 (2023). DOI: 10.1016/j.jcis.2023.02.107
[28] N.S. Struchkov, E.V. Alexandrov, A.V. Romashkin, G.O. Silakov, M.K. Rabchinskii. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, **28**, 214 (2020). DOI: 10.1080/1536383X.2019.1686623
[29] C. Wang, M.J. Park, D.H. Seo, H.K. Shon. Separation and Purification Technol., **254**, 117604 (2020). DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117604
[30] S.-Y. Kim, H.-E. Gang, G.-T. Park, H.-B. Jeon, Y.G. Jeong. Results Phys., **24**, 104107 (2021). DOI: 10.1016/j.rinp.2021.104107
[31] X. Wang, R.A. Paredes Camacho, X. Xu, Y. Wang, Y. Qiang, H. Kungl, R.-A. Eichel, Y. Zhang, L. Lu. Nano Mater. Sci., **6** (1), 24 (2024). DOI: 10.1016/j.nanoms.2023.11.002
[32] A. Silvestri, A. Criado, F. Poletti, F. Wang, P. Fanjul-Bolado, M.B. González-García, C. García-Astrain, L.M. Liz-Marzán, X. Feng, C. Zanardi, M. Prato. Adv. Functional Mater., **32** (2), 2105028 (2022). DOI: 10.1002/adfm.202105028
[33] S. Guo, J. Chen, Y. Zhang, J. Liu. Nanomaterials, **11**, 2539 (2021). DOI: 10.3390/nano11102539
[34] N. Al-Azzam, A. Alazzam. PLoS ONE, **17** (6), e0269914 (2022). DOI: 10.1371/journal.pone.0269914
[35] A. Cammarano, G. De Luca, E. Amendola. Cent. Eur. J. Chem., **11** (1), 35 (2013). DOI: 10.2478/s11532-012-0135-x
[36] S. Kim, R.A.R. Bowen, R.N. Zare. ACS Appl. Mater. Interfaces, **7**, 1925 (2015). DOI: 10.1021/am507606r
[37] J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon. Langmuir, **24**, 10560 (2008). DOI: 10.1021/la801744a
[38] M.S. Khan, A. Shakoor, G.T. Khan, S. Sultana A. Zia. J. Chem. Soc. Pak., **37** (01), 62 (2015).
[39] B.-B. Feng, Z.-H. Wang, W.-H. Suo, Yi. Wang, J.-C. Wen, Y.-F. Li, H.-L. Suo, M. Liu, L. Ma. Mater. Res. Express, **7**, 095009 (2020). DOI: 10.1088/2053-1591/abb2ca
[40] D. Konios, M.M. Stylianakis, E. Stratakis, E. Kymakis. J. Colloid Interface Sci., **430**, 108 (2014). DOI: 10.1016/j.jcis.2014.05.033
[41] D.W. Johnson, B.P. Dobson, K.S. Coleman. Current Opinion Colloid Interface Sci., **20**, 367 (2015). DOI: 10.1016/j.cocis.2015.11.004
[42] I.A. Komarov, E.N. Rubtsova, A.S. Lapashina, A.V. Golovin, I.I. Bobrinetskiy. Biomed. Eng., **51**, 377 (2018). DOI: 10.1007/s10527-018-9753-8
[43] F.D. Vasileva, A.N. Kapitonov, A.E. Tomskaya, S.A. Smagulova. J. Structural Chem., **59** (4), 823 (2018). DOI: 10.1134/s002247661804011x
[44] S. Vafaei, T. Borca-Tasciuc, M.Z. Podowski, A. Purkayastha, G. Ramanath, P.M. Ajayan. Nanotechnology, **17**, 2523 (2006). DOI: 10.1088/0957-4484/17/10/014
[45] J. Chinnam, D. Das, R. Vajjha, J. Satti. Interna. Commun. Heat Mass Transfer, **62**, 1 (2015). DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2014.12.009
[46] A.C. Sparavigna. *Graphene and Graphene Oxide* (*Raman Spectroscopy*) (ChemRxiv, 2024). DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-86stv-v2
[47] V. Scardaci, G. Compagnini. Data in Brief, **38**, 107306 (2021). DOI: 10.1016/j.dib.2021.107306
[48] R. Muzyka, S. Drewniak, T. Pustelny, M. Chrubasik, G. Gryglewicz. Materials, **11** (7), 1050 (2018). DOI: 10.3390/ma11071050
[49] L. Qian, A.R. Thiruppathi, R. Elmahdy, J. Van der Zalm, A. Chen. Sensors, **20** (5), 1252 (2020). DOI: 10.3390/s20051252.
[50] C.K. Chua, M. Pumera. Small, **11** (11), 1266 (2015). DOI: 10.1002/smll.201400154
[51] G. Sádovská, P. Honcová, J. Morávková, I. Jirka, M. Vorokhta, R. Pilař, J. Rathouský, D. Kaucký, E. Mikysková, P. Sazama. Carbon, **206**, 211 (2023). DOI: 10.1016/j.carbon.2023.02.042