

15

Чернила для 2D-печати на основе расслоенного ультразвуком графита

© Ю.М. Шульга¹, А.С. Лобач¹, С.А. Баскаков¹, Д.А. Конев¹,
Н.В. Лысков¹, Е.Н. Кабачков^{1,2,3,¶}

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

² Научный центр РАН в Черноголовке, Московская обл., Черноголовка

³ Уральский федеральный университет, Екатеринбург

[¶] E-mail: en.kabachkov@gmail.com

Поступило в Редакцию 9 июня 2016 г.

Описана методика получения чернил для 2D-печати на основе расслоенного ультразвуком графита (РУГ). Установлено, что проводимость пленки, полученной путем микрофльтрации таких чернил, составляет 26.4 S/cm. Приводятся также сведения о морфологии, составе и ИК-спектрах пленки РУГ и их сравнение с аналогичными данными для пленки из восстановленного оксида графена.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.05.44366.16190

Прямые печатные технологии являются особенно привлекательными для изготовления портативных устройств хранения и превращения энергии. Несомненной сильной стороной этих технологий является естественное вовлечение в технологический процесс наноразмерных объектов. Компания Graphene 3D Lab показала первый в мире аккумулятор на основе графена, распечатанный на 3D-принтере [1]. Очень важная деталь: распечатанные на 3D-принтере аккумуляторы могут принимать практически любую форму, нужную заказчику. При освоении печатных технологий возникают также интересные научные задачи. Об этом свидетельствуют обращения к печатным технологиям таких крупных ученых, как лауреаты нобелевской премии Гейм и Новоселов, которые вместе с соавторами установили [2], что проводимость электрода, напечатанного с использованием „графеновых“ чернил, существенно возрастает, если электрод подвергнуть механическому уплотнению. Процитированные работы указывают также на то, что печатные технологии требуют проведения поисковых работ по созданию чернил, соответствующих возникающим задачам. В данном сообщении нами впервые

представляются сведения о создании чернил на основе расслоенного ультразвуком графита (РУГ), а также результаты сравнительного исследования некоторых свойств пленок, полученных с использованием РУГ и восстановленного оксида графена (ВОГ), который используется в промышленно выпускаемых чернилах [3]. Оксид графита синтезировали модифицированным методом Хаммера [4]. Суспензию оксида графена (ОГ) получали микромеханической эксфолиацией оксида графита в ультразвуковом поле. ВОГ был синтезирован методом гидротермального восстановления водной суспензии ОГ ($T = 180^\circ\text{C}$, 6 h), в результате которого получали черный объемный осадок (гидрогель). Твердые образцы ВОГ в виде объемного порошка (аэрогель) получали с помощью лиофильной сушки гидрогеля.

Чернила на основе РУГ и ВОГ представляют собой суспензии этих материалов в органических растворителях диметилформамиде (ДМФА) и N-метилпирролидоне (N-МП) соответственно. Суспензии готовили диспергированием углеродных материалов в указанных растворителях с помощью ультразвука по специальным методикам.

Для приготовления суспензии графита был использован рафинированный при 2500°C природный чешуйчатый графит Тайгинского месторождения со средним размером чешуек $150\text{--}500\ \mu\text{m}$. Смесь графита с ДМФА облучали ультразвуком (ПСБ-4035-05, мощность 150 W, частота 35 kHz) в течение 20 h. Для удаления крупных нерасслоенных частиц графита полученную суспензию центрифугировали при 3000 g в течение 30 min. Супернатант имел темно-серый цвет, но при этом оставался оптически прозрачным. Именно эту суспензию в дальнейшем использовали в качестве основы чернил. Отметим здесь, что похожим методом суспензии графеновых листов в ДМФА получали ранее [5]. Основное отличие метода [5] от нашего заключалось в том, что в [5] использовали пиролитический графит, прокаленный в вакууме при 2000°C , и более мощный соникатор стержневого типа.

Смесь ВОГ с N-МП диспергировали в УЗ-ванне (Bandelin sonorex, мощность 80 W, частота 35 kHz) в течение 3 h при комнатной температуре. Затем суспензию обрабатывали ультразвуковым диспергатором (УЗДН-1, частота 35 kHz, мощность 500 W, диаметр торца зонда 15 mm) в циклическом режиме: включение — 15 s обработка, выключение — 5 min охлаждение до комнатной температуры в течение 2 h. Затем суспензию ВОГ подвергали центрифугированию (3000 g, 30 min) и отбирали супернатант, который в дальнейшем использовался в качестве

чернил. Обе полученные суспензии были гомогенные и в них наблюдался эффект Тиндаля, что указывает на коллоидный характер раствора.

Спектр поглощения ОГ (рис. 1, *a*) в видимой и ближней ИК-области имеет две характеристические полосы поглощения: максимум при 229 nm, соответствующий $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в ароматических связях C=C, и плечо при ~ 300 nm, которое относят к $n \rightarrow \pi^*$ -переходам связей C=O. При восстановлении ОГ наблюдается батохромный сдвиг полосы при 229 к 266 nm, исчезает полоса при ~ 300 nm и увеличивается интенсивность поглощения при длинах волн больше ~ 500 nm, что указывает на частичное восстановление сопряженной графеновой структуры. Спектр восстановленного оксида графена подобен спектру РУГ в ДМФА с тем отличием, что максимум поглощения РУГ в ДМФА наблюдается при 273 nm. Концентрацию РУГ ($0.05 \text{ ml} \cdot \text{m}^{-1}$) и ВОГ ($0.45 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) в суспензиях, использованных в качестве чернил, определили путем измерения поглощения при 660 nm при использовании для расчета литературных данных для коэффициентов экстинкции: $3600 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ для суспензии ВОГ в N-МП [6] и $2460 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ для суспензии РУГ в ДМФА [7].

Пленки из РУГ и ВОГ формировали как методом вакуумной микрофльтрации, так и распылением с помощью аэрографа. В результате микрофльтрации на фильтре (трековые мембраны, толщина $10 \mu\text{m}$, диаметр пор $0.4 \mu\text{m}$, материал полиэтилентерефталат (ПЭТ)) формировались пленки необходимой толщины, которые многократно промывались растворителями и сушились на воздухе. Пленки на фильтре были механически крепкими, гибкими, непрозрачными в видимом свете и имели темно-серый (почти черный) цвет. Полученные с помощью аэрографа пленки на бумаге также были механически прочными и однородными при небольшом времени распыления. Однако при получении толстых пленок однородность нарушалась вследствие большого времени высыхания. В дальнейшем для исследования использовали пленки на трековых мембранах. Толщины пленок, определенные из данных СЭМ, составляли 0.5 ± 0.1 и $1.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$ для РУГ и ВОГ соответственно.

ИК-спектры пленок РУГ и ВОГ на подложке ПЭТ приведены на рис. 1, *b*: кривая 1 представляет собой ИК-спектр подложки, кривая 2 — это спектр образца с пленкой РУГ. Он отличается от спектра 1 тем, что имеет меньшую интенсивность и наклонный фон. Никаких новых полос поглощения (ПП) на нем нет. Пленка на поверхности подложки

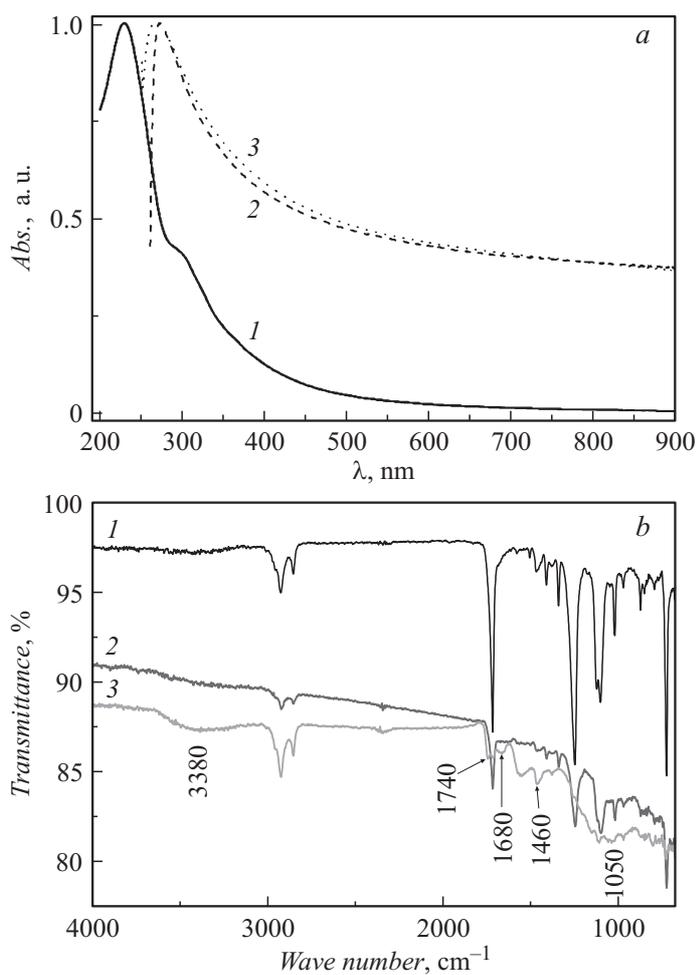


Рис. 1. *a* — оптические спектры поглощения суспензии оксида графена в воде (1), РУГ в ДМФА (2) и ВОГ в N-МП (3). Оптическая плотность приведена к максимуму поглощения. Спектрофотометр Shimadzu UV 2550. *b* — ИК-спектры подложки ПЭТ (1) и образцов с пленками РУГ (2) и ВОГ (3). ИК-фурье-спектрометр Perkin Elmer Spectrum 100.

только ослабляет сигнал от подложки. Наклонный фон свидетельствует о том, что пленка является проводящей. На спектре 3 (образец с пленкой ВОГ) можно видеть ПП, которые отсутствуют в спектре подложки. ПП при 3380 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями связей О–Н, ПП при 1740 см^{-1} — валентными колебаниями связей С=О, а ПП при 1050 см^{-1} — колебаниями связей С–О, в том числе и алкокси- и эпоксидных групп. Таким образом, в образце с пленкой ВОГ присутствуют колебания, которые характерны для оксида графена [8–11]. В то же время в спектре 2 присутствуют полосы поглощения (1680 и 1460 см^{-1}), которые указывают на присутствие молекул ДМФА [12].

В центре фотографии образца с пленкой РУГ (рис. 2, *a*) показана структура слома подложки. Отчетливо видны поперечные каналы в мембране ПЭТ. В верхней части этой фотографии видно, что пленка закрывает все поры мембраны. При большем увеличении (рис. 2, *b*) заметно, что укладка графеновых листов не является плотной. Рыхлая упаковка является следствием как границ листов разной формы, так и мелких частиц. Из рисунка также видно, что графеновые листы малого размера присутствуют в порах мембраны, а в некоторых случаях в порах находится часть изогнутого листа, что можно рассматривать как способ увеличения сцепления между подложкой и покрытием.

При осаждении суспензии ВОГ рыхлая слоистая структура пленки видна еще более отчетливо (рис. 2, *c, d*). В данном случае видна еще одна причина формирования рыхлой структуры — это складки в пределах одного листа. На рис. 3, *c* представлены обзорные спектры РФЭС исследуемых образцов. Видно, что помимо ожидаемых элементов (углерода и кислорода) в зоне анализа иногда присутствует также азот. Присутствие азота в концентрации порядка 1 at.% было зафиксировано также методом РФЭС в графите, исходном для получения основных компонент сравниваемых чернил. Из представленных спектров видно, что концентрация кислорода в образце ВОГ существенно превышает таковую в образце РУГ (см. также таблицу). На рис. 3, *a* можно видеть полученный с высоким энергетическим разрешением спектр С1s образца ВОГ и его описание тремя пиками. В соответствии с литературными данными [13–17] пик 1 может быть приписан к атомам углерода графеновых нанокристаллитов внутри листа ВОГ. Пик 2 обусловлен атомами углерода эпоксидных и гидроксильных групп. Наконец, пик 3 может быть приписан карбонильным группам.

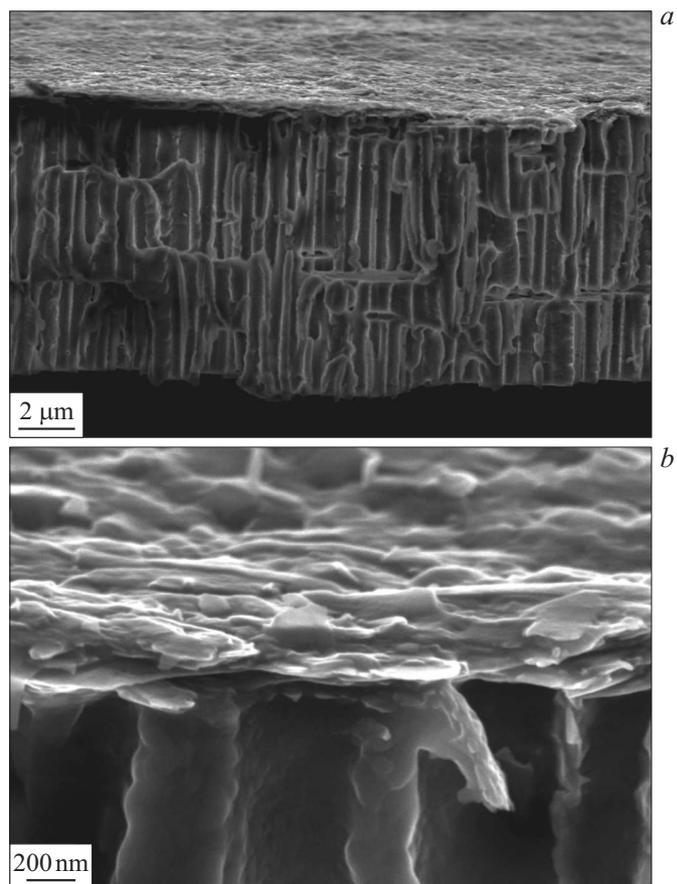


Рис. 2. Микрофотографии слома образца: с пленкой РУГ при разном увеличении (*a, b*), с пленкой ВОГ при разном увеличении (*c, d*). Сканирующий электронный микроскоп Zeiss Leo Supra 25, энергия электронов 3–4 keV, давление в камере $2 \cdot 10^{-5}$ Pa.

Отношение интенсивностей $(2I_3 + I_2)/I_1 = 1.06$ в принципе должно соответствовать отношению O/C (в атомных единицах). Однако это отношение существенно превышает отношение $[O/C]_{at}$, определенное из отношения интегральных интенсивностей линий O1s и C1s и

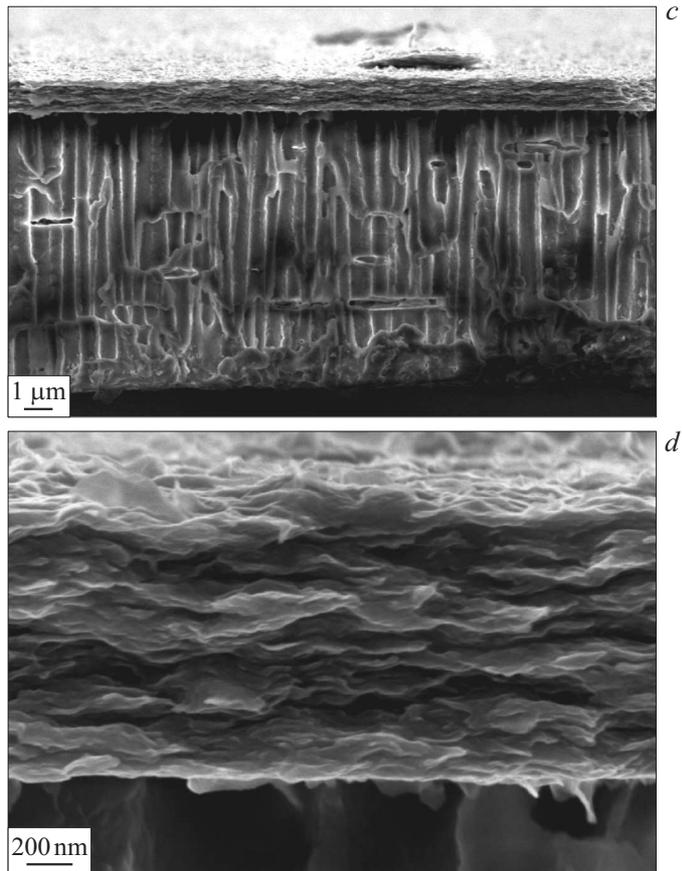


Рис. 2 (продолжение).

равное 0.16 (см. таблицу). Причину этого несоответствия видим в том, что основной пик в спектре $C1s$ является асимметричным. При его описании симметричной функцией интенсивность основной компоненты занижается, а интенсивность пика 2 при этом завышается. Происходит также сдвиг положения пика 2 в сторону меньших энергий связей. Поэтому спектр $C1s$ образца РУГ (рис. 3, *b*) приводится без декомпозиции на компоненты. Тем не менее из приведенного спектра

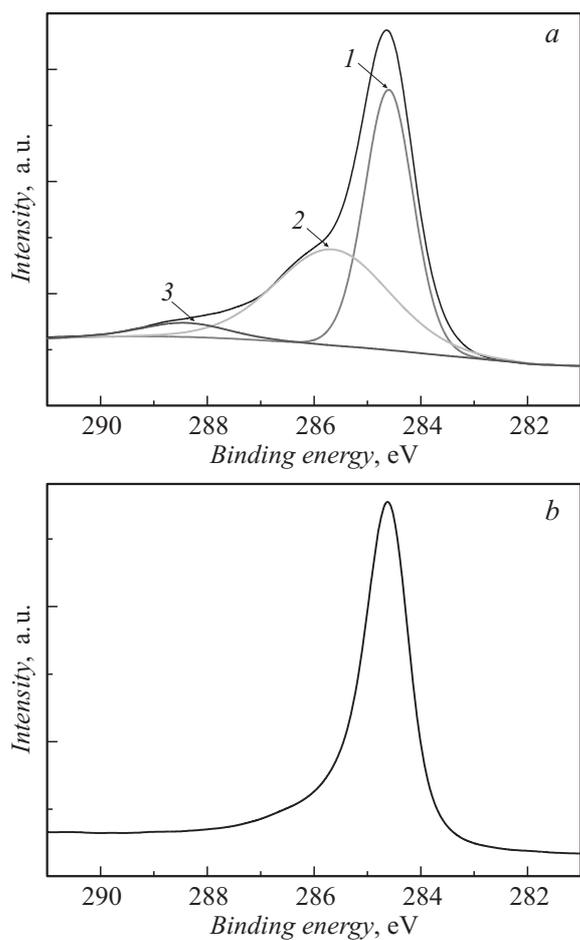


Рис. 3. Спектры C1s высокого энергетического разрешения для образцов с пленками ВОГ (а) и РУГ (b). Обзорные РФЭС (с) образцов с пленками ВОГ (1) и РУГ (2). Спектрометр Specs с магниевым анодом ($h\nu = 1253.6$ eV). При съемке спектров вакуум в камере спектрометра не превышал $3 \cdot 10^{-9}$ Торр. Зависимость проводимости от давления (одноосное сжатие) для аэрогеля ВОГ (d).

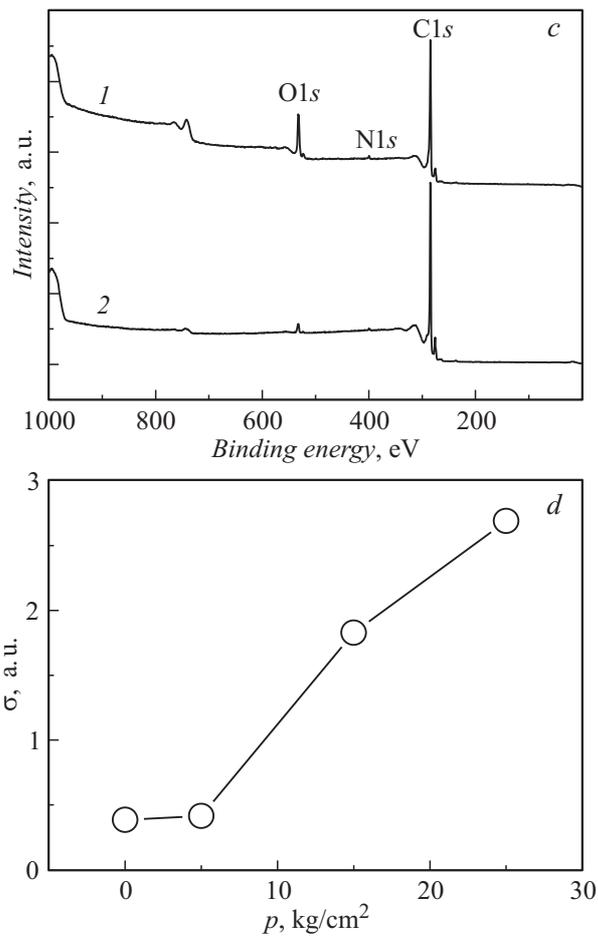


Рис. 3 (продолжение).

можно видеть, что основной пик является существенно асимметричным, что свидетельствует о том, что исследуемый образец является проводящим [18].

Прямое измерение проводимости свежеприготовленных пленок РУГ и ВОГ четырехконтактным способом дало значения 26.4 (толщина

Состав исследуемых образцов, определенный из спектров РФЭС

Образец	C, at. %	O, at. %	N, at. %
ВОГ	84.7	14.4	1.0
РУГ	96.8	2.7	0.5

пленки $0.5 \pm 0.1 \mu\text{m}$) и 0.54 (толщина пленки $1.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$) S/cm соответственно. Отметим, что проводимость ВОГ изучалась ранее [19–22]. При хранении ВОГ на воздухе происходит его окисление, что сопровождается падением проводимости [21]. Поэтому работа со свежеприготовленными образцами имеет принципиальное значение, так как известно, что хранившийся на воздухе ВОГ восстанавливается прогревом на воздухе [21] и, возможно, при облучении фотонами с энергией более 2.4 eV, как оксид графита [22].

Отметим, что проводимости покрытий были измерены без всякой дополнительной обработки. Дело в том, что сушка при низкой температуре суспензий (чернил) из ВОГ приводит к образованию довольно рыхлых структур, как это следует из приведенных выше, а также опубликованных ранее микроскопических исследований [23]. Проводимость образцов, образующуюся при низкотемпературной сушке суспензии (чернил) из ВОГ, действительно можно существенно улучшить, если их механически уплотнить (рис. 3, d). Диапазон используемых давлений достаточно низкий (такие давления влиять на проводимость собственно материала не могут), поэтому наблюдаемая зависимость — это эффект морфологии. Полученная зависимость тем не менее означает, что образующийся при низкотемпературной сушке углеродный каркас является достаточно устойчивым — необходимо приложить давление около 7 kg/cm^2 , чтобы началось его уплотнение.

Таким образом, проведенные исследования впервые показали, что суспензии на основе РУГ могут быть использованы в качестве чернил для нанесения проводящих элементов в печатных устройствах. Образующиеся при этом покрытия (пленки) после сушки при нормальных условиях обладают более высокой проводимостью по сравнению с аналогичными, полученными с использованием ВОГ. Это связано с меньшим содержанием функциональных кислородсодержащих групп на поверхности наноллистов РУГ по сравнению с восстановленным оксидом графена. При этом механическое уплотнение приводит к увеличению

проводимости покрытий на основе ВОГ при давлении более 10 atm. В дальнейшем нами планируется изучить природу мелких частиц, образующихся при микроволновом расслоении графита, разработать методику их удаления из суспензии. Планируем также отработать методику замены растворителей в суспензиях на более летучие для быстрого высыхания печатных структур при нормальных условиях.

Авторы выражают благодарность РНФ (проект 15-13-00166) за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] <http://goo.gl/jb3qxL>
- [2] Huang X., Leng T., Zhang X. et al. // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. P. 203105.
- [3] www.bluestonegt.com
- [4] Hummers W.S., Offeman R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
- [5] Singh M.K., Titus E., Goncalves G. et al. // Nanoscale. 2010. V. 2. P. 700.
- [6] Khan U., O'Neill A., Lotya M. et al. // Small. 2010. V. 6. P. 864.
- [7] Quintana M., Grzelczak M., Spyrou K. et al. // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 12159.
- [8] Si Y., Samulski E.T. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 1679.
- [9] Jeong H.-K., Lee Y.P., Jin M.H. et al. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 470. P. 255.
- [10] Cote L.J., Cruz-Silva R., Huang J. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 11027.
- [11] Fu M., Jiao Q., Zhao Y., Li H. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 735.
- [12] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C68122&Mask=80>
- [13] Szabo T., Berkesi O., Forgo P. et al. // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 2740.
- [14] Lomeda J.R., Doyle C.D., Kosynkin D.V., Hwang W.F. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 16201.
- [15] Xu C., Wang X., Zhu J. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 19841.
- [16] Park S., Lee K.S., Bozoklu G. et al. // ACS Nano. 2008. V. 2. P. 572.
- [17] Paredes J.I., Villar-Rodil S., Solis-Fernandez P. et al. // Langmuir. 2009. V. 25. P. 5957.
- [18] Doniach S., Sunjic M. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1970. V. 3. P. 285.
- [19] Zhu Y., Murali S., Stoller M.D. et al. // Carbon. 2010. V. 48. P. 2118.
- [20] Zhu Y., Murali S., Stoller M.D. et al. // Science. 2011. V. 332. P. 1537.
- [21] Shulga Y.M., Baskakov S.A., Knerelman E.I. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 587.
- [22] Smirnov V.A., Denisov N.N., Shulga Y.M. Graphene Oxide Films: Photochemistry and Electroconductivity. New York: Nova Scientific Publisher, 2014. P. 93–162.
- [23] Shulga Y.M., Baskakov S.A., Volkovich Y.M. et al. // J. Power Sources. 2015. V. 279. P. 722.