

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Направление подготовки/профиль 02.00.04 Физическая химия
Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий

Научный доклад об основных результатах подготовленной
научно-квалификационной работы

Тема научного доклада
Изучение физико-химических свойств пленок на основе функционализированного графена и металлических наночастиц при воздействии лазерного излучения
УДК 539.216.2-022.532:661.666.2:535.37

Аспирант

Группа	ФИО	Подпись	Дата
A7-18	Липовка Анна Анатольевна		21.05.21

Руководитель профиля подготовки

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор отделения химической инженерии	Колпакова Нина Александровна	д.х.н., профессор		21.05.21

Руководитель отделения

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Директор ИШХБМТ	Трусова Марина Евгеньевна	д.х.н., профессор		21.05.21

Научный руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШХБМТ	Рауль Давид Родригес Контрерас	PhD, профессор		21.05.21

Аннотация

Пользовательская и промышленная электроника развиваются очень быстро, и для удовлетворения современных запросов требуется использование новых материалов. В частности, устройства должны быть легкими, гибкими, и иметь возможность настройки электрических и поверхностных свойств. В связи с этим, распространение получили графеноподобные материалы, металлические наночастицы, и их комбинации с различными полимерами, в том числе для создания композитов. Использование этих трех компонент позволяет варьировать свойства в широком диапазоне.

В данной работе показан способ функционализации графена диазониевыми солями. Несмотря на то, что технически такая функционализация уже была показана ранее, в работе продемонстрирован метод одновременного отщепления графена и присоединения арильных групп в процессе электрохимического синтеза. Такой способ позволяет получать порошок, способный образовывать стабильные суспензии в воде и других растворителях, что, в свою очередь, позволяет формировать гидрофильные пленки на произвольных поверхностях, в том числе, полимерных. В тексте работы показано, что лазерная обработка таких пленок приводит к радикальному изменению их свойств. Локальное действие лазера позволяет удалять арильные группы, что делает материал электрическим проводником, при восстановлении его графеноподобной структуры. В случае облучения таких пленок на поверхности полиэтилентерефталата (ПЭТ), температуры, создаваемой лазером, достаточно, чтобы расплавить полимер. При этом происходит вплавление функционализированного графена, удаление арильных групп и выделение газов. Так происходит формирование высокопроводящего композита на основе функционализированного графена и ПЭТ. В работе подробно изучен механизм формирования такого композита, показано какие именно газовые компоненты выделяются в процессе, изучен элементный состав, свойства смачивания. Процесс лазерной обработки

заснят с помощью высокоскоростной съемки для более детального понимания процессов взаимодействия излучения с веществом. В дополнение к экспериментальной работе проведен теоретический расчет достигаемой температуры методом конечных элементов. Полученный композит был применен для создания сенсоров изгиба, прототипа антенны, химического, и электрохимического сенсора.

Было показано, что подход одноэтапного лазерного сплавления может быть расширен для интеграции металлических наночастиц в структуру ПЭТ. Что интересно, при этом формируется лазерно-индуцированный графен, который вносит значительный вклад в проводимость такого композита, а сама пленка на основе металлических наночастиц алюминия служит фототермическим преобразователем. Более того, при воздействии лазерного излучения формируется фаза карбида алюминия.

Результаты, полученные в данной работе представляют практический интерес в создании сенсоров широкого круга назначения, а также полезны для дальнейших исследований в сфере создания энергонакопителей и применения в фотокатализе.

Список литературы

1. Kalambate P.K. et al. Electrochemical (bio) sensors go green // Biosens. Bioelectron. 2020. Vol. 163. P. 112270.
2. Abdolhosseinzadeh S. et al. Turning Trash into Treasure: Additive Free MXene Sediment Inks for Screen-Printed Micro-Supercapacitors // Adv. Mater. 2020. Vol. 32, № 17. P. e2000716.
3. Liu Y. et al. Eco-friendly Strategies for the Material and Fabrication of Wearable Sensors // International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology. 2020.
4. Chen X. et al. Electrochemical CO₂-to-ethylene conversion on polyamine-incorporated Cu electrodes // Nature Catalysis. 2021. Vol. 4, № 1. P. 20–27.
5. Quer G. et al. Wearable sensor data and self-reported symptoms for COVID-19 detection // Nat. Med. 2021. Vol. 27, № 1. P. 73–77.
6. You R. et al. Laser Fabrication of Graphene-Based Flexible Electronics // Adv. Mater. 2020. Vol. 32, № 15. P. e1901981.
7. Lin J. et al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers // Nat. Commun. 2014. Vol. 5. P. 5714.
8. Bhattacharya G. et al. Recycled Red Mud–decorated porous 3D graphene for high-energy flexible micro-supercapacitor // Adv. Sustain. Syst. Wiley, 2020. Vol. 4, № 4. P. 1900133.
9. Kaidarova A. et al. Wearable multifunctional printed graphene sensors // npj flex. electron. Springer Science and Business Media LLC, 2019. Vol. 3, № 1.
10. Liu Y.-K., Lee M.-T. Laser direct synthesis and patterning of silver nano/microstructures on a polymer substrate // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. Vol. 6, № 16. P. 14576–14582.
11. Randviir E.P., Brownson D.A.C., Banks C.E. A decade of graphene research: production, applications and outlook // Materials Today. 2014. Vol. 17, № 9. P. 426–432.

12. Si Y., Samulski E.T. Synthesis of Water Soluble Graphene // Nano Letters. 2008. Vol. 8, № 6. P. 1679–1682.
13. Kuila T. et al. Chemical functionalization of graphene and its applications // Prog. Mater Sci. Elsevier BV, 2012. Vol. 57, № 7. P. 1061–1105.
14. Liu M. et al. Diazonium functionalization of graphene nanosheets and impact response of aniline modified graphene/bismaleimide nanocomposites // Materials & Design. 2014. Vol. 53. P. 466–474.
15. Ejigu A., Kinloch I.A., Dryfe R.A.W. Single Stage Simultaneous Electrochemical Exfoliation and Functionalization of Graphene // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. Vol. 9, № 1. P. 710–721.
16. Oliveira A.D. de, de Oliveira A.D., Beatrice C.A.G. Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller // Nanocomposites - Recent Evolutions. 2019.
17. Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. Production, properties and potential of graphene // Carbon N. Y. Elsevier BV, 2010. Vol. 48, № 8. P. 2127–2150.
18. Deokar G. et al. Towards high quality CVD graphene growth and transfer // Carbon N. Y. Elsevier BV, 2015. Vol. 89. P. 82–92.
19. Pérez E.M., Martín N. π - π interactions in carbon nanostructures // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44, № 18. P. 6425–6433.
20. Brisebois P.P., Sijaj M. Harvesting graphene oxide – years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation // J. Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices. Royal Society of Chemistry (RSC), 2020. Vol. 8, № 5. P. 1517–1547.
21. Mangadlao J.D. et al. On the antibacterial mechanism of graphene oxide (GO) Langmuir-Blodgett films // Chem. Commun. . 2015. Vol. 51, № 14. P. 2886–2889.
22. Stankovich S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // Carbon N. Y. 2007. Vol. 45, № 7. P. 1558–1565.
23. Khan M. et al. Green Approach for the Effective Reduction of Graphene Oxide Using *Salvadora persica* L. Root (Miswak) Extract // Nanoscale Res. Lett.

2015. Vol. 10, № 1. P. 987.
24. Pulsed laser irradiation for environment friendly reduction of graphene oxide suspensions // *Appl. Surf. Sci. North-Holland*, 2014. Vol. 301. P. 183–188.
 25. Pei S., Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide // *Carbon N. Y.* 2012. Vol. 50, № 9. P. 3210–3228.
 26. Zhang Y. et al. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction // *Nano Today*. 2010. Vol. 5, № 1. P. 15–20.
 27. Wan Z. et al. Laser-Reduced Graphene: Synthesis, Properties, and Applications // *Advanced Materials Technologies*. 2018. Vol. 3, № 4. P. 1700315.
 28. Petridis C. et al. Post-fabrication, in situ laser reduction of graphene oxide devices // *Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics*, 2013. Vol. 102, № 9. P. 093115.
 29. Fatt Teoh H. et al. Direct laser-enabled graphene oxide–Reduced graphene oxide layered structures with micropatterning // *J. Appl. Phys. American Institute of Physics*, 2012. Vol. 112, № 6. P. 064309.
 30. Ghasemi F. et al. REMOVAL ENHANCEMENT OF BASIC BLUE 41 BY RGO–TiO₂ NANOCOMPOSITE SYNTHESIZED USING PULSED LASER // *Surf. Rev. Lett. World Scientific Publishing Co.*, 2017. Vol. 25, № 01. P. 1850041.
 31. Li Y. et al. Hierarchical piece-wise linear projections for efficient intra-prediction coding // *2017 IEEE Visual Communications and Image Processing (VCIP)*. 2017.
 32. Guan Y.C. et al. Fabrication of Laser-reduced Graphene Oxide in Liquid Nitrogen Environment // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. P. 28913.
 33. Zhong Y.L., Swager T.M. Enhanced electrochemical expansion of graphite for in situ electrochemical functionalization // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 43. P. 17896–17899.
 34. Yu P. et al. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2015. Vol. 20, № 5-6. P. 329–338.
 35. Yu P. et al. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional

- graphene // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2015. Vol. 20, № 5-6. P. 329–338.
36. Su C.-Y. et al. High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5, № 3. P. 2332–2339.
37. Parvez K. et al. Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics // *ACS Nano*. 2013. Vol. 7, № 4. P. 3598–3606.
38. Paulus G.L.C., Wang Q.H., Strano M.S. Covalent electron transfer chemistry of graphene with diazonium salts // *Acc. Chem. Res.* 2013. Vol. 46, № 1. P. 160–170.
39. Greenwood J. et al. Covalent modification of graphene and graphite using diazonium chemistry: tunable grafting and nanomanipulation // *ACS Nano*. 2015. Vol. 9, № 5. P. 5520–5535.
40. Ossnon B.D., Bélanger D. Functionalization of graphene sheets by the diazonium chemistry during electrochemical exfoliation of graphite // *Carbon* N. Y. 2017. Vol. 111. P. 83–93.
41. Qiu Z. et al. Electrochemical Grafting of Graphene Nano Platelets with Aryl Diazonium Salts // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8, № 42. P. 28291–28298.
42. Guselnikova O.A. et al. The convenient preparation of stable aryl-coated zerovalent iron nanoparticles // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015. Vol. 6. P. 1192–1198.
43. Kalachyova Y. et al. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Near-IR Photoactive Functionalized Gold Multibranched Nanoparticles // *ChemistryOpen*. 2017. Vol. 6, № 2. P. 254–260.
44. Di Martino A. et al. Organic-inorganic hybrid nanoparticles controlled delivery system for anticancer drugs // *Int. J. Pharm.* 2017. Vol. 526, № 1-2. P. 380–390.
45. Guselnikova O. et al. Large-Scale, Ultrasensitive, Highly Reproducible and Reusable Smart SERS Platform Based on PNIPAm-Grafted Gold Grating // *ChemNanoMat*. 2017. Vol. 3, № 2. P. 135–144.
46. Guselnikova O. et al. Pretreatment-free selective and reproducible SERS-based

- detection of heavy metal ions on DTPA functionalized plasmonic platform // *Sens. Actuators B Chem.* 2017. Vol. 253. P. 830–838.
47. Zhong Y.L., Swager T.M. Enhanced electrochemical expansion of graphite for in situ electrochemical functionalization // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 43. P. 17896–17899.
48. Liu M. et al. Diazonium functionalization of graphene nanosheets and impact response of aniline modified graphene/bismaleimide nanocomposites // *Materials & Design.* 2014. Vol. 53. P. 466–474.
49. Ejigu A., Kinloch I.A., Dryfe R.A.W. Single Stage Simultaneous Electrochemical Exfoliation and Functionalization of Graphene // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9, № 1. P. 710–721.
50. Verma D. et al. Mechanical-Thermal-Electrical and Morphological Properties of Graphene Reinforced Polymer Composites: A Review // *Trans. Indian Inst. Met.* 2014. Vol. 67, № 6. P. 803–816.
51. Zhang T. et al. Bottom-up fabrication of graphene-based conductive polymer carpets for optoelectronics // *Journal of Materials Chemistry C.* 2018. Vol. 6, № 18. P. 4919–4927.
52. Noël A. et al. Tunable architecture for flexible and highly conductive graphene–polymer composites // *Composites Science and Technology.* 2014. Vol. 95. P. 82–88.
53. Ponnamma D. et al. Graphene and graphitic derivative filled polymer composites as potential sensors // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17, № 6. P. 3954–3981.
54. Nayak L. et al. A review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics // *Journal of Materials Chemistry C.* 2019. Vol. 7, № 29. P. 8771–8795.
55. Zhang M. et al. Recent advances in the synthesis and applications of graphene–polymer nanocomposites // *Polymer Chemistry.* 2015. Vol. 6, № 34. P. 6107–6124.
56. Noël A. et al. Tunable architecture for flexible and highly conductive graphene–polymer composites // *Composites Science and Technology.* 2014.

Vol. 95. P. 82–88.

57. Xu Z., Gao C. In situ Polymerization Approach to Graphene-Reinforced Nylon-6 Composites // *Macromolecules*. 2010. Vol. 43, № 16. P. 6716–6723.
58. Yuan B. et al. Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties // *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 237. P. 411–420.
59. Englert J.M. et al. Covalent bulk functionalization of graphene // *Nat. Chem.* 2011. Vol. 3, № 4. P. 279–286.
60. Arul R. et al. The mechanism of direct laser writing of graphene features into graphene oxide films involves photoreduction and thermally assisted structural rearrangement // *Carbon*. 2016. Vol. 99. P. 423–431.
61. Cheng J. et al. Influences of diantimony trioxide on laser-marking properties of thermoplastic polyurethane // *Polymer Degradation and Stability*. 2018. Vol. 154. P. 149–156.
62. Zhong W. et al. Laser-Marking Mechanism of Thermoplastic Polyurethane/Bi₂O₃ Composites // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7, № 43. P. 24142–24149.
63. Zhang C. et al. Facile Fabrication of High-Contrast and Light-Colored Marking on Dark Thermoplastic Polyurethane Materials // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4, № 24. P. 20787–20796.
64. Zelenska K.S. et al. Thermal mechanisms of laser marking in transparent polymers with light-absorbing microparticles // *Optics & Laser Technology*. 2016. Vol. 76. P. 96–100.
65. Zhang C. et al. Facile Fabrication of High-Contrast and Light-Colored Marking on Dark Thermoplastic Polyurethane Materials // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4, № 24. P. 20787–20796.
66. Chang P. et al. Laser Polymer Tattooing: A Versatile Method for Permanent Marking on Polymer Surfaces // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2019. Vol. 304, № 12. P. 1900402.
67. Wen L. et al. Local Controllable Laser Patterning of Polymers Induced by

- Graphene Material // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8, № 41. P. 28077–28085.
68. Ye R., James D.K., Tour J.M. Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation // Adv. Mater. 2019. Vol. 31, № 1. P. e1803621.
69. Stable and durable laser-induced graphene patterns embedded in polymer substrates // Carbon N. Y. Pergamon, 2020. Vol. 163. P. 85–94.
70. Dallinger A. et al. Stretchable and Skin-Conformable Conductors Based on Polyurethane/Laser-Induced Graphene // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. Vol. 12, № 17. P. 19855–19865.
71. Rahimi R. et al. Highly stretchable and sensitive unidirectional strain sensor via laser carbonization // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Vol. 7, № 8. P. 4463–4470.
72. Serra P., Piqué A. Laser-Induced Forward Transfer: Fundamentals and Applications // Advanced Materials Technologies. 2019. Vol. 4, № 1. P. 1800099.
73. Rodriguez R.D. et al. Beyond graphene oxide: laser engineering functionalized graphene for flexible electronics // Materials Horizons. 2020. Vol. 7, № 4. P. 1030–1041.
74. Chung S., Cho K., Lee T. Recent Progress in Inkjet-Printed Thin-Film Transistors // Adv. Sci. 2019. Vol. 6, № 6. P. 1801445.
75. Lin J. et al. Digital manufacturing of functional materials for wearable electronics // J. Mater. Chem. 2020. Vol. 8, № 31. P. 10587–10603.
76. Kim K.K. et al. Transparent wearable three-dimensional touch by self-generated multiscale structure // Nat. Commun. 2019. Vol. 10, № 1. P. 2582.
77. Zhang H. et al. Ultraviolet photodetector on flexible polymer substrate based on nano zinc oxide and laser-induced selective metallization // Compos. Sci. Technol. 2020. Vol. 190. P. 108045.
78. Zheng H., Lim G.C. Laser-effected darkening in TPEs with TiO₂ additives // Opt. Lasers Eng. 2004. Vol. 41, № 5. P. 791–800.
79. Zhang C. et al. Facile Fabrication of High-Contrast and Light-Colored Marking

- on Dark Thermoplastic Polyurethane Materials // ACS Omega. 2019. Vol. 4, № 24. P. 20787–20796.
80. Feng J. et al. New Strategy to Achieve Laser Direct Writing of Polymers: Fabrication of the Color-Changing Microcapsule with a Core-Shell Structure // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. Vol. 11, № 44. P. 41688–41700.
81. Li L., Shiyanov D.V., Gubarev F.A. Spatial–temporal radiation distribution in a CuBr vapor brightness amplifier in a real laser monitor scheme // Appl. Phys. B. Springer Science and Business Media LLC, 2020. Vol. 126, № 10.
82. Kostiuk D. et al. Reliable determination of the few-layer graphene oxide thickness using Raman spectroscopy // Journal of Raman Spectroscopy. 2016. Vol. 47, № 4. P. 391–394.
83. Rodriguez R.D. et al. High-power laser-patterning graphene oxide: A new approach to making arbitrarily-shaped self-aligned electrodes // Carbon N. Y. Elsevier BV, 2019. Vol. 151. P. 148–155.
84. Murastov G. et al. Flexible and water-stable graphene-based electrodes for long-term use in bioelectronics // Biosens. Bioelectron. 2020. Vol. 166. P. 112426.
85. Prakash V. et al. Flexible plasmonic graphene oxide/heterostructures for dual-channel detection // Analyst. 2019. Vol. 144, № 10. P. 3297–3306.
86. Punckt C. et al. The effect of degree of reduction on the electrical properties of functionalized graphene sheets // Applied Physics Letters. 2013. Vol. 102, № 2. P. 023114.
87. Cui P. et al. One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures // Chem. Commun. . 2011. Vol. 47, № 45. P. 12370–12372.
88. Najafi F., Rajabi M. Thermal gravity analysis for the study of stability of graphene oxide–glycine nanocomposites // Int. Nano Lett. Springer Science and Business Media LLC, 2015. Vol. 5, № 4. P. 187–190.
89. Jasmee S. et al. Hydrophobicity performance of polyethylene terephthalate (PET) and thermoplastic polyurethane (TPU) with thermal effect // Mater. Res. Express. IOP Publishing, 2018. Vol. 5, № 9. P. 096304.
90. Romero F.J. et al. Design, fabrication and characterization of capacitive

- humidity sensors based on emerging flexible technologies // *Sens. Actuators B Chem.* 2019. Vol. 287. P. 459–467.
91. Kuhnel D.T., Rossiter J.M., Faul C.F.J. Laser-Scribed Graphene Oxide Electrodes for Soft Electroactive Devices // *Advanced Materials Technologies.* 2019. Vol. 4, № 2. P. 1800232.
92. Romero F.J. et al. Laser-Fabricated Reduced Graphene Oxide Memristors // *Nanomaterials (Basel).* 2019. Vol. 9, № 6.
93. Strong V. et al. Patterning and electronic tuning of laser scribed graphene for flexible all-carbon devices // *ACS Nano.* 2012. Vol. 6, № 2. P. 1395–1403.
94. Simultaneous nanopatterning and reduction of graphene oxide by femtosecond laser pulses // *Appl. Surf. Sci. North-Holland,* 2018. Vol. 445. P. 197–203.
95. Mukherjee R. et al. Photothermally reduced graphene as high-power anodes for lithium-ion batteries // *ACS Nano.* 2012. Vol. 6, № 9. P. 7867–7878.
96. Farazila Y. YAG laser spot welding of PET and metallic materials // *J. Laser Micro/Nanoeng. Japan Laser Processing Society,* 2011. Vol. 6, № 1. P. 69–74.