

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Липовка Анна Анатольевна

**Изучение физико-химических свойств пленок на основе
функционализированного графена и металлических
наночастиц при воздействии лазерного излучения**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.4 – Физическая химия

Томск – 2024

Работа выполнена в Исследовательской школе химических и биомедицинских технологий (ИШХБМТ) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель:

Рауль Давид Родригес Контрерас

PhD, профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Официальные оппоненты:

Маньшина Алина Анвяровна

доктор химических наук, профессор кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения, зам. директора института химии по науке, Санкт-Петербургский государственный университет

Антонова Ирина Вениаминовна

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится 19 декабря 2024 г. в 14.30 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.30 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, ауд. 211.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.30
кандидат технических наук, доцент ИШПР ТПУ

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized initials and a surname.

Киргина М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Наноматериалы и многофазные материалы на их основе имеют почти неограниченные возможности применения в медицине, защите окружающей среды, катализе, электронике (в том числе гибкой), и других областях, критически влияющих на улучшение качества жизни людей. Однако для использования на практике необходимо не только понимать свойства наноматериалов, но и научиться управлять этими свойствами, настраивать для конкретных применений. В данной работе предлагается использовать в качестве такого инструмента лазерное излучение. В частности, лазерное излучение разных диапазонов длин волн и мощностей позволяет осуществлять окисление, восстановление, изменение морфологии, химического состава и физико-химических свойств поверхностей *двумерных углеродных материалов (во главе с графеном), металлических наночастиц, тонких пленок на их основе, полимеров, и т.д.* Преимуществом внешнего воздействия с помощью лазерного излучения в отличие от термического и химического является модификация материала в области, ограниченной размером лазерного пятна. Точечное воздействие позволяет напрямую, без использования масок и технически сложных литографических подходов, создавать электрические контуры и миниатюрные сенсоры различной формы. Более того, при использовании полимеров в качестве подложки, лазерная обработка позволяет изготавливать нанокомпозиты, которые в свою очередь могут использоваться в гибких и носимых устройствах бытового, метрологического, и медицинского назначения. Так, лазерно-индуцированная обработка наноматериалов — актуальный для изучения процесс как с точки зрения получения фундаментальных знаний (*взаимодействие излучения с веществом, процессы, происходящие при формировании нанокомпозитов*), так и с точки зрения практического применения (*разработка методов изготовления сенсоров с заданными свойствами*).

Степень разработанности темы исследования. На данный момент в гибкой электронике самым распространенным и демонстративным примером использования лазерного облучения является прямое облучение полиимида высокоэнергетическими лазерами. Такой подход приводит к радикальному изменению состава, морфологии, площади поверхности и электрических свойств полимера. Полученный в результате материал представляет собой лазерно-индуцированный графен (LIG), который применяется в суперконденсаторах и гибких сенсорах. Полученный таким способом LIG хрупок и, соответственно, для продления срока службы необходимо его инкапсулировать.

Изготовление композиционных материалов в случае, когда наноматериал является наполнителем для полимерной матрицы, позволяет существенно снизить проблемы с механической устойчивостью. В таком случае целесообразно использовать графен в качестве наполнителя, так как его свойства привлекательны для каждой из приоритетных сфер технологического развития. В литературе показано, что лазерное излучение может быть использовано для изготовления таких композитов. Однако лазерно-индуцированное формирование поверхностного композитного слоя графен/полимер и металл/графен/полимер ранее в литературе не рассматривалось.

Целью диссертационной работы является разработка метода получения графен/полимерных и металл/графен/полимерных композитов при прямом лазерном облучении пленок наноматериалов на поверхности полимера; исследование процессов, происходящих при формировании таких композитов, и управление их электрической проводимостью, состоянием поверхности и химическим составом.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Разработать метод одновременной электрохимической эксфолиации и функционализации графена солями диазония: 4-карбоксибензолдiazоний тозилат (ADT-COOH) или 4-аминобензолдiazоний тозилат (ADT-NH₂);
2. Установить способ, параметры, и условия лазерного облучения пленки графена, функционализированного солями диазония (Mod-G) на

поверхности полиэтилентерефталата (ПЭТ), при которых происходят фазовые превращения и формирование композита в верхнем слое полимера (LMod-G/ПЭТ);

3. Установить процессы, происходящие при формировании композита LMod-G/ПЭТ с помощью комбинации физико-химических методов анализа и моделирования;

4. Изучить возможность использования нанокompозита LMod-G/ПЭТ для изготовления резистивных и электрохимических датчиков;

5. Разработать метод лазерного сплавления металлических наночастиц в матрицу полиэтилентерефталата для создания композита металл/графен/ПЭТ (LIMPC/ПЭТ);

6. Изучить процессы, происходящие при формировании LIMPC/ПЭТ.

Научная новизна. В работе продемонстрировано одноэтапное электрохимическое отщепление графена и функционализация солями диазония, с последующим нанесением дисперсии Mod-G на поверхность ПЭТ для формирования пленок. Использование солей ADT-COOH и ADT-NH₂ для данного процесса показано впервые. Также в данной работе впервые проводилось облучение пленок Mod-G лазером с длиной волны 438 нм как для изменения электрических свойств пленки (получение Laser-induced modified graphene, LMod-G), так и для создания композитов с полимером в поверхностном слое ПЭТ (LMod-G/ПЭТ). Варьируя среднюю мощность лазера, была достигнута разная степень конверсии Mod-G в LMod-G, что позволило изменять химический состав и электрическую проводимость композитов на 6 порядков (поверхностное сопротивление в диапазоне от МОм/квадрат до Ом/квадрат). Описан механизм формирования композита LMod-G/ПЭТ, изменение состава и соотношения С/О в процессе облучения, и исследованы его физико-химические свойства. В дальнейшем подход лазерного сплавления наноматериалов был расширен для использования металлических наночастиц. Так, были впервые получены и исследованы металл/графен/полимерные композиты (Laser-induced metal/polymer composites, LIMPC), изготовленные при сплавлении наночастиц алюминия в

матрицу ПЭТ. Оба типа композитов (LMod-G/ПЭТ, LIMPc/ПЭТ) продемонстрировали высокую и настраиваемую электрическую проводимость, устойчивость к ультразвуку и другим внешним воздействиям без существенной деградации электрических свойств.

Практическая значимость работы. Предложенный метод одновременного электрохимического отщепления и функционализации графена солями диазония является простым и тиражируемым, не требующим сложного оборудования и использования токсичных реагентов. Mod-G может быть массово применен в качестве альтернативы оксиду графена (GO), синтез которого является более сложным и менее экологичным процессом. Полученные композиты LMod-G/ПЭТ и LIMPc/ПЭТ уже показали пригодность в прототипах сенсора изгиба, температурного сенсора, химического и электрохимического сенсора. Так, композит LMod-G/ПЭТ может служить единой платформой для целей гибкой компактной электроники и применяться в создании широкой линейки сенсоров. Впервые продемонстрированные композиты металл/графен/ПЭТ (LIMPc/ПЭТ) также показали свою устойчивость и эффективность в разработке резистивных сенсоров. В работе сочетается сразу несколько актуальных направлений — использование недорогих и доступных материалов (полимеры типа ПЭТ, углеродные наноматериалы), экологичные способы синтеза и обработки (лазерное излучение, электрохимическое отщепление графена), и применение полученных материалов в изготовлении сенсоров (резистивных, электрохимических). Для задач гибкой, легкой, носимой и недорогой электроники и сенсорики подложки из полимеров являются оптимальным вариантом. При этом лазерная обработка приводит к изменению электрических, оптических свойств, химического состава и морфологии лишь поверхностного слоя подложки, не влияя на изначальные свойства остального объема полимера и уменьшая расход наноматериала по сравнению с классическими методами изготовления композитов.

Методология и методы диссертационного исследования. В основе создания композитов LMod-G/ПЭТ и LIMPc/ПЭТ лежит метод лазерного

вплавления наноматериалов из пленок, нанесенных на поверхность ПЭТ до облучения. Темные пленки модифицированного графена служат фототермическим преобразователем, поглощающим лазерное излучение, что необходимо для усиления взаимодействия лазерного излучения с прозрачным полимером. Для формирования электропроводящих композитов использовались следующие методы: электрохимическое отщепление графена в присутствии серной кислоты и диазониевых солей; нанесение водных и этанольных дисперсий Mod-G или наночастиц металлов на поверхность ПЭТ капельным методом; облучение пленок лазером с длиной волны 438 нм.

Для исследования свойств порошков, пленок, и лазерно-индуцированных композитов были использованы следующие *методы исследования*: оптическая микроскопия, растровая электронная микроскопия (РЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС), инфракрасная спектроскопия (ИКС), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), атомно-силовая микроскопия (АСМ), прямые измерения электрических свойств с помощью мультиметра, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгенофазовый анализ (РФА), определение смачиваемости методом контактного угла, масс спектроскопия (МС) с термогравиметрическим анализом (ТГ), высокоскоростная видеосъемка, измерение поверхностного сопротивления бесконтактным методом вихревых токов, численное моделирование методом конечных элементов, метод диффузионных дисков для изучения антибактериальных свойств поверхности. Для исследования механической устойчивости использовалось истирание абразивом, воздействие ультразвука, и ударная нагрузка.

Положения, выносимые на защиту:

1. Одновременное отщепление и функционализация графена солями диазония (4-аминобензолдиазоний тозилат (ADT-NH_2) и 4-карбоксибензолдиазоний тозилат (ADT-COOH)) в процессе электролиза в двухэлектродной ячейке;
2. Способ удаления арильных групп, присоединенных к поверхности графена, функционализированного диазониевыми солями (Mod-G) при воздействии

лазерного излучения с формированием электропроводящей пористой поверхности;

3. Способ получения нового композита LMod-G/ПЭТ при прямом облучении лазером пленки Mod-G на поверхности полиэтилентерефталата (ПЭТ) и влияние параметров облучения на физико-химические свойства данного композита (смачиваемость, поверхностное сопротивление, морфология поверхности);

4. Влияние средней мощности лазерного излучения на изменение электрической проводимости LMod-G (поверхностное сопротивление от МОм/квадрат до Ом/квадрат). Способ изготовления химических и электрохимических сенсоров при варьировании средней мощности;

5. Способ лазерно-индуцированного формирования композита Al/графен/ПЭТ, устойчивого к воздействию ультразвука, истиранию, и ударной нагрузке.

Достоверность результатов. Полученные экспериментальные данные согласованы между собой, воспроизводимы, и дополняют представленные в литературе сведения, полученные другими независимыми научными группами. Разработанные материалы исследованы с помощью взаимодополняющих современных методов физико-химического анализа. Все результаты опубликованы в журналах первого квартиля, в том числе в соавторстве с коллегами из других университетов, что подтверждает высокую значимость результатов, их адекватность и достоверность.

Апробация работы. Метод лазерной обработки углеродных наноматериалов был представлен в виде 5 устных и 1 стендового доклада на шести всероссийских и международных конференциях:

1. VIII международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике», г. Томск, 30 сентября – 05 октября 2019 г;

2. VI международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в современной науке и технике», г. Томск, 27–29 ноября 2017 г;

3. Всероссийская научная конференции студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-24, г. Томск, 31 марта – 7 апреля 2018 г;

4. XX международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 20–23 мая 2019 г.,

5. Международный форум по стратегическим технологиям «IFOST 2019», г. Томск, 14–17 октября 2019 г.;

6. 8-ая международная конференция «Graphene-2018», г. Дрезден, 26–29 июня 2018 г.

Синтез и лазерная обработка графена, функционализированного диазониевыми солями была представлена в виде 2 устных докладов и 1 стендового доклада на двух международных конференциях:

1. XXI международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, 21–24 сентября 2020 г. (2 доклада);

2. 9-ая международная конференция «Graphene-2019», г. Рим, 25–28 июня 2019 г.

Работы автора по лазерной обработке наноматериалов опубликованы в 12 статьях, индексируемых в Scopus/WoS. По теме диссертации опубликовано 3 статьи Q1. Все три работы представлены на обложках соответствующих журналов.

Личный вклад автора. Экспериментальные работы выполнены непосредственно автором, кроме отдельных, с упоминанием операторов в разделах “Методы и подходы исследования”. Автором проведена обработка и анализ экспериментальных данных, описание результатов, написание научных статей, и подготовка части графических материалов для публикаций.

Соответствие паспорту специальности 1.4.4 — физическая химия.
Диссертационная работа соответствует п.5 «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на

них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях», п.4. “Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия”, п.8. «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц», и п.9. “Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции” паспорта специальности 1.4.4 — физическая химия.

Структура и объем работы. Текст диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка. Работа описана на 118 страницах, содержит 43 иллюстрации, 2 таблицы. В работе процитированы 115 литературных источников.

Данная работа содержит в себе несколько направлений и методов, для каждого из которого есть множественно важных литературных предпосылок и разные методы анализа. Для лучшей структуризации материала, а также понимания мотивации и результатов, полученных на отдельных этапах, *каждая глава диссертации посвящена одному или двум защищаемым положениям.* В структуру каждой главы входит обзор литературы по конкретному вопросу, методы и подходы исследования, непосредственно экспериментальные результаты, их обсуждение и анализ, и заключение.

В конце работы собрано общее заключение и библиографический список.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена общая характеристика работы, сформулирована ее актуальность, цели и задачи, методы исследования, кратко обсуждено состояние исследований по теме, аргументированы новизна и практическая ценность, личный вклад соискателя.

Первая глава полностью посвящена электрохимическому отщеплению и функционализации графена солями диазония — от обзора литературы до практической реализации и обсуждения полученных результатов и закономерностей. Аналитический обзор современного состояния проблемы

показал, что для работы с пленками наноматериалов, и в том числе для изготовления композитов, использование графена в чистом виде может быть затруднено, так как он плохо диспергируется в воде и других растворителях, кроме некоторых токсичных, или имеющих высокую температуру кипения. Этот фактор в свою очередь ограничивает замешивание графена в полимер или формирование пленок и покрытий на поверхностях полимеров, стекол, металлов. Функционализация графена, которая заключается в присоединении химических групп или молекул к поверхности графена с целью изменения его свойств — эффективный метод для получения графеновых дисперсий в воде и других растворителях. В частности, наиболее эффективной является ковалентная функционализация свободными радикалами. В данной работе в качестве их источника выступают арилдiazониевые соли. При нагреве diaзониевых солей образуются очень реакционноспособные свободные радикалы, которые ковалентно связываются с sp^2 структурой графена.

Далее в главе описано как экспериментально проводилась функционализация в данном исследовании, какие для этого использовались реагенты, и как в этом случае происходило исследование поверхности Mod-G.

После успешной практической реализации функционализации солями ADT-COOH была описана схема процесса (Рисунок 1). Полученный порошок был диспергирован в воде.

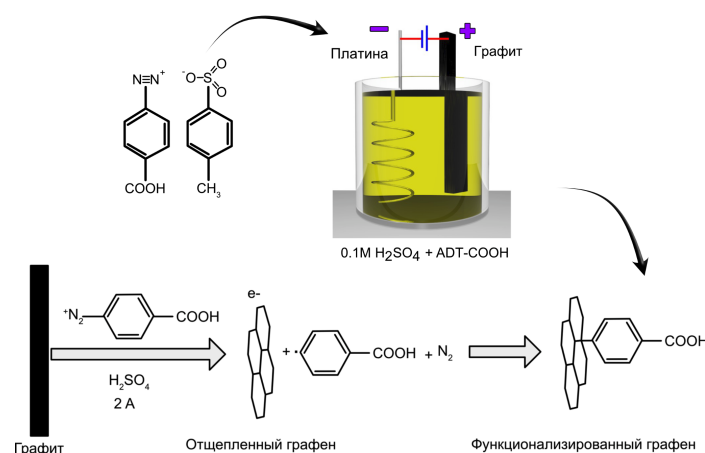


Рисунок 1 — Процесс электрохимического отщепления графена и его функционализации солями ADT-COOH.

С помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) было показано, что толщина одной чешуйки составляет $1,1 \pm 0,1$ нм, что сравнимо со значениями толщины самого близкого аналога — чешуйки GO (около 1 нм, при этом толщина одной чешуйки самого графена составляет 0,4 нм). Mod-G формирует на плоской поверхности области с несколькими слоями и агломератами, и обладает очень слабой электрической проводимостью, что наряду с увеличением толщины по сравнению с чистым графеном свидетельствует о функционализации диазониевыми солями.

Вторая глава посвящена облучению пленок Mod-G лазером с длиной волны в видимом диапазоне. После функционализации у графена изменяется морфология поверхности, дефектность, смачиваемость, и электрические свойства. Модифицированный графен практически не проводит электрический ток. Для контроля проводимости, согласно литературным данным, проводят дополнительную обработку с помощью внешнего воздействия, изменяя состояния гибридизации части атомов углерода обратно на sp^2 . Такой подход позволяет получить графен или графеноподобный материал, а также открывает новые преимущества — неполная конверсия sp^3 - sp^2 позволяет контролировать электрическую проводимость. На практике это наиболее часто реализуют с помощью химического или термического воздействия, или же с помощью лазерного излучения как в данной диссертации. Однако воздействие лазерного излучения на графен, функционализированный солями диазония, исследовано не было.

В главе описаны экспериментальные детали исследования и используемые методы исследования физико-химических свойств, а также описаны детали проведения сравнительных экспериментов с ближайшей по свойствам системой — GO.

Было показано, что фундаментально процессы отличаются от случая облучения GO (Рисунок 2). В случае Mod-G при лазерной обработке происходит не восстановление, а окисление графена. При функционализации происходит ковалентное связывание атомов углерода с арильными группами, и уменьшение

степени окисления углерода. При лазерной обработке и восстановлении sp^2 структуры, наоборот, происходит увеличение степени окисления углерода. Это фундаментальное отличие, впервые показанное в этой работе для диазониевой химии.

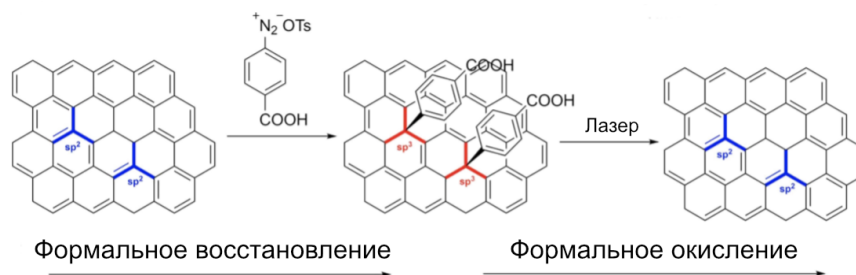


Рисунок 2 — Процесс функционализации солями с последующим облучением лазером, и восстановлением структуры графена.

Между тем, как и в случае лазерного облучения GO, у Mod-G происходит изменение электрических свойств. С помощью методов АСМ на образце лазерно-облученного Mod-G (LMod-G) наблюдается достаточно равномерная электрическая проводимость со значениями тока до 20 нА при подаче напряжения в ограниченном диапазоне от -1 В до $+1$ В. На одном из участков пленки была снята ВАХ, которая демонстрирует линейный характер. Электрическая проводимость LMod-G составила $275,8 \cdot 10^{-9}$ См. С помощью ИКС было показано, что появление электрической проводимости связано непосредственно с удалением арильных групп и восстановлением sp^2 гибридизации (Рисунок 3). После лазерного облучения происходит удаление пиков, вызванных колебаниями ОН групп, что подтверждает гипотезу о том, что лазерное воздействие приводит к удалению арильных групп. Более того, изменение соотношения интенсивностей колебательных мод $C=C/C=O$ (1700 см^{-1}) может быть связано с уменьшением концентрации $C=O$ за счет удаления 4-карбоксифенильных групп после лазерного облучения.

Оценка дефектов и кристалличности показана в главе с использованием методов спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и рентгенофазового анализа (РФА).

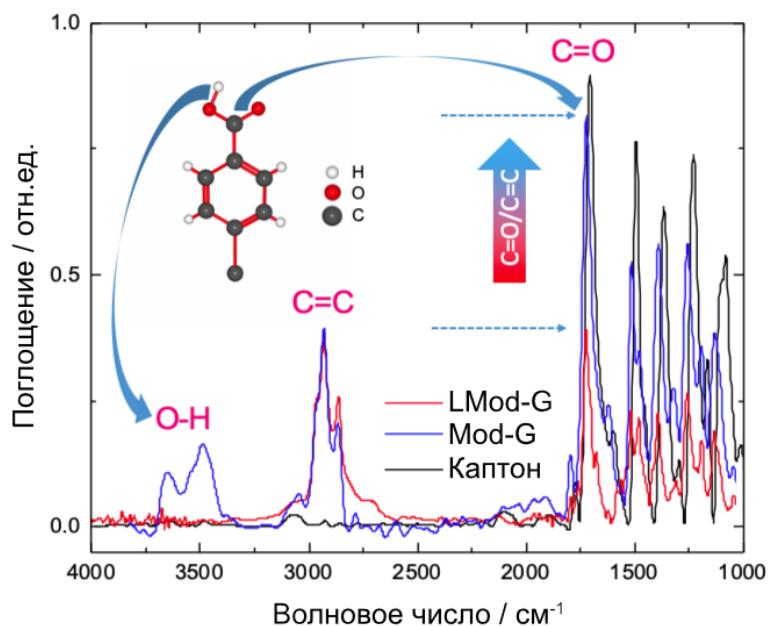


Рисунок 3 — ИК спектр чистого полиимида, а также Mod-G и LMod-G на его поверхности.

В процессе облучения происходит изменение соотношения C/O. Экспериментально данное утверждение подкрепляется данными РФЭС (Рисунок 4). В данном случае в качестве подложки использовался ПЭТ.

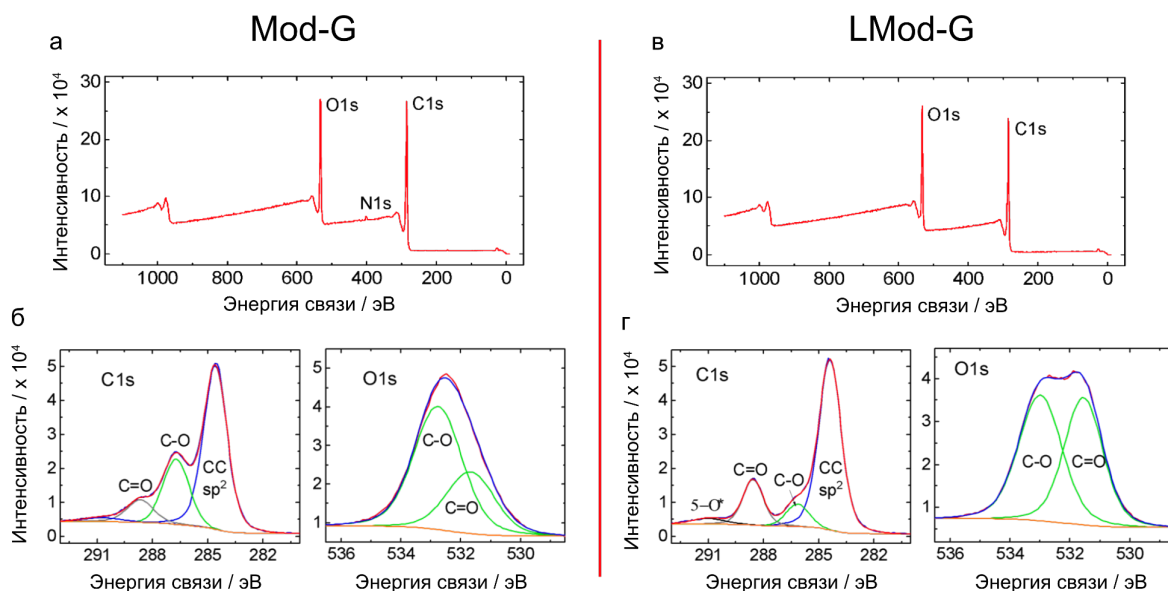


Рисунок 4 — Спектры РФЭС. а) Обзорный спектр пленки Mod-G; б) Спектры высокого разрешения областей C1s и O1s для Mod-G; в) Обзорный спектр LMod-G; г) Спектры высокого разрешения областей C1s и O1s для LMod-G.

После лазерного облучения атомное соотношение C/O снижается с 3,3 до 2,8. Спектры высокого разрешения области C1s описываются 4 компонентами, соответствующими связям C=C/C–C/C–H; C–O; O–C=O и π - π^* (284,6 эВ; 286,7 эВ; 288,7 эВ; 290,7 эВ). Область O1s описывается двумя пиками C=O и C–O (531,7 и 532,8 эВ). Воздействие лазера приводит к снижению содержания C–O, при этом увеличивается содержание O–C=O. Полностью изменение содержания кислорода в такой постановке эксперимента оказалось проблематично за счет влияния самой подложки из ПЭТ (спектр O1s после облучения имеет характерную форму для ПЭТа). Однако соотношение O1s (C–O)/(O1s (C=O)) снизилось с 2,1 до 1,1 — близкого значения для ПЭТ, что позволяет заключить, что при лазерном воздействии происходит удаление 4-карбоксифениленовых групп, изначально присутствующих в Mod-G.

В главе 2 для разных методов анализа использовались разные подложки, в зависимости от специфики эксперимента. По факту, использование каждой из них имеет практическую ценность. Однако полимерные подложки являются наилучшими кандидатами для разработки гибкой электроники. Поэтому в следующих главах лазерное облучение проводилось именно на полимерных подложках.

Третья глава посвящена формированию лазерно-индуцированного композита LMod-G/ПЭТ. Согласно литературным данным, как правило изготовление композитов графен/полимер имеет дело с модификацией всего объема матрицы, в то время как зачастую, в том числе для изготовления сенсоров, имеет значение лишь то какими свойствами обладает поверхность. Лазерное облучение уже применялось для изготовления композитов между графеноподобными материалами с несколькими типами полимеров, включая полиэтилентерефталат (ПЭТ), полибутилентерефталат, поликарбонат и полистирол, но изменение электрических свойств оценивалось в ограниченном числе работ, при использовании LIG или GO.

В главе описаны условия экспериментального получения электропроводящих композитов LMod-G/ПЭТ, методы исследования физико-

химических свойств таких композитов, и условия тестирования датчиков, изготовленных на их основе.

В главе показан способ формирования композитов LMod-G/ПЭТ. Экспериментально показано, что использование различных средних мощностей лазера существенно влияет на результат облучения — морфологию и свойства композита. Некоторые результаты обобщены на Рисунке 5.

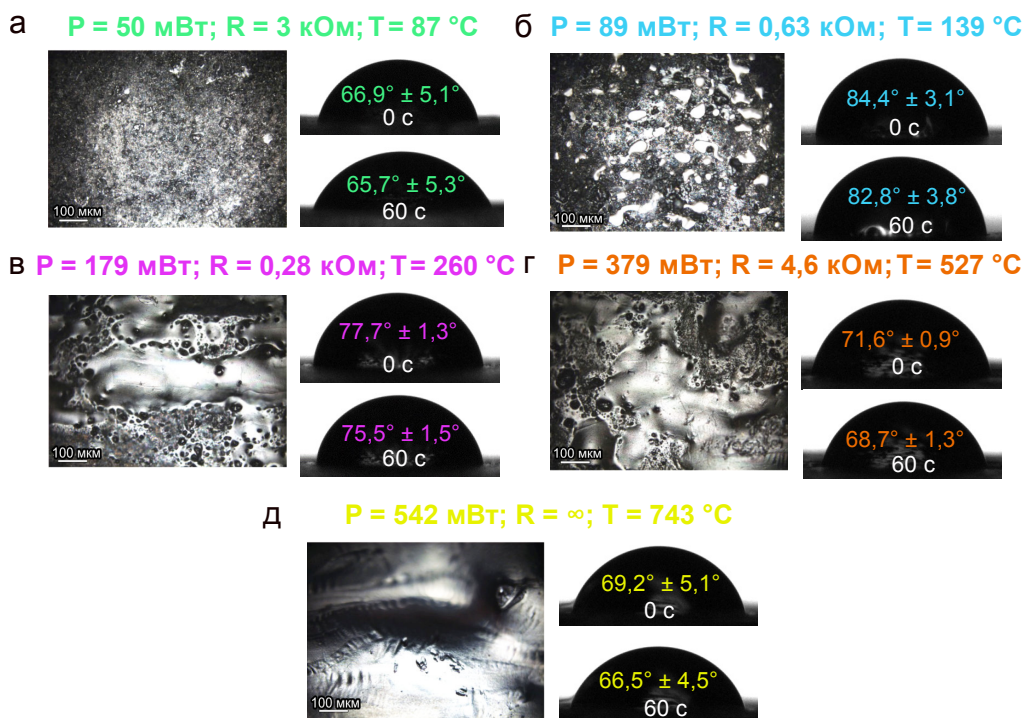


Рисунок 5 — Оптические изображения поверхности LMod-G/ПЭТ, значения величины контактного угла, температура после 1 с облучения и электрическое сопротивление для образцов, облученных с мощностями а) 50 мВт; б) 89 мВт; в) 179 мВт; г) 379 мВт; д) 542 мВт.

При облучении пленки Mod-G на поверхности полимера лазером с разными мощностями происходит несколько различающихся процессов, которые приводят к разному состоянию поверхности. В главе 3 по каждой используемой мощности сделаны выводы о происходящих процессах.

Чтобы оценить изменения, вызванные воздействием лазера в режиме реального времени и изучить более подробно изменения, которые произошли в самые первые секунды воздействия и позже, было записано видео с

высокоскоростным временным разрешением (500 кадров в секунду) процесса лазерного облучения в одной точке с разными значениями мощности.

Mod-G в процессе лазерной обработки на поверхности ПЭТ не только меняет электрические свойства за счет удаления арильных групп, как показано для стеклянных подложек, но и образует композит LMod-G/ПЭТ толщиной 10–30 мкм. Толщина была оценена с помощью изображений поперечного сечения в РЭМ и оптической микроскопии (Рисунок 6), а изменения поверхности оценены с помощью РФЭС.

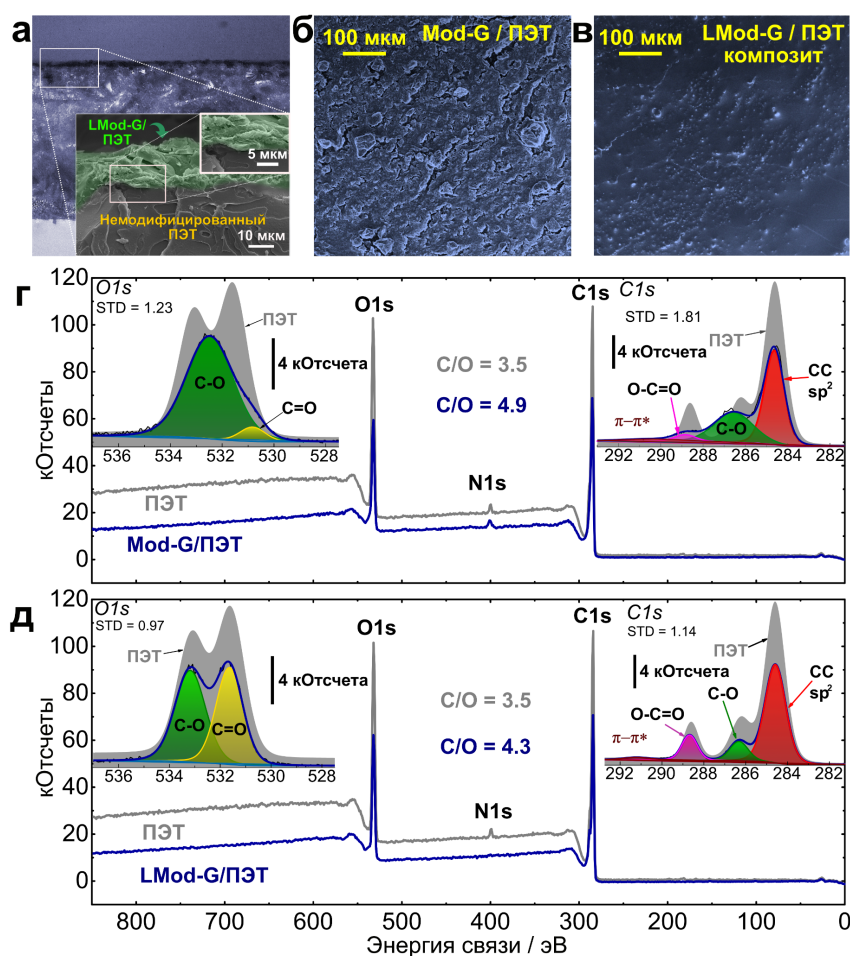


Рисунок 6 — а) Оптическое и СЭМ изображения композита LMod-G/ПЭТ; б) РЭМ изображение необлученного образца; в) РЭМ изображение поверхности композита; г) РФЭС, снятый на пленке Mod-G на поверхности ПЭТ: обзорный спектр, C1s и O1s области; д) РФЭС, снятый на композите LMod-G/ПЭТ: обзорный спектр, C1s и O1s области.

В главе приведено сравнение результатов при использовании разных солей (ADT-COOH и ADT-NH₂), а также сравнение с электрохимически отщепленным графеном без функционализации диазониевыми солями.

Было показано существенное изменение электрических свойств LMod-G/ПЭТ после облучения. Полученное поверхностное сопротивление для необлученной пленки составило $18,45 \pm 2,40$ МОм/квадрат, что указывает на эффективную функционализацию диазонием. Лазерная обработка с мощностью 179 мВт приводит к образованию высокопроводящего композита с поверхностным сопротивлением до 30,03 Ом/квадрат. Дальнейшее увеличение мощности лазера приводит к увеличению поверхностного сопротивления до 83 Ом/квадрат. Самые высокие значения мощности лазера могут привести к полной потере проводимости, как было описано ранее.

Устойчивость к ультразвуковой очистке, развитая поверхность, а также настраиваемая и контролируемая электрическая проводимость позволили рассмотреть применение композитов LMod-G/ПЭТ в создании сенсоров разного назначения: изгиба, электрохимического сенсора, температурного сенсора, сенсоров газа.

Глава 4 посвящена формированию лазерно-индуцированных композитов металл/графен/полимер. В литературном обзоре собраны немногочисленные текущие подходы к формированию похожих композитов и результаты, которых удалось достичь именно при лазерной обработке.

В главе описан метод формирования металл/полимерных композитов с одновременным образованием графена в процессе лазерного облучения (LIMPs/ПЭТ), описаны экспериментальные детали исследования, а также используемые методы исследования свойств полученного материала. В данном случае в качестве металлических наночастиц были выбраны частицы алюминия (Al НЧ).

В обсуждении результатов описано, что пленка на основе Al НЧ, сформированная на поверхности ПЭТ окисляется на воздухе, в связи с чем изначально является почти непроводящей (сопротивление в МОм), и легко

смывается с поверхности. При лазерной обработке, как и в случае Mod-G, контролировалась средняя мощность облучения, и происходила интеграция в ПЭТ. Процессы, происходящие при образовании композита LIMPc/ПЭТ отличаются от процессов при обработке Mod-G. Существенным отличием является то, что под действием высоких температур и давления формируется фаза карбида алюминия (моды 492, 719, 861 см^{-1} в спектры КРС, а также результаты РФА). Для образования Al_4C_3 требуются температуры около 750 °С, что достижимо при воздействии лазера видимого диапазона, как было показано с помощью численного моделирования. Помимо этого, при облучении, за счет того, что ПЭТ выступает в качестве прекурсора, формируется графен (что также было доказано с помощью КРС и РФА). Полученный гибридный материал обладает высокой устойчивостью к механическим воздействиям (ультразвук, истирание абразивом, ударная нагрузка). Значения электрического сопротивления после тестов изменились незначительно для применения в сенсорах (количественные значения приведены в главе), при этом материал выглядит даже менее дефектным, за счет “упрочнения” при ударном воздействии.

Так, с помощью комплекса физико-химических методов анализа было показано следующее: после лазерного облучения поверхность становится пористой, образуется композит толщиной 20–50 мкм, Al НЧ вплавляются в полимер и содержатся в основном в форме оксида алюминия, формируется фаза карбида алюминия, происходит графитизация и образование высококачественного графена при использовании самого ПЭТ в качестве прекурсора. Наличие оксидной оболочки было также показано с помощью ПЭМ и ЭДС. Композит является высоко электропроводящим и устойчивым к воздействию ультразвука. Высокую проводимость невозможно отнести к наличию алюминия (так как он в оксидной форме, а карбид алюминия — полупроводник с шириной запрещенной зоны в диапазоне 1,3–2,4 эВ). Следовательно, за высокую проводимость преимущественно отвечает именно графен. Объединяя полученные результаты, была предложена схема получения композита LIMPc/ПЭТ (Рисунок 7).

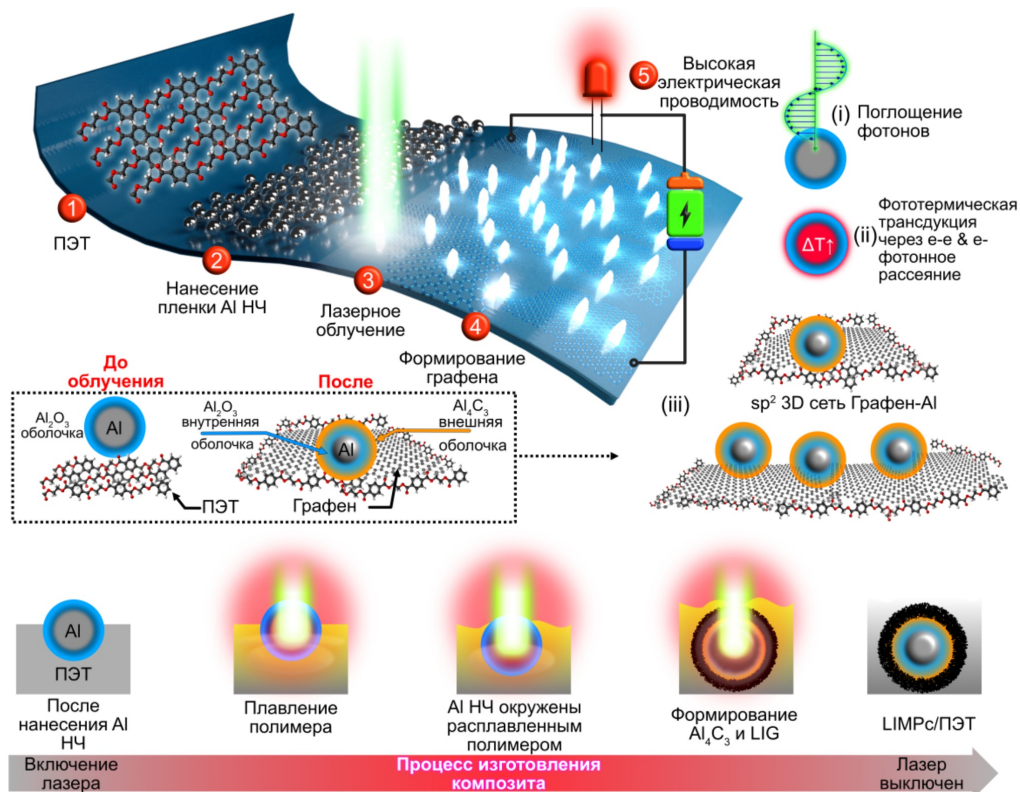


Рисунок 7 — Схематическое изображение процесса формирования композита LIMPs/ПЭТ, включая этапы, и физические изменения, происходящие при воздействии лазерного излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа посвящена использованию лазерного облучения в качестве инструмента для направленного изменения свойств наноматериалов и формирования композитов с полимером. В качестве наноматериалов были использованы: графен, функционализированный солями диазония и алюминиевые наночастицы, а в качестве полимера — широко распространенный листовой ПЭТ. Облучение с длиной волны в видимом диапазоне и мс длительностью импульса позволило внести изменения в морфологию, химический состав и радикально изменить электрические свойства системы, задействуя разные механизмы в случае графена и металлических наночастиц.

Была показана функционализация графена солями ADT-COOH и ADT-NH₂ в процессе электрохимического синтеза, полученные монослои были

исследованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа, удалось показать, как именно происходит формирование Mod-G.

В отличие от большинства опубликованных работ, где функционализация являлась непосредственно целью работы, в данном случае фундаментальный интерес представляло именно контролируемое удаление функциональных групп. Было показано, что это не только возможно осуществить при лазерной обработке, но и что сам процесс фундаментально отличается от процессов, происходящих с GO, который является наиболее близкой системой. В частности, при облучении происходит окисление, а не восстановление графена.

Полученный Mod-G далее был использован для формирования композитов LMod-G/ПЭТ в тонком слое полимера. Было доказано непосредственно формирование композита, описаны его свойства и показано применение для разработки резистивных и электрохимических датчиков.

Наконец, в данной работе впервые показано формирование электропроводящего и механически устойчивого композита LIMPs/ПЭТ. Продемонстрировано, что процессы, происходящие при его изготовлении при равных экспериментальных условиях, отличаются от процессов при формировании LMod-G/ПЭТ. Важно, что в данном случае также формируется графен, при использовании самого ПЭТ в качестве прекурсора углерода. Именно он отвечает за высокую электрическую проводимость, которая сохраняется даже при таких внешних воздействиях как ультразвук, истирание абразивом, и ударная нагрузка.

Все исследования, проведенные в рамках диссертации, согласуются между собой и дополняют друг друга, создавая прочную базу для дальнейших разработок в области лазерно-индуцированного формирования композитов с различными материалами. В частности, результаты работы могут использоваться для разработки электропроводящего текстиля и носимых электронных устройств.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в зарубежных журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science:

1. **Lipovka, A.** Photoinduced flexible graphene/polymer nanocomposites: Design, formation mechanism, and properties engineering / **A. Lipovka**, I. Petrov, M. Fatkullin, G. Murastov, A. Ivanov, N. E. Villa, S. Shchadenko, A. Averkiev, A. Chernova, F. Gubarev, M. Saqib, W. Sheng, J.-J. Chen, O. Kanoun, I. Amin, R. D. Rodriguez, E. Sheremet // *Carbon*. — 2022. — Vol. 194. — P. 154.
2. Rodriguez, R. D. Ultra-robust flexible electronics by laser-driven polymer-nanomaterials integration / R. D. Rodriguez, S. Shchadenko, G. Murastov, **A. Lipovka**, M. Fatkullin, I. Petrov, T.-H. Tran, A. Khalelov, M. Saqib, N. E. Villa, V. Bogoslovskiy, Y. Wang, C.-G. Hu, A. Zinovyev, W. Sheng, J.-J. Chen, I. Amin, E. Sheremet // *Advanced functional materials*. — 2021. — P. 2008818.
3. Rodriguez, R. D. Beyond graphene oxide: laser engineering functionalized graphene for flexible electronics / R. D. Rodriguez, A. Khalelov, P. S. Postnikov, **A. Lipovka**, E. Dorozhko, I. Amin, G. V. Murastov, J.-J. Chen, W. Sheng, M. E. Trusova, M. M. Chehimi, E. Sheremet // *Materials horizons*. — 2020. — Vol. 7. — № 4. — P. 1030.