

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
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**

1.4.4 — Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
PhD, профессор ИШХБМТ ТПУ
Рауль Давид Родригес Контрерас

Томск — 2024

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Электрохимическое отщепление и функционализация графена солями диазония.....	15
1.1. Литературный обзор.....	15
1.1.1. Графен и причины его функционализации.....	15
1.1.2. Ковалентная функционализация свободными радикалами. Реакции с диазониевыми солями.....	18
1.1.3. Электрохимическое отщепление и функционализация графена. Возможности диазониевой химии.....	20
1.2. Экспериментальная часть. Методы и подходы исследования. Электрохимическое отщепление и функционализация графена.	25
1.2.1. Исходные реагенты.....	25
1.2.2. Функционализация графена и формирование дисперсий Mod-G.....	25
1.2.4. Изучение поверхности и свойств Mod-G.....	26
1.3. Результаты и обсуждение. Структура Mod-G.....	27
1.4. Заключение. Положение выносимое на защиту.....	33
Глава 2. Лазерное облучение пленок Mod-G.....	34
2.1. Литературный обзор.....	34
2.1.1. Направленное изменение свойств функционализированного графена. Необходимость и методы.....	34
2.1.2. Лазерное излучение как метод изменения физико-химических свойств функционализированного графена. Физические основы, преимущества и перспективы.....	36
2.2. Экспериментальная часть. Лазерная обработка пленок Mod-G.....	37
2.2.2. Формирование пленок Mod-G на различных поверхностях.....	37
2.2.3. Лазерное облучение пленок модифицированного графена.....	38
2.2.4. Изучение свойств Mod-G и LMod-G и их сравнение с GO и восстановленным GO.....	38
2.3. Результаты и их обсуждение. Лазерное облучение Mod-G.....	40

2.4. Заключение. Положение выносимое на защиту	47
Глава 3. Формирование лазерно-индуцированных композитов LMod-G/ПЭТ	49
3.1. Литературный обзор. Формирование графен/полимерных композитов	49
3.1.1. Графен/полимерные композиты и методы их изготовления	49
3.1.2. Электрические свойства графен/полимерных композитов	51
3.1.3. Лазерная обработка для получения графен/полимерных композитов ...	52
3.2. Экспериментальная часть. Лазерно-индуцированное формирование композита LMod-G/ПЭТ, и исследование его физико-химических свойств	56
3.2.1. Формирование пленок Mod-G на поверхности ПЭТ	56
3.2.2. Лазерное облучение пленок Mod-G	57
3.2.3. Изучение свойств LMod-G/ПЭТ	60
3.2.4. Тестирование LMod-G/ПЭТ в качестве сенсоров	62
3.3. Результаты и их обсуждение. Изготовление композита LModG/ПЭТ, его свойства	64
3.3.1. Процессы, происходящие при формировании композита	64
3.3.2. Лазерное облучение электрохимически отщепленного графена без функционализации солями, а также с функционализацией ADT-COOH и ADT- NH ₂	72
3.3.3. Исследование механизма удаления арильных групп с помощью лазерного излучения	73
3.3.4. Электрическая проводимость композитов LMod-G/ПЭТ	75
3.3.5 Изучение сенсорного отклика	77
3.4. Заключение. Положения, выносимые на защиту	84
Глава 4. Формирование лазерно-индуцированных композитов металл/графен/полимер	86
4.1. Литературный обзор	86
4.1.1. Необходимость и методы формирования металл/полимерных композитов	86

4.1.2. Лазерное облучение как метод получения композитов металл/полимер и металл/графен/полимер: Физические основы текущих решений	86
4.2. Экспериментальная часть. Формирование LIMPc/ПЭТ	88
4.2.1. Исходные реагенты и получение дисперсий	88
4.2.2. Формирование пленок алюминиевых наночастиц на поверхности полимера	88
4.2.3. Лазерное облучение пленки с формированием композита	89
4.2.4. Изучение свойств пленок до облучения, и изготовленных с помощью лазерного излучения композитов	89
4.3. Механизм формирования композита LIMPc, его структура и свойства	91
4.4. Заключение. Положение, выносимое на защиту	102
Заключение	103
Список сокращений, принятых в рукописи	105
Список литературы	106

Введение

Актуальность темы исследования. Индустрия наносистем напрямую влияет на развитие современной промышленности и входит в Приоритетные направления развития науки, технологий и техники в Российской Федерации. Современные наноматериалы и многофазные материалы на их основе играют определяющую роль в важнейших сферах: медицина, качество продуктов питания и косметических средств, аграрные технологии и защита окружающей среды, современная индустрия и электроника. Последняя область применения развивается особенно быстро. Для значительного прогресса здесь требуется разработка электропроводящих нанокомпозитов, устойчивых к внешним воздействиям. Такие материалы могут применяться в гибкой и носимой электронике, сверхчувствительных сенсорах (в том числе работающих в экстремальных средах), нанороботах, и биосовместимых электродах.

Дизайн наносистем с *заданными физико-химическими свойствами* является актуальной задачей для реализации упомянутых приложений. Более того, возможность *направленного управления свойствами таких материалов при воздействии внешних полей* позволяет адаптировать их использование и технологию изготовления. Эффективным подходом к получению наноматериалов/нанокомпозитов с настраиваемыми свойствами является *воздействие лазерного излучения*. В частности, лазерное излучение разных диапазонов длин волн и мощностей позволяет осуществлять гравировку, 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. Это важно для локального изменения свойств поверхности. Точечное воздействие позволяет напрямую, без использования масок и технически сложных литографических подходов, создавать электрические контуры и миниатюрные сенсоры различной

формы. 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 сенсоров с заданными свойствами). Использование гибких полимерных подложек в качестве основы, как предложено в данной работе, открывает широкие возможности для эффективного лазерного облучения наноматериалов с максимальной практической выгодой.

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 его необходимо 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 использования в каждой из приоритетных сфер технологического развития. Показано, что лазерное излучение может быть использовано в изготовлении таких композитов. Например, получение графен/полимерных композитов используется для лазерной маркировки полимеров. Однако на практике совместное использование графена, полимеров и технологии лазерного облучения имеет куда больше перспектив. Электропроводящая поверхность графен/полимерного композита может быть использована в качестве активного материала сенсоров и электрических схем.

В основе данной работы лежит *лазерно-индуцированное формирование поверхностного композитного слоя графен/полимер*. Для этого на первом этапе необходимо нанесение графенсодержащей дисперсии на поверхность полимера для дальнейшего облучения. Однако графен является гидрофобным и не образует стабильные дисперсии в воде и большинстве других растворителей, в связи с чем необходима функционализация графена, которая увеличит его диспергируемость в воде. В литературе описано множество подходов к функционализации графена. В данной работе предлагается функционализация солями диазония как одна из наиболее эффективных. Такой тип функционализации хорошо известен, так как арильные радикалы мгновенно и ковалентно связываются с богатой электронами поверхностью углерода. В рамках диссертации оптимизирован способ такой функционализации с двумя видами солей и показаны его преимущества. В работе *впервые продемонстрирована* обработка полученного материала с помощью лазерного излучения для направленного изменения его физико-химических свойств, и способ формирования композита с полимером.

Более того, предложенный подход к формированию графен/полимерных композитов был расширен для получения металл/графен/полимерных композитов с помощью лазерного излучения, что также *показано в этой работе впервые*. В диссертации предложены механизмы формирования обоих типов композитов.

Целью данной 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**:

- Разработать метод одновременного электрохимического отщепления и функционализации графена солями диазония: 4-карбоксибензолдiazоний тозилат (ADT-COOH) или 4-аминобензолдiazоний тозилат (ADT-NH₂);

- 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);
- Установить процессы, происходящие при формировании композита LMod-G/ПЭТ с помощью комбинации физико-химических методов анализа и моделирования;
- Изучить возможность использования нанокомпозита LMod-G/ПЭТ для изготовления резистивных и электрохимических датчиков;
- Разработать метод лазерного сплавления металлических наночастиц в матрицу полиэтилентерефталата для создания композита металл/графен/ПЭТ (LIMPs/ПЭТ);
- Изучить процессы, происходящие при формировании LIMPs/ПЭТ.

Научная новизна. В работе продемонстрировано одноэтапное электрохимическое отщепление графена и функционализация солями диазония (далее Modified graphene, Mod-G), с последующим нанесением дисперсии на поверхность ПЭТ для формирования пленок. Впервые показано 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 физико-химические свойства композита. В дальнейшем подход лазерного сплавления был расширен для использования металлических наночастиц. Так, были впервые получены и исследованы металл/графен/полимерные композиты (Laser-induced metal/polymer composites, LIMPs), изготовленные при сплавлении наночастиц алюминия в матрицу ПЭТ. Оба

типа композитов (LMod-G/ПЭТ, LIMРс/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 LIMРс/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 LIMРс/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, электролиз), и применение полученных материалов в изготовлении сенсоров (резистивных, химических, 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 LIMРс/ПЭТ лежит метод лазерного сплавления наноматериалов из пленок, нанесенных на поверхность ПЭТ до

облучения. Темные пленки модифицированного графена или металлических наночастиц 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.

По теме диссертации опубликовано 3 статьи Q1:

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.

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.

Благодарности. Автор выражает благодарность своему научному руководителю профессору Р.Д. Родригесу за помощь, плодотворную совместную работу и всестороннюю поддержку, а также соруководителю научной группы — профессору Е.С. Шеремет. Автор благодарит директора ИШХБМТ ТПУ, профессора М.Е. Трусову и профессора М.С. Юсубова за помощь в оснащении лаборатории и поддержку инициатив. Также автор выражает благодарность Г. Мурастову, М.И. Фаткуллину, А.А. Иванову, Ф.И. Губареву, А.А. Аверкиеву, И.С. Петрову за выполнение некоторых экспериментальных работ и предоставление оборудования, и всему коллективу ИШХБМТ за поддержку и помощь в выполнении работы.

Глава 1. Электрохимическое отщепление и функционализация графена солями диазония

1.1. Литературный обзор

1.1.1. Графен и причины его функционализации

Графен является одним из наиболее востребованных наноматериалов этого века. Материал представляет собой монослой атомов углерода, находящихся в состоянии sp^2 -гибридизации, и образующих гексагональную кристаллическую решетку. Распространенность его использования обусловлена уникальными свойствами — высокая подвижность носителей заряда ($15000 \text{ см}^2/\text{м}\cdot\text{К}$), рекордная теплопроводность (до $5300 \text{ В}/\text{м}\cdot\text{К}$), оптическая прозрачность (до 97,1% в видимой области) [1], механическая жесткость, и все это при относительно невысокой стоимости материала и возможности выбора способа синтеза [2], наиболее распространенный из которых — химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [3].

Эффективный способ использования свойств графена — его применение в изготовлении композитов с различными функциональными материалами, в частности, полимерами [4]. Однако использование чистого графена в данном случае затруднено, так как он плохо диспергируется в растворителях [5], кроме некоторых токсичных, или имеющих высокую температуру кипения, с коэффициентом поверхностного натяжения близким к $40\text{--}50 \text{ мДж}/\text{м}^2$, таких как бензиловый эфир бензойной кислоты или N,N-Диметилацетамид [6]. Этот фактор затрудняет замешивание графена в полимер или формирование пленок и покрытий на поверхностях полимеров, стекол, металлов с использованием таких методов как послойное осаждение, погружение или спин-коатинг. Для получения дисперсий в воде, этаноле и других растворителях проводят *функционализацию графена*.

Функционализация графена заключается в присоединении химических групп или молекул к поверхности графена с целью изменения его свойств. Это можно реализовать несколькими путями [7], наиболее применимые из которых:

- Химическая функционализация. Представляет собой присоединение к поверхности графена функциональных групп (кислородсодержащих, нитро и сульфо групп) посредством химических реакций;
- Физическая адсорбция молекул на поверхность графена;
- Легирование. Намеренное введение примесей в решетку графена (бор, азот);
- Воздействие электронным пучком, позволяющее внедрить дефекты в кристаллическую решетку.

Химическая функционализация графена — наиболее эффективный из предложенных подходов с точки зрения стабильности и воспроизводимости результата. При физической функционализации не образуется ковалентных связей между атомами углерода в графене и функциональными группами, вместо этого в основе лежат силы Ван-дер-Ваальса или водородные связи для присоединения функциональных групп. Такая функционализация менее однородна, а результат менее воспроизводим [8]. Химическая функционализация приводит к получению более стабильного функционализированного графена. В процессе происходит изменение состояния гибридизации части атомов углерода с sp^2 на sp^3 , то есть ароматическая структура графена изменяется, при этом увеличивается способность вступать в химические реакции. Химическая модификация влияет на общую свободную энергию системы, а наличие полярных групп увеличивает гидрофильность. Так, возможность получать более стабильные дисперсии в полярных растворителях в основном связана с энтальпийным взаимодействием между функционализированным графеном и растворителем. Модификация также решает проблему образования графитовых агломератов между слоями.

Существует множество подходов к химической функционализации графена, наиболее значимые из которых:

- Нековалентная модификация. Может быть выполнена с помощью молекулярного импринтинга, самосборки, или супрамолекулярных комплексов.
- *Ковалентная модификация.* Образование ковалентных связей между атомами углерода и функциональными группами. Включает в себя нуклеофильное

замещение, электрофильное присоединение, галогенирование, гидрогенизирование, циклоприсоединение, *присоединение свободных радикалов* [9].

- Окисление. Воздействие сильными окислителями, такими как азотная кислота или перманганат калия для присоединения кислородных групп.

При окислении получают самую известную форму функционализированного графена — оксид графена (GO). Для этого проводят присоединение гидроксильных (OH), эпоксидных (C–O–C), кетоновых (R1–CO–R2), карбонильных (C=O) и карбоксильных групп (COOH), как правило на дефекты и краевые неоднородности. В большинстве случаев GO наилучшего качества получают модифицированным методом Хаммерса [10]. Расширенный графит смешивают с перманганатом калия и серной кислотой при поддержании температуры около 40–50°C для формирования пасты. Так как реакция носит экзотермический характер, процесс синтеза проводят в ледяной бане. В пасту вливают деионизированную воду, и полученную суспензию фильтруют с использованием HCl [11]. После модификации ослабляются ван-дер-ваальсовы связи, увеличивается межслойное расстояние за счет присоединения самих кислородсодержащих групп и водных молекул в межслойном расстоянии. Использование GO получило широкое распространение в электронике и биомедицине. Например, автором диссертации было показано использование пленок GO, нанесенных на поверхность имплантов, изготовленных с помощью электроспиннинга для формирования гидрофильного покрытия, не теряющего свойства со временем [12]. Также к GO могут быть далее пришиты биомолекулы, лекарства, полимеры, что расширяет зоны его применения. Однако все существующие протоколы синтеза GO сложно назвать экологичными, более того в случае GO выбор функционализирующих агентов ограничен. Оба этих осложнения можно решить при ковалентной модификации графена свободными радикалами.

1.1.2. Ковалентная функционализация свободными радикалами. Реакции с диазониевыми солями

Функционализация свободными радикалами может быть реализована как при термической, так и при фотохимической инициации. Наиболее доступным источником органических свободных радикалов являются арилдиазониевые соли [13]. При нагреве диазониевых солей образуются очень реакционноспособные свободные радикалы. Они ковалентно связываются с sp^2 структурой графена [14].

Сам графен обладает высокой электрической проводимостью (~ 30 Ом/квadrat, зависит от метода синтеза), и проявляет поведение полуметалла, у него отсутствует запрещенная зона. Электроны из валентной зоны могут легко перемещаться в зону проводимости без нагрева. При функционализации происходит радикальное изменение электрических свойств, а именно присоединение функциональных групп к атомам углерода, что приводит к образованию новой гибридной орбитали и нарушению π -связи. Так, возможно не только образование запрещенной зоны, но и контроль ее ширины. Функционализированный графен может стать электрическим изолятором. Контролировать реакцию полностью может быть затруднительно, так как для присоединения функциональных групп к базальной плоскости группы должны легко вступать в реакции и преодолеть энергетический барьер для разрыва π -связи.

Впервые функционализация диазониевыми солями графена, химически восстановленного из GO была проведена пара-замещенными арильными группами (хлорбензольные, нитробензольные, метоксибензольные и бромбензольные) с использованием соответствующих тетрафторборатных солей диазония. Эффективность такой функционализации оценивается как 1 функциональная группа на 55 атомов углерода, и материал был диспергирован в разных растворителях. Схема показана на Рисунке 1а [15]. На сегодняшний день диазониевая химия обладает наиболее широкими возможностями для тонкого управления свойствами графена. Более того, некоторые группы, например карбоксилат, крайне сложно присоединить другими методами [16–19].

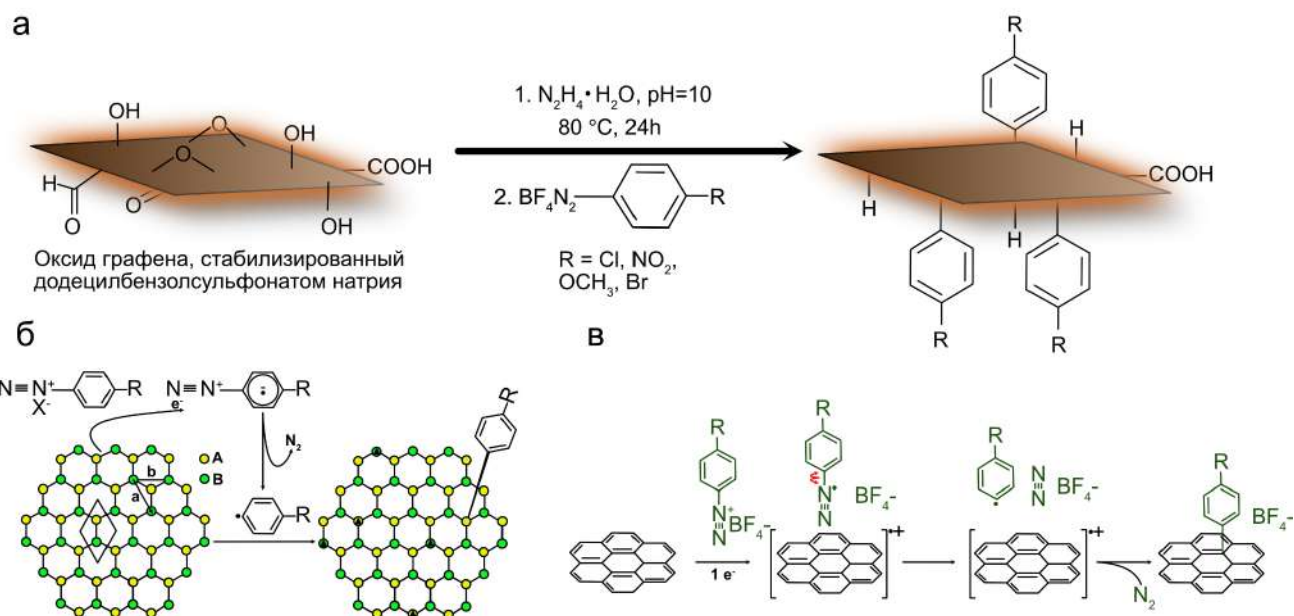


Рисунок 1 — а) Схема функционализации с использованием различных производных диазониевых солей. Воспроизведено из [15]. б) Обобщенная схема функционализации. Воспроизведено из [16]. в) Механизм присоединения свободных радикалов производных фенила к графену. Воспроизведено из [6].

В общем случае процесс происходит следующим образом: поверхность графена выступает в качестве источника электронов, графен отдает делокализованный электрон иону арилдиазониевых солей, при этом образуется арильный радикал, а азот выделяется в виде газа. Выделение N_2 способствует перемешиванию реакционной массы, и, в свою очередь, облегчает подход функционализирующей группы к поверхности чешуек графена. Более того, при такой сепарации чешуек вероятна функционализация более реакционноспособных краев чешуек, за счет краевого эффекта. Также выделение азота делает реакцию необратимой. Функционализация краев предотвращает повреждение базальной плоскости, на которой в основном сохраняются свойства самого графена. Таким образом происходит почти мгновенное ковалентное присоединение арильной группы к sp^2 решетке графена [20]. Так как арильные радикалы обладают высокой реакционной способностью, энергия активации данной реакции низкая и реакция имеет скорее кинетический, чем термодинамический характер [16]. Чтобы предотвратить разложение диазониевых соединений часто реакции проводят непосредственно после синтеза солей. Такая функционализация была показана для

различных углеродных материалов: фуллеренов, графита, углеродных нанотрубок, и в особенности графена, полученного разными способами: при механическом отслоении, химическом осаждении из газовой фазы, эпитаксиальном росте, и химически восстановленном ГО. Было показано, что функционализация проходит в 10 раз эффективнее при использовании монослоя графена, по сравнению с бислоями и многослойным графеном [21]. Один из вариантов схемы функционализации показан на Рисунке 16 [16]. На схеме X^- — противоион, А и В — подрешетки. Термодинамически выгодные позиции показаны черными треугольниками. Свободнорадикальный механизм также показан на Рисунке 1в [6].

Отдельный интерес представляет функционализация графена солями диазония при электрохимическом отщеплении графена от графита, так как в данном случае получение слоев графена происходит в один этап.

1.1.3. Электрохимическое отщепление и функционализация графена.

Возможности диазониевой химии

Интеркаляция ионов в графит с помощью электрохимических методов является общепринятым подходом для отщепления графена. При внедрении ионов больших, чем межслойное расстояние в графене [22] происходит расширение межслойного расстояния в графите, которое сопровождается отщеплением однослойного и многослойного графена [23]. Наиболее подверженными структурным изменениям и образованию дефектов также являются края чешуек. Это связано частично с тем, что на краях нарушается целостность решетки, изменяется плотность состояний около уровня Ферми, по сравнению с самим материалом, и края чешуек могут легче участвовать в процессе переноса электронов. Плюсами использования электрохимии является простота исполнения, легкость внедрения в массовое производство, отсутствие необходимости использовать сильные окислители, возможность контроля структуры конечного продукта. Недостатком является относительно невысокий выход продукта (в некоторых работах около 25% по отношению к графиту, используемому в качестве электрода).

Механизм электрохимического отщепления графена зависит не только от значения подаваемого электрического потенциала, но и от полярности. Катодная эксфолиация в неводных системах включает в себя процессы восстановления и препятствует образованию окисленных форм графена. В связи с этим наиболее типичным и эффективным подходом является анодная эксфолиация [24], которая способствует внедрению анионов и других взаимодействующих агентов в графит. Положительный заряд анода способствует внедрению в межслойное пространство объемных отрицательных ионов, таких как анионы сульфата из электролита, что облегчает отслаивание графена. Подходы такой функционализации показаны на Рисунке 2. [24].

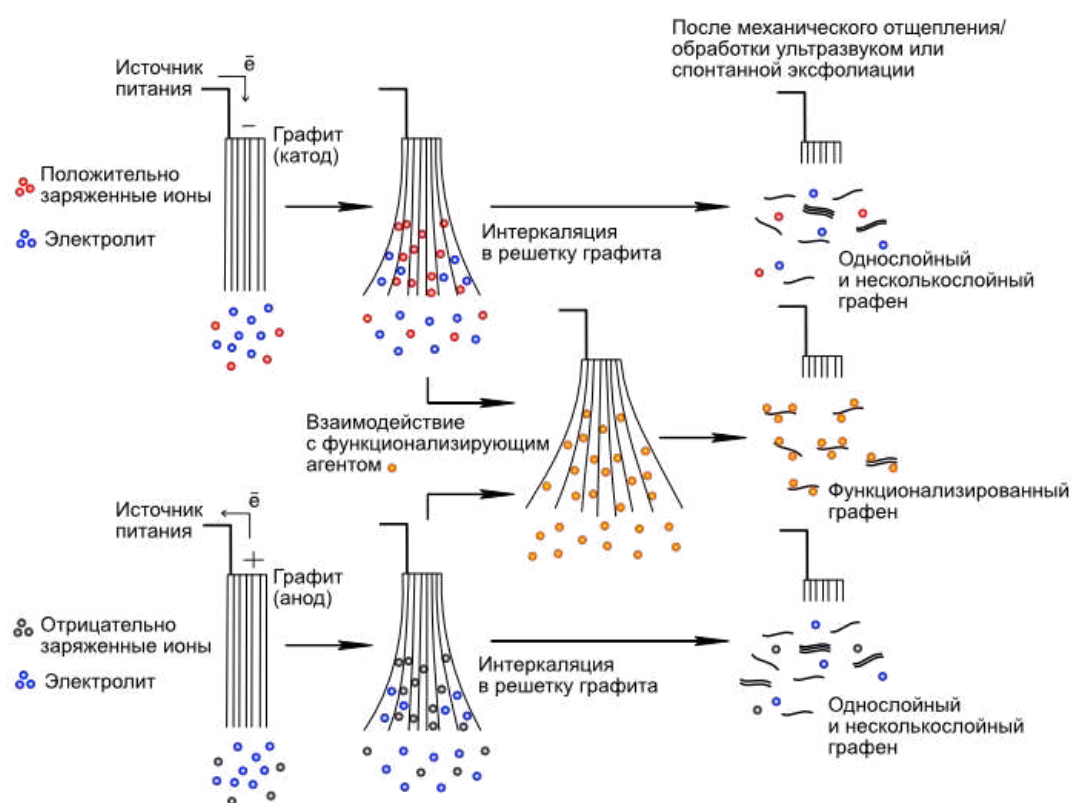


Рисунок 2 — Схематическое изображение процесса отщепления и/или функционализации графена, при котором графит выступает в качестве катода или анода. Воспроизведено из [24].

В качестве материала анода может быть использован высокоориентированный пиролитический графит (HOPG), графитовый порошок, графитовый стержень, и графитовая фольга. В качестве второго электрода обычно используется химически инертная платина. В случае трехэлектродной ячейки,

графит выступает рабочим электродом, платина — противэлектродом, Ag/AgCl — электродом сравнения. В редких случаях используются другие конфигурации.

В одной из первых работ по этой теме авторы использовали в качестве электролита водный раствор серной кислоты и КОН ($\text{pH} = 1,2$). Электроды представляли собой графит и платину. При этом в процессе электролиза несколько раз изменялась полярность и значения напряжения в диапазоне от +10 В (для активации и окисления графеновых листов) до -10 В (для восстановления функциональных групп) [25]. Полученные чешуйки имеют поперечный размер до 30 мкм, более 60% в итоговом продукте составляет двухслойный графен. КОН был добавлен к серной кислоте для увеличения pH электролита, чтобы снизить скорость протекания реакции, поскольку чрезвычайно низкий pH и сильное окисление с помощью серной кислоты приводило к образованию большого количества дефектов. Также было показано, что использование в качестве электролита 1 М и 5 М H_2SO_4 приводит к более низкой эффективности отщепления и, как следствие, к более низкому выходу, чем при использовании 0,1 М H_2SO_4 , потому что более концентрированные растворы кислот приводят к отщеплению более крупных фрагментов графита. В свою очередь графен, отщепленный в 0,1 М растворе серной кислоты, обладал следующими характеристиками: большой латеральный размер одной чешуйки ~10 мкм, низкое содержание кислорода 7,5 мас.%, и поверхностное сопротивление — 4,8 кОм/квадрат [26]. Было обнаружено, что сульфат-ионы (SO_4^{2-}) демонстрируют лучшую эффективность отщепления по сравнению с другими анионами.

В нескольких работах уже было показано, что *арильные группы могут присоединяться к графену в процессе электрохимического восстановления диазониевых солей*. Например, был показан двухэтапный процесс электрохимического расширения графена и функционализации солями арилдиазония *in situ*. Процесс происходил при активации графита Li^+ содержащим электролитом, и потенциале -5 В. Затем, при неизменном значении потенциала происходила активация в электролитах тетра-н-бутиламмония, с последующей

in situ электрохимической функционализацией расширенной графитовой фольги при добавлении солей диазония [23]. В некоторых работах в качестве прекурсора углерода используют химически восстановленный GO [20]. Однако наибольший интерес с точки зрения простоты представляет собой не только отщепление графена, но его *одноэтапная* функционализация.

В такой конфигурации поводят отщепление графена как в предыдущих случаях, но одновременно с ним происходит восстановление ионов диазония и присоединение арильных радикалов.

Впервые такой подход был реализован при одновременном электрохимическом отщеплении и функционализации графена тетрафторборатом 4-нитробензолдиазония и тетрафторборатом 4-бромбензолдиазония при постоянном напряжении -4 В и использовании в качестве электрода НОРГ [22]. То, что эти два процесса происходят одновременно, напрямую влияет на качество результата — одиночные слои или несколько слоев графена функционализируют и стабилизируют *in situ* до того, как они успеют проагломерировать. Степень функционализации в данной работе контролировалась с помощью изменения концентрации солей. Механизм реакции показан на Рисунке 3а.

В другом близком случае в качестве прекурсора графена использовалась графитовая фольга в качестве анода, и платина в качестве катода. Как и в других работах оптимальной концентрацией электролита являлось $0,1$ М H_2SO_4 при подаче напряжения 10 В. Для функционализации в данном случае использовался аминокантрахинон. Было показано, что в такой конфигурации образуется преимущественно 1–4х слойный графен, функционализированные чешуйки составляют толщину около $2,5$ нм, что говорит об успешном присоединении молекул антрахинона (Рисунок 3б) [18].

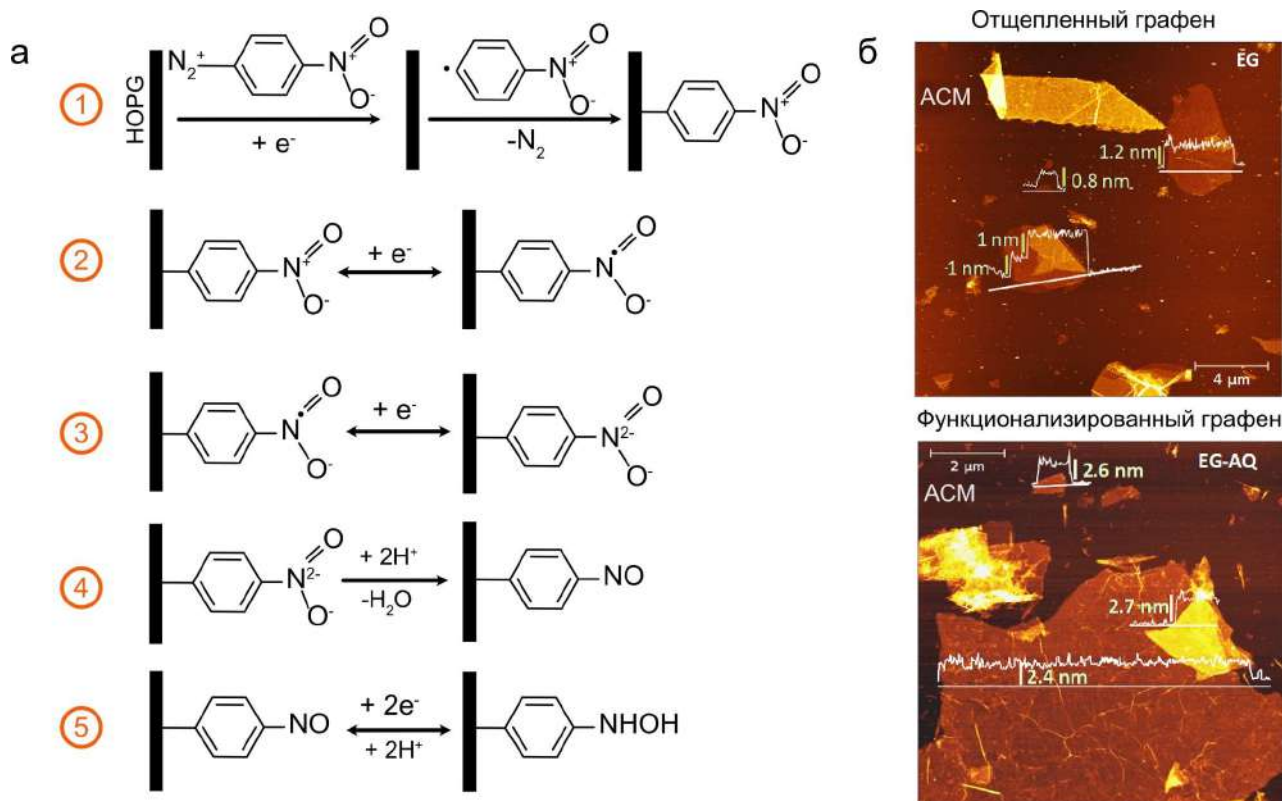


Рисунок 3 — а) Схема реакций, происходящих при электрохимическом отщеплении и функционализации графена солями диазония. б) Изображения атомно-силовой микроскопии (АСМ), демонстрирующие размер и форму чешуек отщепленного графена и функционализированного графена. Адаптировано из [18].

Функционализированный графен, в отличие от чистого, может быть диспергирован в воде. Так решается проблема агломерации, образования дисперсий и их стабильности. В свою очередь для дальнейшей работы дисперсии наносятся на подложки с использованием различных методов массового производства: спин-коатинг, погружение (dip-coating), напыление (spraying), метод Ленгмюра-Блоджетт [27]. Использование пленок позволяет существенно удешевить производство гибких электронных элементов и схем и сделать этап обработки пленки совместимым с технологическими процессами.

На основе литературных данных можно сделать вывод о том, что процесс одновременной эксфолиации и функционализации является эффективным как с точки зрения качества полученного функционализированного графена, так и с точки зрения временных затрат и простоты реализации. Широкий выбор диазониеских солей позволит получать графен с различными радикалами. Более

того, такой способ функционализации более экологичный по сравнению с классическими методами синтеза ГО. Возможность получения графена с различной функционализацией показала свои преимущества в этой работе.

1.2. Экспериментальная часть. Методы и подходы исследования.

Электрохимическое отщепление и функционализация графена.

1.2.1. Исходные реагенты

Для получения функционализированного графена (в работе используется термин Mod-G) были использованы серная кислота и органические растворители (этанол, ацетон), а также деионизированная вода. Графитовые электроды были вырезаны из блока спектроскопически чистого графита. Диазониевые соли: 4-аминобензолдiazоний тозилат (ADT-NH₂) и 4-карбоксибензолдiazоний тозилат (ADT-COOH) были синтезированы научной группой П.С. Постникова в ТПУ. В качестве подложек в работе использовался листовой ПЭТ толщиной 0,3 мм, предметные стекла, и HOPG для проведения измерений методом АСМ.

1.2.2. Функционализация графена и формирование дисперсий Mod-G

Mod-G получался методом электрохимического отщепления графена от графитового стержня с одновременной функционализацией солями диазония (ADT-COOH или ADT-NH₂). Для этого использовалась двухэлектродная электрохимическая ячейка, в которой анодом являлся стержень из высокочистого графита (изначальный размер — 12x10x58 мм, вес 23,5 г), а катодом – платиновый спиральный электрод. Расстояние между электродами 2 см сохранялось неизменным. Электролиз проводился в 0,1 М растворе серной кислоты и диазониевых солей (100 мл). Предварительно графитовый электрод зачищали наждачной бумагой для удаления пленки поверхностно-активных веществ, и проводили электролиз в течение часа в 0,1 М H₂SO₄ без солей для запуска процесса отслоения графита.

Непосредственно электролиз с солями проводился в течение часа, при поддержании силы тока, не превышающей 1,2 А (напряжение около 8 В). При превышении данного значения силы тока процесс протекает более интенсивно, графен отслаивается быстрее с формированием фрагментов большего размера, что препятствует формированию однослойного и малослойного графена, и приводит к агломерации чешуек и кластеров графита. По прошествию часа, электролиз был остановлен. Полученный порошок последовательно промывали через бумажный фильтр от остатков кислоты и непрореагировавших солей деионизированной водой, этанолом и ацетоном, пока pH не стал нейтральным. Далее порошок был высушен при комнатных условиях в течение 8 часов (Рисунок 4б).

Порошок был диспергирован в различных растворителях (вода, этанол, или их смесь) с концентрацией 4 мг/мл, и далее обработан в ультразвуковой ванне в течение 15 минут для формирования стабильной дисперсии (Рисунок 4а).

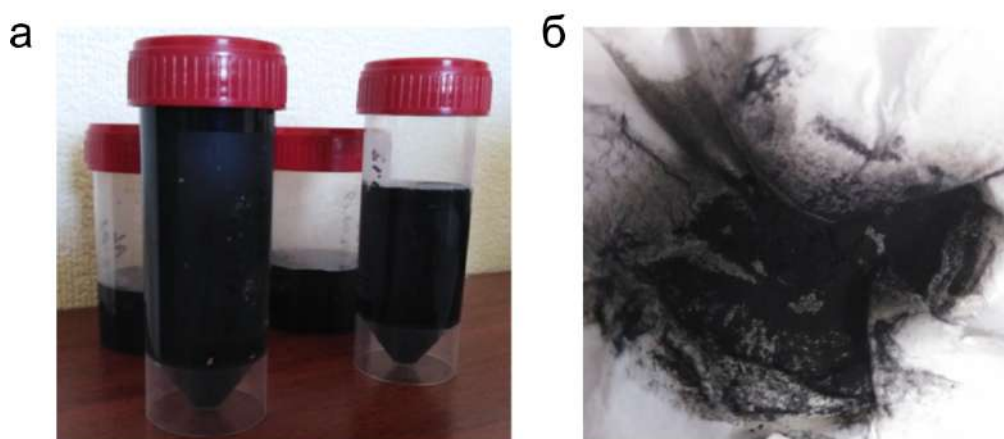


Рисунок 4 — Внешний вид а) дисперсий и б) порошков Mod-G.

1.2.4. Изучение поверхности и свойств Mod-G

- **Атомно-силовая микроскопия (АСМ)** является ключевым методом для установления толщины слоев Mod-G. Для снятия изображения морфологии поверхности использовался АСМ NT-MDT в ТПУ. Измерения проводились при комнатных условиях (22 °С, 40% относительная влажность). В работе использовались несколько режимов АСМ, а именно: токовая АСМ (CS-AFM), сканирующая емкостная микроскопия (DFM), и микроскопия зонда Кельвина

(KPFM). Для измерений использовались кантиливеры NSG10/Pt с платиновым покрытием. Для изучения слоев Mod-G дисперсия сильно разбавлялась водой, осаждение капли проводилось на свежеприготовленную подложку из HOPG для обеспечения ровной поверхности без дефектов. После высыхания капли проводились измерения методами АСМ.

Измерения проводились профессором ИШХБМТ ТПУ, Раулем Родригесом.

- **Исследование смачиваемости** проводились с использованием анализатора формы капли Krüss. Капли объемом 3 мкл наносились на поверхность образца, измерение значений контактного угла происходило мгновенно.

1.3. Результаты и обсуждение. Структура Mod-G

Используя методику эксперимента, представленную в главе 1.2 был получен графен, функционализированный солями ADT-COOH и ADT-NH₂. С данными солями такой подход был продемонстрирован впервые, однако результат сопоставим с литературными данными, полученными для других наиболее близких систем (при использовании других солей или других способов функционализации). Схема процесса одновременного отщепления графена и его функционализации, используемая в данной работе показана на Рисунке 5. После выделения N₂ в виде газа, арильный радикал ковалентно связывается с богатой электронами поверхностью графена.

При многократном повторении процесса было выявлено, что за час электролиза с солями ADT-COOH выход порошка составляет ~120–150 мг, в зависимости от значений тока, состояния электрода, и плотности контакта. При длительном хранении Mod-G в форме порошка наблюдается его агломерация, что свойственно для хранения многих наноматериалов, поэтому хранение Mod-G проводилось преимущественно в виде водной/спиртовой/водно-спиртовой дисперсии.

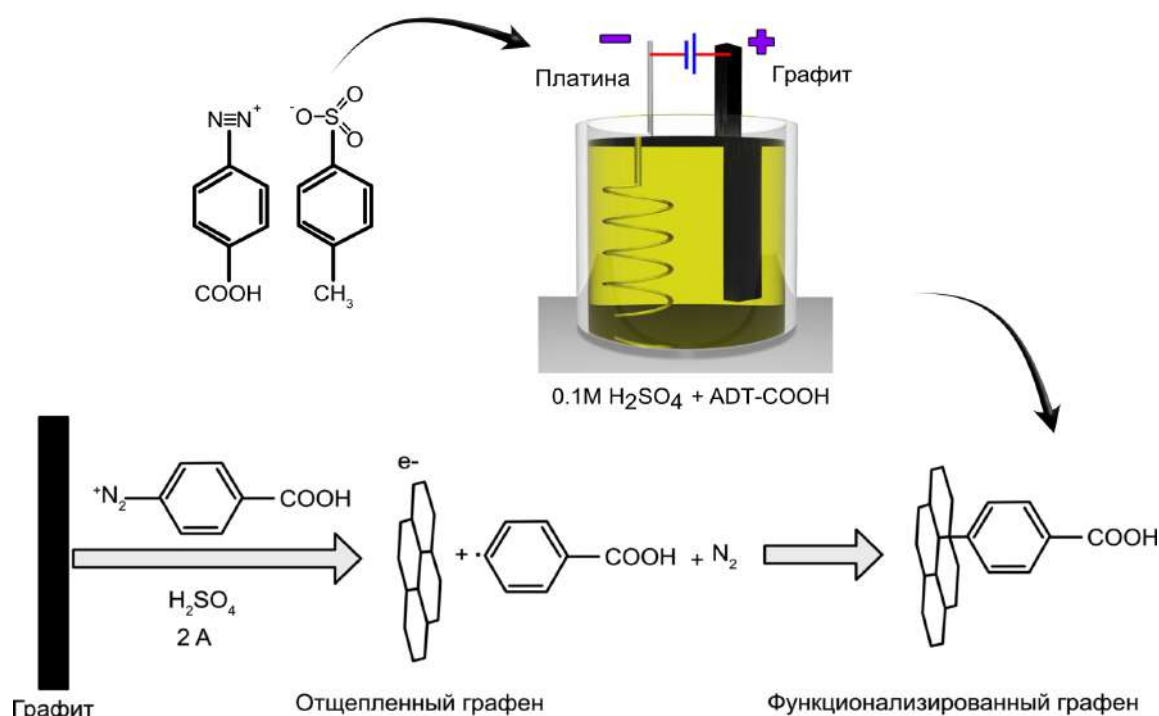


Рисунок 5 — Процесс электрохимического отщепления графена и его функционализации солями ADT-COOH.

Для сравнения и косвенного доказательства функционализации было проведено отщепление графена без добавления диазониевых солей при неизменных прочих условиях. Полученный графен агломерирует уже в первые сутки хранения, и через 72 часа большая его часть оседает в водной дисперсии (Рисунок 6). Это напрямую связано с тем, что функционализирующий агент в случае Mod-G не позволяет слоям графена слипаться.

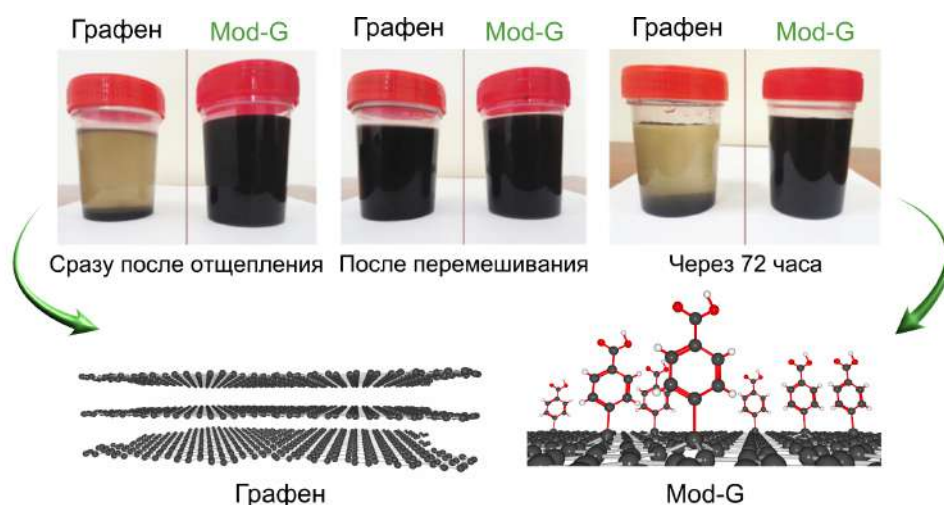


Рисунок 6 — Сравнение дисперсий отщепленного графена при электролизе в двухэлектродной ячейке, и Mod-G. Оценка стабильности через 72 часа.

Чешуйки Mod-G представляют собой монослои. Это было показано с использованием методов АСМ (Рисунок 7а). Далее показаны результаты при использовании солей ADT-COOH. Так, толщина одной чешуйки составляет $1,1 \pm 0,1$ нм, что сравнимо со значениями толщины самого близкого аналога — чешуйки GO (около 1 нм [28], при этом толщина одной чешуйки самого графена составляет 0,4 нм [29]). Увеличение толщины свидетельствует об успешной функционализации арильными группами. Полученный материал, за счет функционализации оказался супергидрофильным. При измерении смачиваемости пленки Mod-G на поверхности стекла капля мгновенно растекалась, значение контактного угла составило 0° , в то время как в аналогичной постановке эксперимента значение контактного угла для GO составило $38 \pm 4^\circ$ (Рисунок 7б).

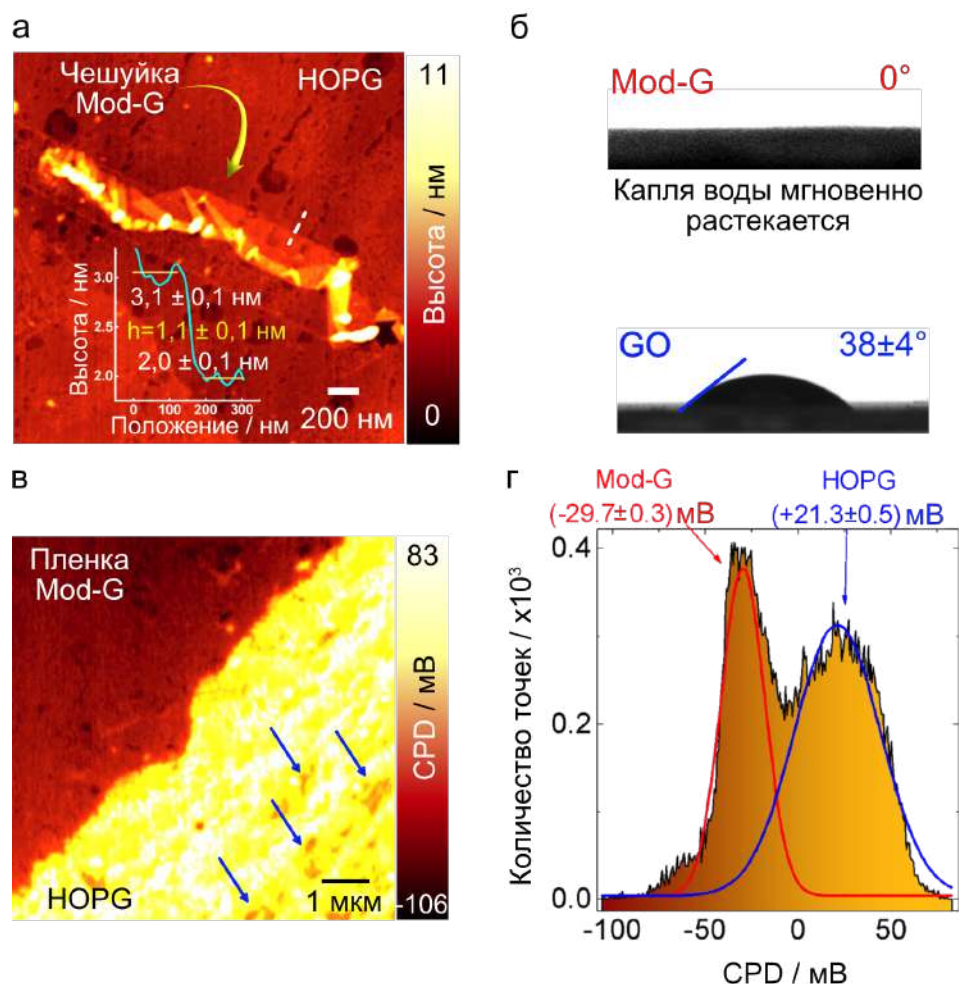


Рисунок 7 — Исследование полученного Mod-G. а) Изображение одной чешуйки с профилем толщины; б) Значения контактного угла для Mod-G и GO; в) Результаты KPFM для интерфейса Mod-G/HOPG; г) Гистограмма поверхностного потенциала.

С помощью KPFM был показан существенный контраст между поверхностным потенциалом Mod-G и подложки из HOPG (Рисунок 7в). Контактная разность потенциалов (CPD) для каждой из областей показана на Рисунке 7г в виде гистограммы, на которой ярко выражены две области, распределение показано с помощью функции Гаусса. CPD для HOPG составляет $21,3 \pm 0,5$ мВ, в то время как для Mod-G $-29,7 \pm 0,3$ мВ. CPD позволяет получить информацию о легировании, типе примесей для полупроводников за счет изменения электростатической силы, обусловленной поверхностными зарядами и диполями, которое влияет на амплитуду колебаний зонда на частоте ниже резонансной. Существенное изменение CPD при переходе от области HOPG к области Mod-G связано с изменением электронной структуры графена и присоединением арильных групп, что приводит к изменению поверхностного потенциала по сравнению с зондом. На Рисунке 7в также показано, что в области HOPG находятся небольшие вкрапления (размером менее 1 микрометра) с отрицательным потенциалом. Эти области обозначены синими стрелками, и их наличие обусловлено тем, что на этой части подложки оказалось несколько чешуек Mod-G.

Для более полного анализа в наномасштабе была проведена локальная функционализация графена ADT-COOH при использовании свежей поверхности HOPG в качестве источника графена (верхний слой был снят с подложки клейкой лентой непосредственно перед экспериментом). В данном случае на поверхность HOPG была нанесена капля водного раствора diazonиевых солей в серной кислоте. В качестве второго электрода использовалась платиновая проволока. Также как и в прошлом эксперименте было подано напряжение 10 В. Такая постановка максимально воспроизводит условия для получения Mod-G, описанные в главе 1.2.2., но позволяет получить более выгодную конфигурацию для постановки анализа методами АСМ, которые имеют ограничения по шероховатости и толщине образцов, пригодных для измерений. Поверхность HOPG после функционализации показана на Рисунке 8а. В основном на образце были сформированы структуры “лент”, распределенных на плоской поверхности. На рисунке отмечены области, в

которых высота составляет 1–3 нм, что свидетельствует о формировании монослоев Mod-G. В местах большого скопления чешуек высота достигает 32 ± 1 нм (сформировалась “шарообразная” область). Картирование области, показанной на Рисунке 8а с помощью DFM выявило участки с разной диэлектрической силой (Рисунок 8б). Более темные участки связаны с наличием Mod-G и его агломератов разной толщины (доминирующие светлые области — HOPG). Измерения с помощью DFM также позволили выявить значения электрической проводимости в разных областях, отмеченных на рисунке стрелками. Сравнивались значения тока между зондом и образцом для областей HOPG, нескольких слоев Mod-G, и сформированной структуры “шара”. Полученные кривые показаны на Рисунке 8в. Проводимость подложки из HOPG, на которой не проводилась функционализация существенно выше, чем любые значения, полученные для Mod-G - агломерата или нескольких слоев. Это связано с тем, что Mod-G уже не является эффективным проводником и свидетельствует о проведенной функционализации графена.

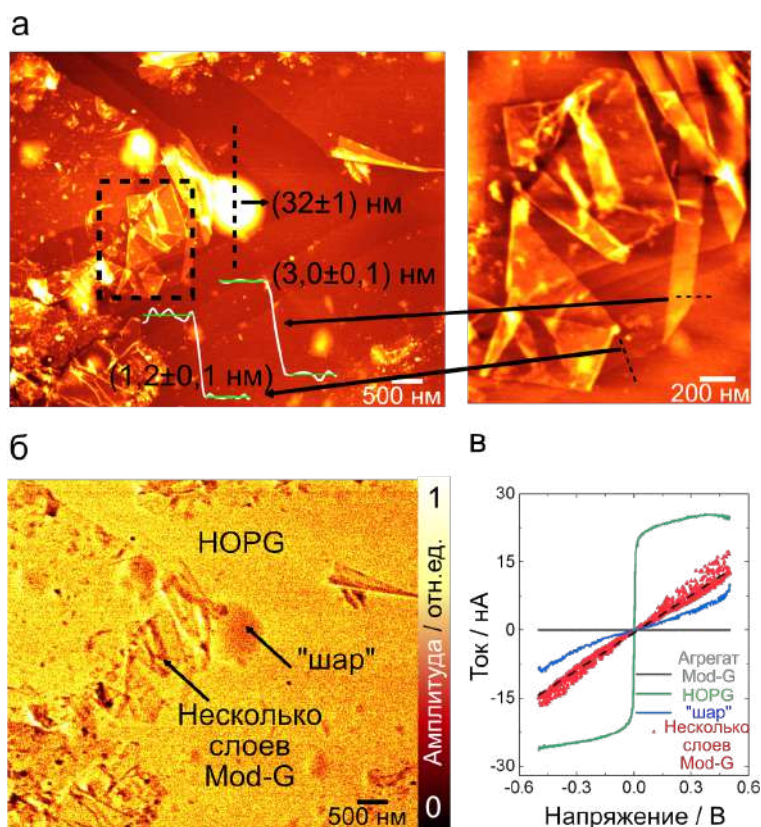


Рисунок 8 — а) АСМ изображение поверхности при формировании Mod-G в капле на поверхности HOPG; б) DFM изображение той же области; в) ВАХ, полученные на разных областях образца, согласно отметкам на рисунке б.

В то же время заметно, что область “шара” не похожа на сформированные ленты Mod-G, и тем не менее отличается по проводимости от HOPG и находится в диапазоне между Mod-G и HOPG, что позволяет предположить, что формирование таких областей является промежуточной стадией между оригинальной подложкой и отщепленными слоями Mod-G. Образование таких “шарообразных” областей воспроизводимо, и отмечено в нескольких разных областях образца (Рисунок 9). Появление таких областей связано с электролизом воды и выделением газа, и началом отщепления чешуек графена. Более высокая проводимость вероятно вызвана тем, что на данном этапе происходит лишь отщепление, но не функционализация, в то время как функционализация имеет место после полного отщепления чешуек графена с поверхности HOPG.

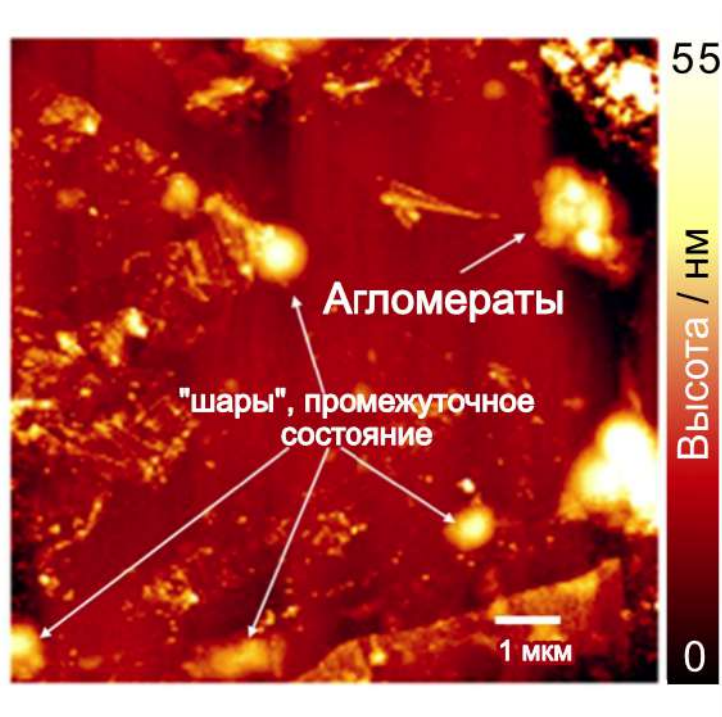


Рисунок 9 — Области, демонстрирующие промежуточное состояние между сформированными чешуйками Mod-G и поверхностью HOPG до отщепления.

Как было упомянуто, для анализа с помощью методов АСМ был использован только Mod-G, функционализированный ADT-COOH. Для единообразия этот же материал использовался в большинстве экспериментов в данной работе. Функционализации с помощью ADT-NH₂ была проведена для того, чтобы

убедиться в универсальности метода получения Mod-G при использовании разных солей, то есть в том, что метод может быть адаптирован для получения различной химической функционализации. Было показано, что экспериментально этот метод полностью подходит для использования данных солей и получения стабильных дисперсий. Такой Mod-G был использован для отдельных экспериментов в главе 3.

Далее для исследования свойств Mod-G в микромасштабе было проведено формирование пленок на стекле и полиимиде, и работа происходила с большим количеством слоев Mod-G. Для этого дисперсия наносилась на подложки капельным методом, и высыхала при комнатной температуре, формируя серо-черную пленку. Количество слоев в такой конфигурации не исследовалось, контролировался объем дисперсии. Исследование свойств пленки было проведено с помощью комплекса физико-химических методов анализа.

Результаты исследования пленки Mod-G для большей наглядности будут представлены в следующих главах (2 и 3), так как эта оценка целесообразна при сравнении с пленкой Mod-G, облученной лазером (LMod-G).

1.4. Заключение. Положение выносимое на защиту

Глава 1 посвящена получению графена, функционализированного двумя типами солей диазония (ADT-COOH и ADT-NH_2) в одноэтапном электрохимическом процессе. В главе проведен обзор литературы (1.1), сфокусированный на изучении целесообразности функционализации графена, ее возможностях, и обсуждении наиболее близких к этой работе методов. Описан метод получения Mod-G и методы исследования его поверхности в наномасштабе (1.2). Приведены экспериментальные результаты и их обсуждение (1.3). В результатах показано, что Mod-G представляет собой монослой толщиной $1,1 \pm 0,1$ нм, и формирует на плоской поверхности области с несколькими слоями и агрегатами. Mod-G обладает очень слабой электрической проводимостью, что наряду с увеличением толщины по сравнению с чистым графеном свидетельствует о функционализации диазониевыми солями.

Положение, выносимое на защиту: Одновременное отщепление и функционализация графена солями диазония (4-аминобензолдиазоний тозилат (ADT-NH₂) и 4-карбоксибензолдиазоний тозилат (ADT-COOH)) в процессе электролиза в двухэлектродной ячейке.

Глава 2. Лазерное облучение пленок Mod-G

2.1. Литературный обзор

2.1.1. Направленное изменение свойств функционализированного графена. Необходимость и методы.

После функционализации и смены гибридизации у функционализированного графена изменяется морфология поверхности, дефектность, смачиваемость, а также электрические свойства. Модифицированный графен проявляет свойства полупроводника или электрического изолятора. Для контроля ширины запрещенной зоны и электрической проводимости 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, избегая сложных методов синтеза, а также открывает новые преимущества — неполная конверсия sp^3 – sp^2 позволяет контролировать электрическую проводимость, а также пришивать молекулы на поверхность.

Наиболее типичным примером в данном контексте является восстановление GO при котором происходит частичное (или почти полное) удаление кислородсодержащих групп. Данный процесс называется восстановлением оксида графена. Восстановление GO преимущественно осуществляется несколькими методами: химическим, термическим, а также *с помощью лазерного излучения*.

Химическое восстановление считается эффективным подходом с точки зрения максимального удаления кислородсодержащих групп. Так, процесс происходит с применением восстанавливающих реагентов — обычно гидразина. Воздействие паров гидразина приводит к удалению эпоксидных и гидроксильных

групп с поверхности графена, и карбоксильных групп, расположенных на дефектах и краях чешуек [30]. Сложнее происходит удаление эпоксидной группы, образующей соединение гидрокси-спирта и гидроксильной группы, способствующей образованию гидразиновых комплексов [31]. Предполагаемый механизм восстановления эпоксидных групп показан на Рисунке 10а [32]. Недостатком химического восстановления является также то, что введенные поверхностно-активные вещества остаются в продуктах реакции [33], что ограничивает его применимость, например в биологических системах.

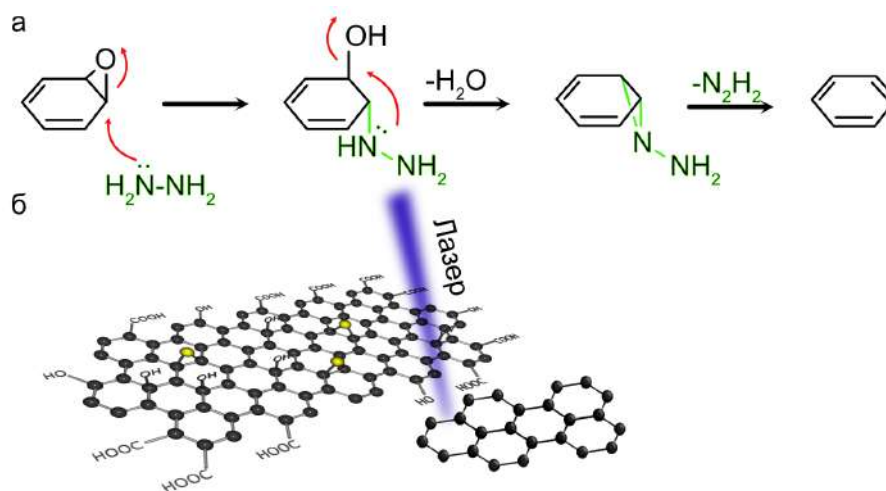


Рисунок 10 — а) Схема удаления эпоксидных групп с помощью гидразина. б) Принцип восстановления GO с помощью лазерного излучения.

Более безопасным с точки зрения экспериментальной реализации и влияния на экологию является восстановление с помощью нагрева [34]. Определяющую роль в нем имеет не только температура, но и скорость нагрева, а также среда, в которой проводится восстановление. Карбоксильные и гидроксильные группы удаляются уже при температурах 180 °С–600 °С. Однако, для более полного восстановления требуется более сильный нагрев [35]. Так, разрушение эпокси-групп происходит при температурах до 1000 °С.

Возможна также комбинация этих методов для достижения наиболее высокой степени восстановления. Так, было показано последовательное использование химического восстановления с помощью гидразина и термический отжиг при температуре 220 °С. Такой подход позволил получить более

электропроводящие структуры, чем при одноэтапном термическом восстановлении при более высокой температуре в 550 °С [36].

В случае *лазерного излучения*, удаление кислородсодержащих групп происходит за счет локального нагрева материала [37,38] или фотохимических реакций, хотя вклад каждого из этих механизмов остается дискуссионным вопросом. Принцип, лежащий в основе лазерного облучения продемонстрирован на Рисунке 10б. В качестве источника излучения экспериментально были использованы лазеры с разными длинами волн от УФ до ближнего ИК, разными мощностями, составом атмосферы [39–43].

Что касается похожего удаления функционализации в случае графена с солями диазония, таких работ в литературе крайне мало. Это связано с тем, что с практической точки зрения, до момента развития наших исследований, большой интерес представлял именно функционализированный графен, и в данном случае диазониевые соли использовались в качестве “якорных” групп для изготовления биосенсоров [44]. На данный момент существуют доказательства возможности восстановления графена, модифицированного диазониевыми солями, до графена термическим методом [45]. При нагреве до 480 °С разрушаются ковалентные связи между атомами углерода и примесями, аналогично процессу восстановления GO.

2.1.2. Лазерное излучение как метод изменения физико-химических свойств функционализированного графена. Физические основы, преимущества и перспективы

Лазерное излучение является альтернативным подходом к управлению функционализацией и шириной запрещенной зоны. Использование лазеров исключает необходимость применения гидразина или других реагентов, и позволяет производить изменения исключительно в области воздействия лазера, ограниченной размером пятна, что важно для разработки миниатюрных электронных устройств.

В общем случае, в фототермической теории при воздействии лазерного излучения свободные электроны в материале поглощают падающие фотоны и

переходят в возбужденное состояние. Избыточная энергия возбужденных электронов быстро передается решетке, вызывая повышение температуры, и быстро рассеивается за счет электрон-электронного рассеяния. Энергия далее передается в окружающую среду посредством электрон-фононного взаимодействия. В нелинейной оптике взаимодействие лазерного излучения с материалом приводит к появлению новых фотонов с разными частотами и/или направлениями. При этом могут проявляться такие эффекты как самофокусировка, фазовая автомодуляция и генерация гармоник, что можно использовать для изменения свойств материалов [46].

Опять-таки, опираясь на литературные данные по лазерно-индуцированному восстановлению GO можно заключить, что с точки зрения механизма рассматривается фотохимическое, фототермическое воздействие, и их комбинация. Считается, что фотохимический механизм преобладает при облучении светом УФ-диапазона с энергией кванта более 3,2 эВ. Длительное облучение приводит к диссоциации карбонильной и карбоксильной групп [47–49]. На практике такой подход используется не часто, чаще для восстановления используются лазеры видимого или ИК диапазона, при использовании которых исключить нагрев невозможно. В связи с этим наиболее распространенной теорией считается совместный вклад фотохимии и нагрева [38]. Важными параметрами источника облучения является длина волны, длительность импульса, плотность мощности, а также атмосфера, в которой проводится облучение.

Лазерное облучения графена, функционализированного солями диазония проводилось в этой работе впервые.

2.2. Экспериментальная часть. Лазерная обработка пленок Mod-G

2.2.2. Формирование пленок Mod-G на различных поверхностях

Для изучения изменений, внесенных лазерным излучением при облучении Mod-G, в большинстве случаев дисперсия была нанесена на поверхность стекла. Предметное стекло было очищено с помощью этанола. Свежеприготовленная

водная дисперсия Mod-G (4мг/мл) наносилась капельным методом на поверхность стекла и сушилась при температуре 50 °С в течении 3 часов. Для отдельных экспериментов, где была необходима замена подложки, дисперсия Mod-G была нанесена на полиимид таким же способом. Для сравнительных экспериментов было необходимо также сформировать пленку ближайшего аналога — GO на поверхности стекла. Для этого был использован GO, синтезированный модифицированным методом Хаммерса, и закупленный в Graphenea. Дисперсия с концентрацией 4 мг/мл наносилась тем же методом и в том же объеме.

2.2.3. Лазерное облучение пленок модифицированного графена

Для получения лазерно-модифицированного графена, функционализированного солями диазония (LMod-G), высушенная пленка облучалась с помощью прямого лазерного облучения сверху при использовании лазера с длиной волны 405 нм, мощностью 1 Вт, и длительностью импульса 100 мс. Диаметр лазерного пятна составлял около 50 мкм, а расстояние между пятнами примерно 72 мкм.

2.2.4. Изучение свойств Mod-G и LMod-G и их сравнение с GO и восстановленным GO

- **Инфракрасная спектроскопия (ИКС)**, использовалась для исследования структурных изменений, происходящих при воздействии лазера на пленки. В качестве подложки был использован полиимид (каптон). Каптон является термостойким полимером, поэтому при облучении низкоэнергетическим лазером пленки Mod-G на его поверхности исключается влияние вклада подложки. Регистрация спектра проводилась с помощью спектрометра Agilent Cary 630 FTIR в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (2000 сканов на каждом образце). Спектры были обработаны с использованием ПО OMNIC и Origin Pro.

- **Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)**. Исследование пленок Mod-G и LMod-G проводилось при облучении с длиной волны 785 нм, фокусировкой с помощью 50х объектива и лазерной мощности 5

мВт. Измерения проведены на спектрометре DXR2xi Raman Imaging Microscope (Thermo Fisher Scientific U.S.A.) на базе ЦКП ТГУ.

- **Атомно-силовая микроскопия (АСМ)** в данном случае также является ключевой техникой для установления толщины слоев Mod-G и LMod-G. Измерения проводились при нормальных условиях (22 °C, 40% относительная влажность) в режимах токопроводящей АСМ (CS-AFM), DFM, и KPFM. Для измерений использовались кантиливеры с платиновым покрытием NSG10/Pt.

Измерения проводились профессором ИШХБМТ ТПУ, Раулем Родригесом.

- **Прямые измерения сопротивления** проводились с помощью мультиметра для быстрой оценки электрических свойств материалов (электрическое сопротивление). Контакты были выполнены из медной ленты с серебряной пастой, нанесенной тонким слоем на интерфейс LMod-G/подложка.

- **Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)** была проведена на установке Thermo Scientific K-Alpha с возбуждением монохроматическим Al K α источником рентгеновского излучения. Размер пятна составил 400 мкм², а величины энергии 50 и 200 эВ для отдельных областей и обзорных спектров соответственно. Компенсация заряда проводилась с помощью электронной и аргоновой ионной пушки. Пленки Mod-G и LMod-G были нанесены на подложке из ПЭТ. Измерения проводились на базе университета Париж-Эст.

- **Рентгеновские дифрактограммы (РФА)** были сняты на дифрактометре XRD-6000 с использованием CuK α (длина волны (λ)=0,15418 нм) при скользящем падении пучка. Напряжение составило 40 кВ, ток до 30 мА. Экспериментально были исследованы пленки Mod-G и LMod-G, нанесенные на поверхность стекла, а также пленки GO и восстановленного GO, изготовленные при тех же условиях. Для сравнения использовались данные, полученные на чистом графите, взятые из базы данных RRUFF. Измерения проводились на базе ЦКП ТГУ.

- **Исследование смачиваемости** проводились с использованием анализатора формы капли Krüss. Капли объемом 3 мкл наносились на поверхность образца, измерение значений контактного угла происходило мгновенно.

2.3. Результаты и их обсуждение. Лазерное облучение Mod-G

Гипотеза, выдвинутая в этой главе, заключается в том, что при воздействии лазерного излучения на структуру Mod-G можно добиться схожего эффекта, что и при восстановлении GO — удаления функциональных групп и восстановления sp^2 -гибридизованного углерода при комбинации фотохимического и фототермического воздействия, индуцированного лазером. На Рисунке 11 схематически изображен процесс функционализации графена солями ADT-COOH и восстановление до графена при воздействии лазерного излучения.

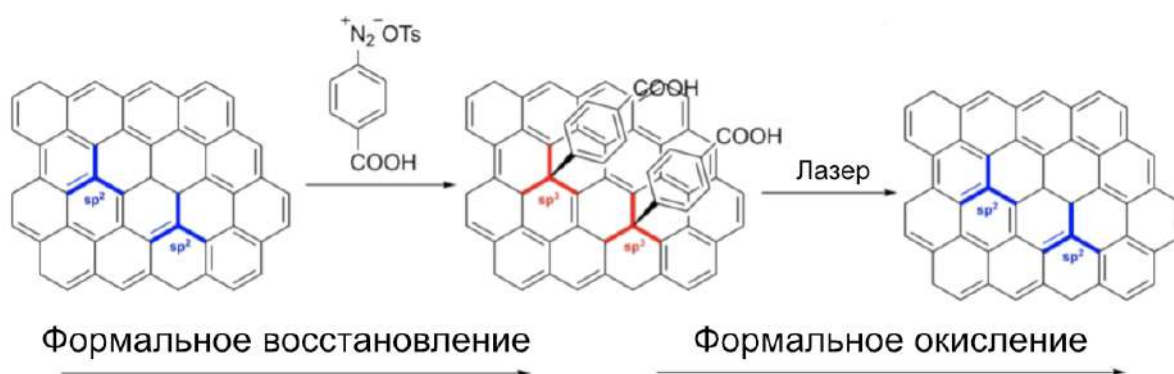


Рисунок 11 — Процесс функционализации солями с последующим облучением лазером, и восстановлением структуры графена.

Однако существенным отличием от восстановления GO является то, что технически в данном случае 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 diazonium химии.

Наиболее наглядным и быстрым способом оценки внесенных с помощью лазера изменений является оценка электрических свойств. Помимо простого измерения сопротивления толстых пленок LMod-G с помощью мультиметра, проводимость LMod-G оценивалась с помощью CS-AFM. На Рисунке 12а представлен внешний вид образца, который представляет собой пленку LMod-G на

стеклянной подложке с контактами из медной ленты и серебряной пасты. В данном случае работа происходила уже не с монослоем Mod-G, а относительно толстой пленкой, что более применимо для изготовления реальных образцов. На пленке можно увидеть тонкую равномерную область, а также более темное “кофейное кольцо”, образовавшееся при высыхании пленки. Измерения проводились на обеих областях. Кантиливер АСМ подводился к интерфейсу LMod-G/стекло. Морфология, полученная в такой конфигурации представлена на Рисунке 12б. Толщина пленки LMod-G составила $\sim 2,7$ мкм, при этом поверхность оказалась достаточно пористой, так как при облучении происходит интенсивное выделение газа и терморасширение структуры, что было также показано в работах по лазерному облучению GO [11,50].

На Рисунке 12в показана карта проводимости той же области, где стеклянная подложка демонстрирует свойственное ей диэлектрическое поведение, в то время как в области 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. Для лучшего понимания структуры была также исследована морфология более крупного кластера LMod-G (Рисунок 12г), его толщина составила около 3 мкм (с расчетом от пленки Mod-G, как показано на Рисунке 12а).

Такие большие значения толщины в мкм по сравнению с размером единой чешуйки Mod-G толщиной около 1 нм обусловлены несколькими факторами. Во-первых, на поверхность стекла наносится не один слой Mod-G, а большое количество слоев с относительно неравномерным распределением по поверхности стекла. Во-вторых, лазерное облучение приводит к частичной абляции, выделению газов, и увеличению пористости структуры, что, соответственно приводит к увеличению толщины образца [51]. В литературе показано, что толщина пленок восстановленного лазером GO может составлять до 500–600 мкм в зависимости от мощности лазерного излучения, толщины пленки и других условий, в нашем случае наблюдается похожее поведение.

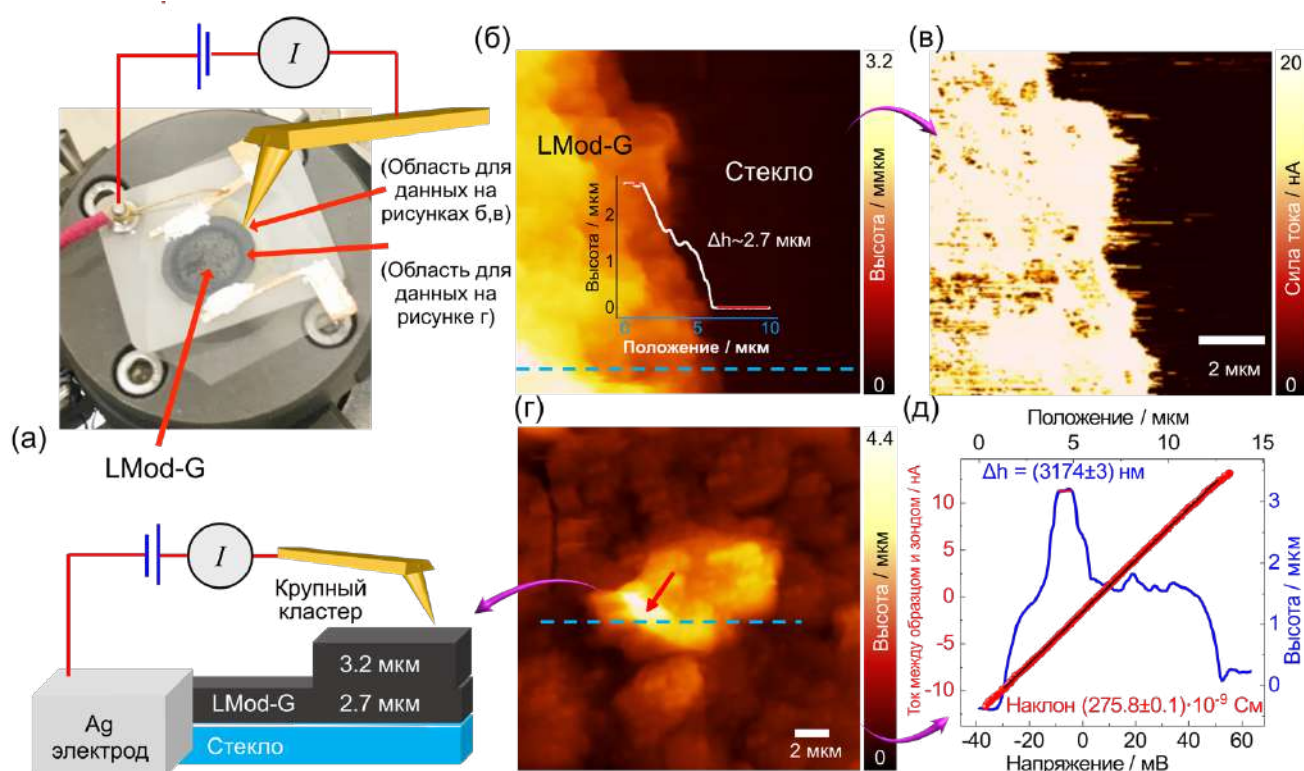


Рисунок 12 — а) Конфигурация проведения измерений с токопроводящей АСМ; б) Интерфейс LMod-G/стекло в АСМ; в) Токовая карта на том же интерфейсе; г) Морфология крупного кластера LMod-G, д) Сечение на этом кластере, значения тока и профиль высоты.

На данном участке также была снята вольтамперная характеристика (ВАХ), которая демонстрирует линейный характер. Электрическая проводимость LMod-G составила $275,8 \cdot 10^{-9} \text{ См}$. Более того, такой омический контакт является нетипичным результатом для функционализированных графеновых материалов [52]. Было показано, что при воздействии лазера действительно происходит восстановление электрической проводимости, тогда как изначальная пленка Mod-G проявляла слабую электрическую проводимость.

Далее с помощью ИКС было показано, что появление проводимости связано непосредственно с удалением арильных групп и восстановлением sp^2 гибридизации (Рисунок 13). В качестве референса был снят спектр чистой подложки (полиимид), а также исследованы спектры пленки Mod-G и LMod-G на поверхности полиимида. Так, при нанесении Mod-G появляются характерные колебания группы ОН в области $3500\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$, которые связаны с присутствием 4-карбоксифенил функциональных групп, внесенных при функционализации. Другим

характеристическим пиком является пик колебаний связи C=O, однако эта связь присутствует в самой полиимидной подложке, и не может подтвердить появление данных колебаний после функционализации. Также можно отметить появление колебаний C-H из-за внесения дефектов в структуру графена.

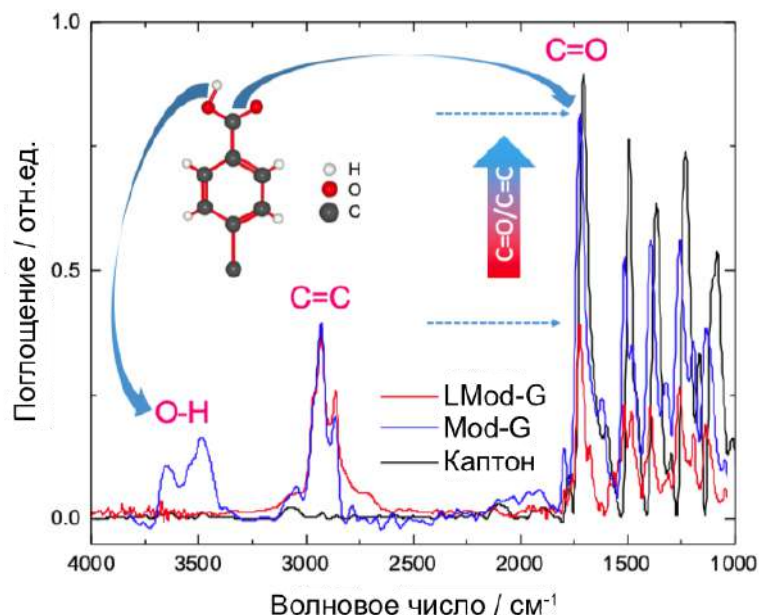


Рисунок 13 — ИК спектр чистого полиимида, а также Mod-G и LMod-G на его поверхности.

После лазерного облучения происходит удаление пиков, вызванных колебаниями OH 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.

Удаление арильных групп также приводит к изменению смачиваемости. В предыдущей главе было упомянуто, что пленка Mod-G является супергидрофильной. После облучения материал становится более гидрофобным и значение контактного угла составляет $58 \pm 10^\circ$. Эти значения близки к значениям лазерно-восстановленного GO ($60 \pm 14^\circ$ в сравнительном эксперименте). Данные показаны на Рисунке 14д. Довольно большие значения погрешности связаны с тем, что лазер формирует характерный паттерн на поверхности в обоих случаях, что

приводит к ее неоднородности и несколько отличным свойствам от области к области.

Структурные изменения, внесенные лазерным излучением, также оценивались методами КРС и РФА, традиционно используемыми для оценки качества углеродных структур. В качестве подложки в обоих случаях использовалось предметное стекло. Для сравнения аналогичные эксперименты были проведены с GO и rGO. Восстановление GO было проведено при тех же условиях, что и облучение Mod-G.

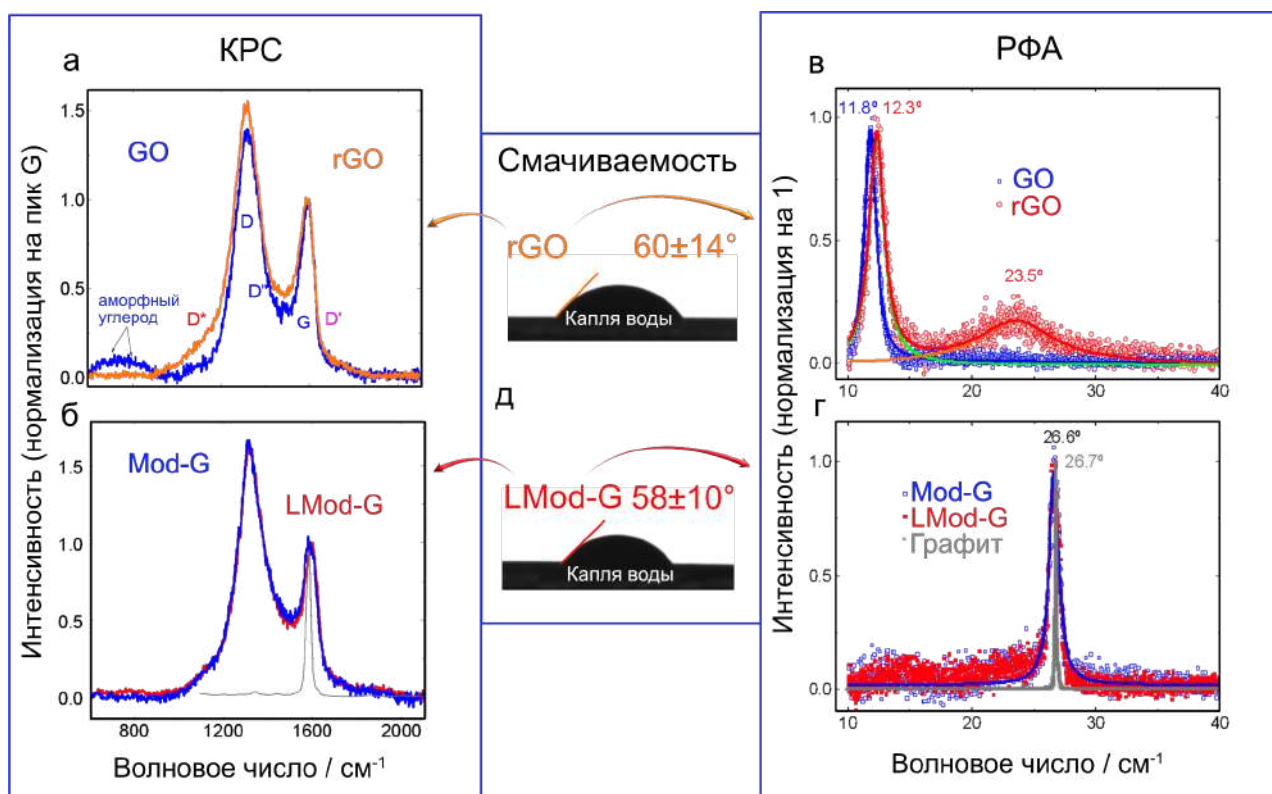


Рисунок 14 — Спектры КРС а) GO и rGO; б) Mod-G и LMod-G; Спектры РФА в) GO и rGO; г) Mod-G и LMod-G; д) Значения контактного угла для rGO и LMod-G.

На спектрах КРС как для GO-rGO, так и для Mod-G-LMod-G наблюдаются колебательные моды D ($\sim 1350 \text{ см}^{-1}$) и G ($\sim 1580 \text{ см}^{-1}$) (Рисунки 14а и 14б). G пик является поперечной модой в плоскости слоя. Этот пик характерен для графита и других углеродных материалов, находящихся в состоянии гибридизации sp^2 . Данная мода появляется в связи с комбинационным рассеянием с участием фононов из центра зоны Бриллюэна. Пик D характерен для графеновых материалов, которые содержат дефекты, и отражает колебания продольных и

поперечных фононов на краю зоны Бриллюэна. В случае GO и rGO также можно идентифицировать широкий пик в области 800 см^{-1} , связанный с наличием аморфного углерода. Отчетливый и интенсивный пик D свидетельствует о высокой дефектности обоих материалов. По соотношению интенсивности пиков D/G можно судить о кристалличности. В случае конверсии GO в rGO происходит увеличение этого соотношения, в то время как для Mod-G/LMod-G данное соотношение остается практически неизменным, что свидетельствует о том, что лазерная модификация в случае Mod-G влияет на кристалличность в меньшей степени. Тем не менее наличие дефектов приводит к уширению пика G по сравнению с эталонным спектром чистого графена. Так, было показано, что Mod-G представляет собой дефектную структуру, однако более кристалличную, чем его ближайший аналог — GO. При этом лазерное излучение практически не вносит изменений кристалличности.

Эти данные были также подтверждены с помощью РФА (Рисунки 14в и 14г). Лазерное излучение не вносит существенных изменений в дифрактограммы, Mod-G и LMod-G характеризуются острым интенсивным пиком на $26,7^\circ$, что соответствует значению для графита с идеальной sp^2 структурой. Отличие от графита заключается в уширении пика, что связано с меньшей степенью кристалличности Mod-G и LMod-G по сравнению с графитом. Наличие сильного графитового пика связано с тем, что после высыхания пленки Mod-G на поверхности стекла могут образовываться кластеры графита. Дифрактограммы GO и rGO в свою очередь существенно отличаются от результатов для Mod-G, а также показывают заметные различия после лазерной обработки. Дифракционный пик на 11° (плоскость 002) сдвигается после лазерного восстановления, при этом появляется пик на $23,5^\circ$, связанный с образованием графена. Сдвиг пика (002) после восстановления связан с уменьшением постоянной решетки после удаления воды и кислородсодержащих групп. Так, кристалличность Mod-G и LMod-G оказалась выше, чем у других материалов на основе графена, полученных с помощью электрохимического синтеза [53].

В тексте несколько раз упоминалось о смене состояния гибридизации углерода. Экспериментально данное утверждение подкрепляется данными РФЭС (Рисунок 15). В данном случае в качестве подложки использовался ПЭТ.

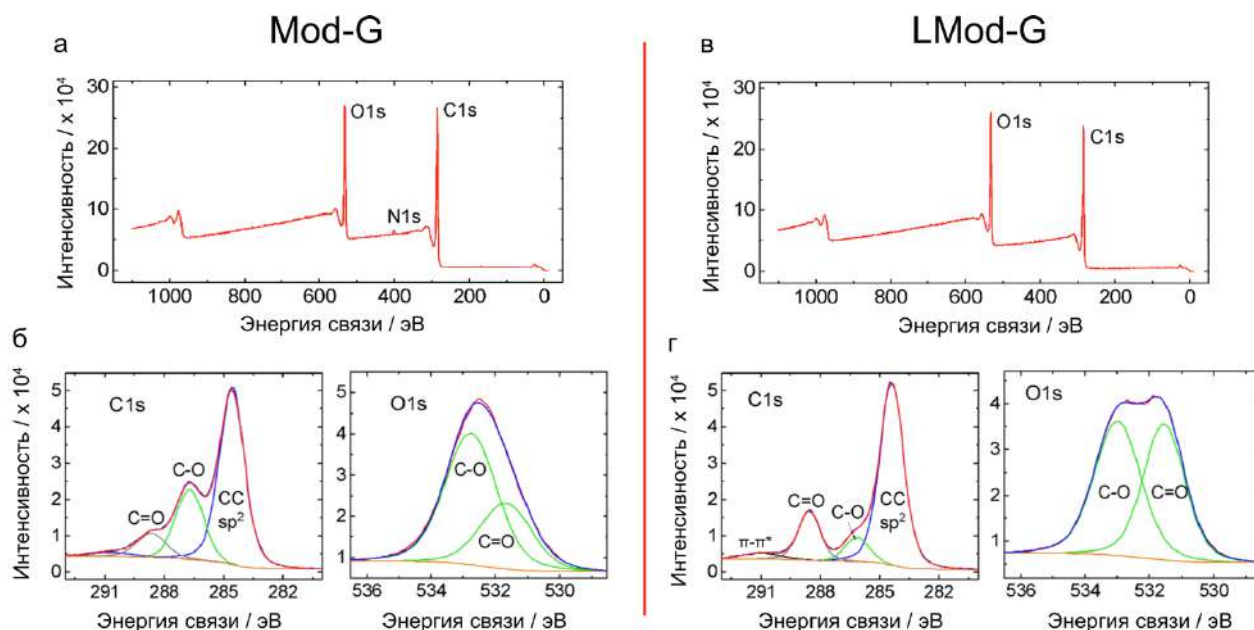


Рисунок 15 — Спектры РФЭС. а) Обзорный спектр пленки Mod-G; б) Спектры высокого разрешения областей C1s и O1s для Mod-G; в) Обзорный спектр LMod-G; г) Спектры высокого разрешения областей C1s и O1s для LMod-G.

На рисунке 15 приведено сравнение обзорных спектров и узких областей C1s (285 эВ) и O1s (533 эВ) для Mod-G и LMod-G. В обоих случаях именно эти пики являются основными. 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). После лазерного облучения происходит радикальное изменение соотношения компонент. Так лазерное излучение приводит к снижению содержания C–O, при этом увеличивается содержание O–C=O. Полностью изменение содержание кислорода в такой постановке эксперимента оказалось проблематично за счет влияния самой подложки из ПЭТ (спектр O1s после облучения имеет характерную форму для ПЭТа, в следующей главе этот фактор будет рассмотрен более подробно). 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.

Также интересно, что до облучения на обзорном спектре можно увидеть наличие азота ($N1s$, 399,6 эВ), что вызвано формированием $-N=N-$ группы в процессе функционализации. После облучения азот выделяется в виде газа и отсутствует в спектре. РФЭС спектры были сняты и на последующих этапах работы, результаты оказались воспроизводимы, также проведено сравнение с экспериментальными спектрами чистого ПЭТ. На следующих этапах работы ПЭТ использовался в качестве подложки почти во всех случаях.

2.4. Заключение. Положение выносимое на защиту

Глава 2 посвящена исследованию лазерного облучения Mod-G, процессов, происходящих при этом, и оценке изменения свойств поверхности. В пункте 2.1. рассмотрена литература по теме необходимости лазерной обработки функционализированного графена и ее возможностей, в пункте 2.2. описаны экспериментальные методы, посвященные лазерной обработке Mod-G и исследованию свойств поверхности до и после облучения. Пункт 2.3. описывает непосредственно экспериментальные результаты. Показано, что лазерная обработка Mod-G приводит к удалению арильных групп (показано с помощью ИКС, РФЭС), при этом в отличие от лазерного воздействия на GO в данном случае формально происходит окисление, а не восстановление. Лазерное излучение не существенно влияет на кристалличность (КРС, РФА). После облучения поверхность становится более развитой (АСМ) и более гидрофобной (контактный угол). Для будущих практических применений существенно, что после облучения поверхность становится электропроводящей (АСМ, прямое измерение сопротивления). В главе 2 для разных методов анализа использовались разные подложки, в зависимости от специфики эксперимента. По факту, использование каждой из них имеет практическую ценность для практических приложений. Однако полимерные подложки являются наилучшими кандидатами для разработки

гибкой электроники. Поэтому в следующих главах пойдет речь о лазерном облучении именно на полимерных подложках.

Положение, выносимое на защиту: Способ удаления арильных групп, присоединенных к поверхности графена, функционализированного диазониевыми солями (Mod-G) при воздействии лазерного излучения с формированием электропроводящей пористой поверхности.

Глава 3. Формирование лазерно-индуцированных композитов LMod-G/ПЭТ

3.1. Литературный обзор. Формирование графен/полимерных композитов

3.1.1. Графен/полимерные композиты и методы их изготовления

Свойства графена имеют высокую практическую ценность для применения в изготовлении (нано)композитов. В литературе показаны способы использования как чистого, так и функционализированного графена для создания композитов с такими функциональными материалами как металлоорганические каркасы, биоматериалы, органические кристаллы и полимеры [4]. В частности, комбинация свойств графена и полимера позволяет получать композиты с повышенной гибкостью и долговечностью, ограниченной свойствами самого полимера, и управляемыми оптическими, электрическими, и тепловыми свойствами [54–56].

Существует три вида графен/полимерных композитов:

- 1) полимерные композиты с графеном в качестве наполнителя;
- 2) слоистые графен/полимерные пленки;
- 3) графеновые чешуйки, функционализированные полимерами.

Наибольший интерес для промышленности и практического использования представляет первый тип композитов. Синергетический эффект полимерной матрицы и графенового наполнителя предлагает альтернативу проводящим чернилам и гибким электронным компонентам [57–59]. С одной стороны, молекулярная структура полимеров позволяет регулировать гибкость и кристалличность композита, с другой стороны, графен с его низкой плотностью, высокой химической стабильностью и высокой подвижностью носителей заряда придает конечному материалу механическую прочность и электрическую проводимость. Ключевой особенностью этой комбинации является то, что изменение химического состава полимеров и типа функционализации графена открывает неограниченные возможности для получения функциональных нанокомпозитов с желаемыми свойствами.

Известно несколько способов получения объемной смеси графен/полимер с однородным распределением чешуек в матрице для усиления взаимодействий

между двумя фазами [60]. Самым простым является подход на основе перемешивания растворов [57] (Рисунок 16а). В данном случае дисперсия на основе графена смешивается с раствором полимера, далее растворитель удаляется. Для данного метода критична совместимость наполнителя и матрицы с целью достижения наибольшей однородности, а значит, зачастую необходима предварительная функционализация графена для работы с различными типами полимеров (например поликапролактон, полиметилметакрилат, полиуретан). Примером успешной реализации такого подхода служит объединение GO и поливинилацетата с различными концентрациями. Однако метод перемешивания растворов имеет недостатки, в том числе использование токсичных растворителей и повторную агрегацию графена в процессе изготовления.

Второй способ изготовления графен/полимерного композита — *in-situ* полимеризация [61]. Графен замешивается с мономером или преполимером, затем происходит процесс полимеризации. Так происходит формирование полимеров с высокой растворимостью и сильным взаимодействием между матрицей и графеном (как чистым, так и функционализированным). Сложности, связанные с использованием этого метода, объясняются повышенной вязкостью во время полимеризации, которая влияет на загрузку наполнителя (Рисунок 16б), а также агломерация. В качестве матрицы в данном случае часто используется полианилин.

Смешение расплава — третий известный подход, при котором чешуйки графена включаются в термопластичную полимерную матрицу. В данном случае происходит плавление полимера при повышенных температурах и замешивание с графеновыми чешуйками в форме порошка с использованием экструдера. Следуя этой процедуре, функционализированный GO был смешан с расплавленным полипропиленом с образованием нанокомпозита с улучшенной термической стабильностью [62]. Тем не менее, слишком высокие температуры могут привести к деградации полимера.

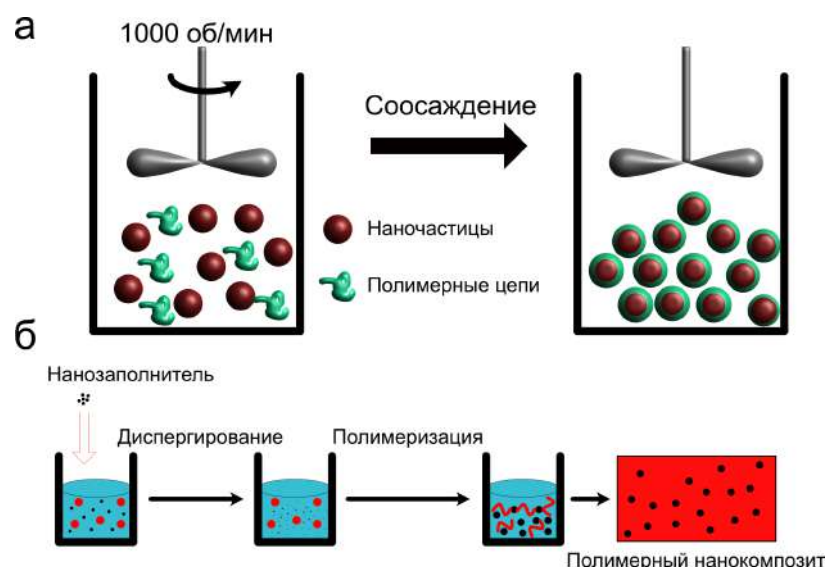


Рисунок 16 — Иллюстрация процессов формирования графен/полимерного композита с использованием а) смешивания растворов, б) *in-situ* полимеризации

Все упомянутые подходы имеют 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.

Альтернативным подходом является локальная селективная обработка графеноподобного материала, нанесенного на поверхность уже готового полимера. При обработке поверхности вопрос равномерности распределения частиц в матрице сводится к вопросу нанесения однородных пленок и подбора условий, происходит более экономичный расход материалов, а также упрощение технологических процессов изготовления композитов.

3.1.2. Электрические свойства графен/полимерных композитов

Важным направлением в разработке графен/полимерных композитов является увеличение электрической проводимости композита при использовании графена в качестве наполнителя. Основная идея заключается в том, чтобы электроны проходили через диэлектрическую матрицу с меньшим сопротивлением. Так, чешуйки графена выступают проводниками, и для того, чтобы поверхность композита стала проводящей, необходима равномерность распределения чешуек в матрице. Проводимость композита сильно возрастает,

когда концентрация превышает порог перколяции, с этого момента проводимость определяется по формуле:

$$\sigma_c = \sigma_f(\varphi - \varphi_c)^t \quad (1)$$

где σ_c — электрическая проводимость композита, φ — объемная концентрация наполнителя, φ_c — порог перколяции, t — степень масштабирования, σ_f — проводимость наполнителя (отдельно). В идеале, для достижения наиболее высокой электрической проводимости необходимо уменьшать φ_c и увеличивать σ_f [63]. Для графена в полимерных матрицах были достигнуты низкие пороги перколяции (минимальное количество наполнителя для появления у композита электрической проводимости) — например, 0,15 объемных % rGO в поливинилхлориде/поливинилацетате [64] и 0,1 объемный % чистого графена для композита графен/полистирол [65]. Улучшение электрических характеристик связано с увеличением удельной площади поверхности и появлению перекрывающихся π -связей с введением двумерной структуры графена. Показано, что при малом количестве наполнителя, ниже порога перколяции проводимость невысокая, затем при увеличении наполнителя формируются кластеры графена, что приводит к увеличению проводимости. На данном этапе происходит образование проводящих паттернов при соединении чешуек.

3.1.3. Лазерная обработка для получения графен/полимерных композитов

Лазерное облучение уже применялось для изготовления композитов с несколькими типами полимеров, включая полиэтилентерефталат (ПЭТ), полибутилентерефталат, поликарбонат и полистирол [66]. Несмотря на то, что большинство длин волн лазера не взаимодействует с прозрачными полимерами, облучение светопоглощающих примесей на основе графена или других наночастиц [67–69] способствует поглощению света в полимерной матрице с последующим преобразованием в тепловую энергию. Этот эффект приводит к карбонизации полимера с резким изменением оптических свойств, что является основой для лазерной маркировки [68,70] (Рисунок 17). Так, было показано формирование

графен/полимерного композита при механическом замешивании графена и полипропилена с разной объемной концентрацией графена. Затем полимерные пластины толщиной 3 мм были приготовлены с помощью экструдера при температуре 190 °С. Полученные композиты дополнительно облучали лазером с длиной волны 1064 нм. Облученные области меняют цвет на черный, таким образом происходит маркировка прозрачных полимеров. Тем не менее, несмотря на использование локальной лазерной обработки, графен, как и в предыдущих случаях, загружается в весь объем полимера [71]. В более поздних работах проводилось совершенствование данной технологии лазерной маркировки [70].

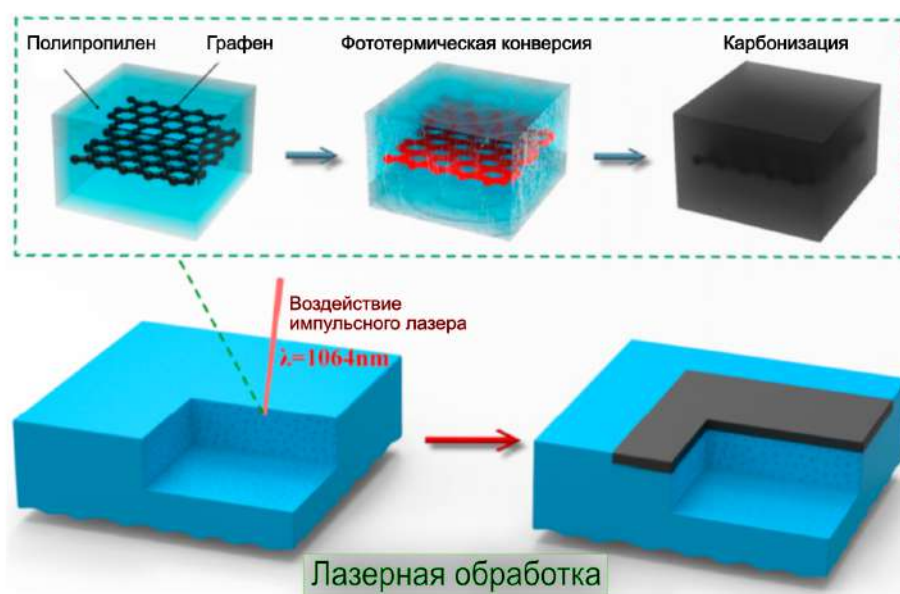


Рисунок 17 — Схематичное изображение процесса формирования композита на основе графена и полипропилена при воздействии лазерного излучения. Адаптировано из [71].

Другим успешным подходом оказалось нанесение красителя на поверхность полимера с помощью струйной печати, с последующим облучением лазером ближнего ИК диапазона ($\lambda=808$ нм) [70]. При воздействии лазера происходит плавление чернил в верхний слой полимера, карбонизация и маркировка полимера. Полученная структура прочная и устойчивая к истиранию. После облучения агломерированные частицы находятся внутри верхних слоев поверхности полимера, а сама поверхность становится более шероховатой. Авторы предлагают следующий механизм взаимодействия: лазерное излучение поглощается углеродными частицами, находящимися в составе красителя, что

приводит к значительному росту температуры. Пленка толщиной в 400 нм поглощает 27% света, при этом достигнутой температуры достаточно для плавления верхнего слоя полипропилена (2 микрона). Схематично механизм показан на Рисунке 18.

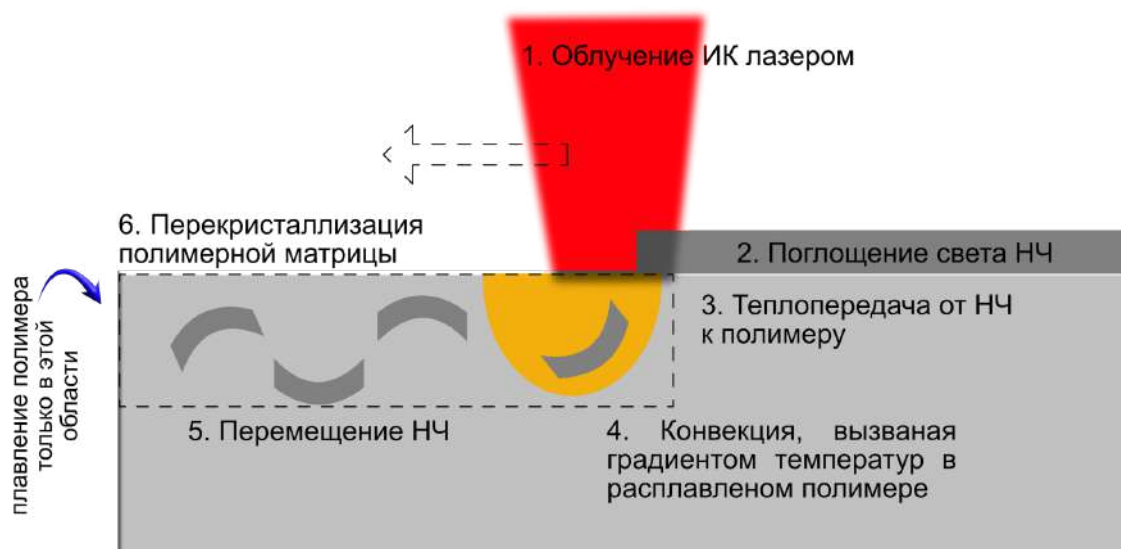


Рисунок 18 — Процесс лазерно-индуцированного формирования композита между красителем и полимером. Воспроизведено из [70].

Технология, показанная в данной работе, не предусматривает формирование графен/полимерного композита, но происходящие процессы наиболее близки к рассмотренным в данной диссертации, так как происходит лишь локальное вплавление наполнителя в верхние слои полимера с использованием лазерного излучения.

Одним из наиболее распространенных применений лазерной обработки поверхности для изменения свойств полимера, особенно электрических, является формирование лазерно-индуцированного графена (LIG) [72]. В большинстве случаев LIG получают при облучении поверхности полиимида CO_2 лазером. При этом происходит локальный нагрев (более $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$) и карбонизация с образованием пористого графенового материала на поверхности полимера. В области облучения происходит разрушение связей C-O , C=O , C-N , что приводит к перестройке атомов углерода и формированию графена [73]. Регулируя параметры лазера, можно настроить оптические и электрические свойства в широком диапазоне [74–76]. Одним из основных недостатков этого технологического подхода является плохая

адгезия LIG к исходной полимерной подложке. Для изготовления композита на основе LIG осуществляют его перенос на другие подходящие полимеры, такие как полидиметилсилоксан (PDMS) [77], или делают инкапсуляцию [78,79] (Рисунок 19а). Инкапсуляция как правило проводится с использованием термопластичных полимеров (например поливинилацетата [80]) и позволяет регулировать гидрофобность покрытия. В свою очередь, напрямую получить LIG на прозрачных полимерах, таких как PDMS и ПЭТ проблематично в связи с тем, что, как уже было упомянуто, большинство длин волн лазера не взаимодействуют напрямую с прозрачными полимерами. Перенос LIG с полиимида на другие подложки также был продемонстрирован с использованием лазерного-индуцированного переноса (laser-induced forward transfer, LIFT), который позволяет использовать твердые или жидкие материалы в качестве доноров для выполнения одностадийного осаждения LIG [81].

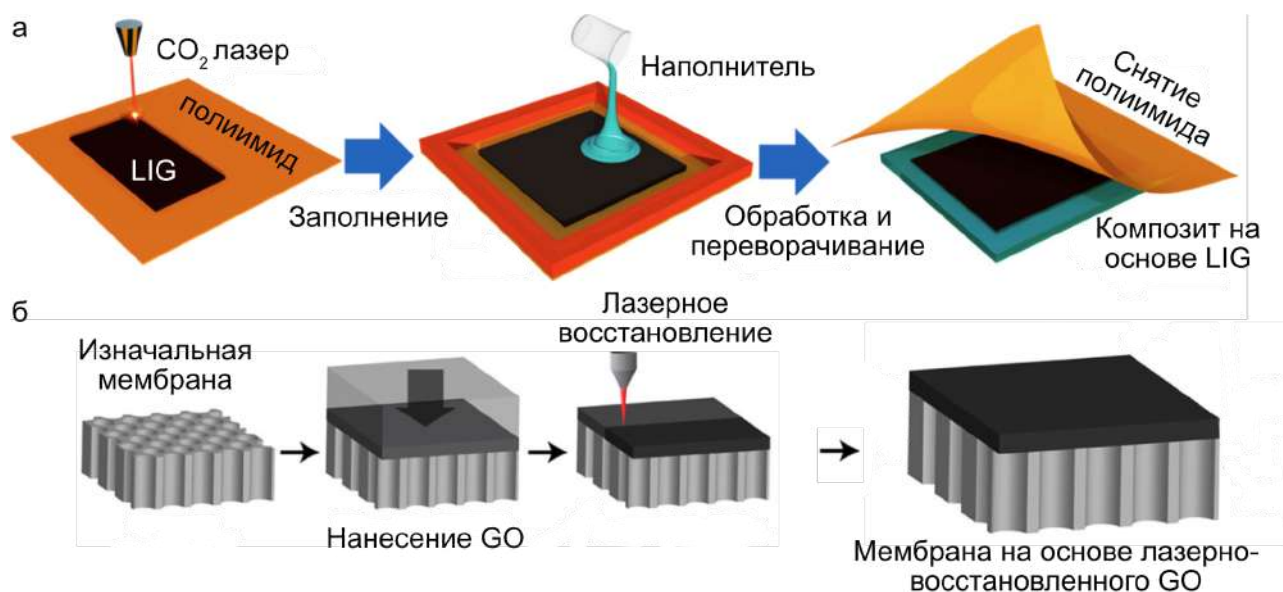


Рисунок 19 — а) Процесс создания LIG и его инкапсуляция с помощью PDMS; б) Изготовление мембраны на основе лазерно-восстановленного GO.

В абсолютном большинстве работ используются углекислотные лазеры с длиной волны 10,6 мкм, что обеспечивает почти исключительно тепловое воздействие на полиимид при формировании LIG. Полученные после инкапсуляции композиты используются в качестве мембран, электродов

суперконденсаторов. Тем не менее, необходимость ламинирования усложняет технологию и ограничивает возможности применения.

Однако существует еще один способ прямого воздействия лазерного излучения для формирования композитов без необходимости постобработки в виде дополнительного ламинирования. В данном случае на готовую подложку наносится пленка с углеродсодержащим материалом в качестве прекурсора графена (пленка на основе углеродных нанотрубок или GO). Нанесенная темная пленка облучается лазерным излучением, и при воздействии высоких температур происходит вплавление углеродного материала в верхние слои полимера (по аналогии с вплавлением чернил). Так, в работе [82] в качестве основы была использована мембрана из полиэфирсульфона, а в качестве пленки-прекурсора графена — GO. Облучение CO₂ лазером привело к формированию пористого высокоэлектропроводящего (209 ± 17 Ом/квадрат) композита для использования в качестве мембраны для очистки воды (Рисунок 19б). Такая технология требует меньше технологических этапов, позволяет варьировать выбор материалов и обладает большим потенциалом для электроники и сенсоров.

Так, лазерное облучение в некоторой степени применялось для изготовления композитов, однако потенциал развития далеко не раскрыт.

3.2. Экспериментальная часть. Лазерно-индуцированное формирование композита LMod-G/ПЭТ, и исследование его физико-химических свойств

3.2.1. Формирование пленок Mod-G на поверхности ПЭТ

Поверхность подложки из ПЭТ толщиной 0,65 мм была предварительно очищена с помощью этанола, ПЭТ был приклеен скотчем на предметное стекло для того, чтобы обеспечить равномерное растекание дисперсии и, в последующем, более равномерное воздействие лазера на пленку. Дисперсия Mod-G наносилась на подложку нужного размера (в большинстве случаев для исследования свойств 1 см x 1 см). Дисперсия наносилась капельным методом и сушилась на поверхности полимера при комнатных условиях. В случае водных дисперсий, сушка занимает

несколько часов, и процедура выполняется один раз. При использовании этанольных дисперсий, пленка высыхает в течение 15 минут, но ее толщины недостаточно для равномерного покрытия всей поверхности ПЭТ, процедура повторялась 3 раза.

3.2.2. Лазерное облучение пленок Mod-G

Облучение пленок Mod-G на поверхности ПЭТ проводилось с использованием установки, в основе которой находится лазерный диод с рабочей длиной волны 438 нм. Диаметр лазерного пятна составил ~50 мкм. Для того, чтобы связать два параметра управления лазером, регулируемые в программном обеспечении (Power и Depth, в относительных единицах) с реальными значениями средней мощности для получения воспроизводимых результатов, использовался измеритель мощности LaserCheck на длине волны 438 нм. Таким образом была составлена карта, отвечающая за корреляцию параметров ПО и значений средней мощности в мВт (Рисунок 20).

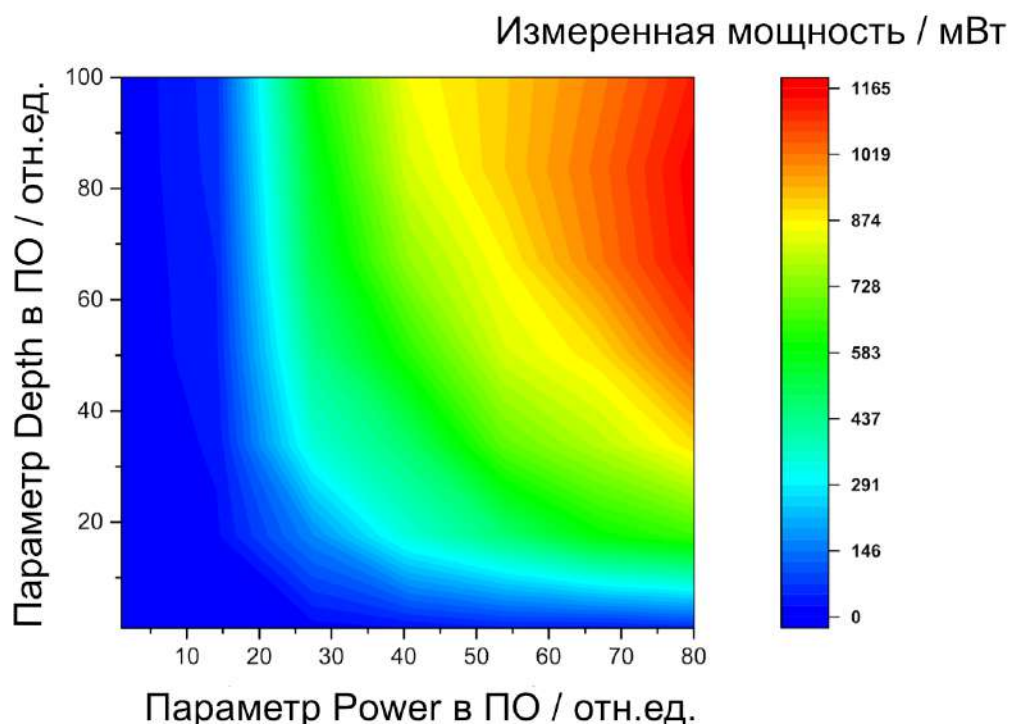


Рисунок 20 — Карта распределения средней мощности воздействия лазера при разных значениях параметров Power и Depth, установленных в ПО

В процессе экспериментального подбора значений мощности было обнаружено, что при облучении со значениями менее 150 мВт практически не происходит модификации пленки, изменения ее состава и свойств, в диапазоне 150 — 300 мВт происходит радикальное изменение морфологии, пористости, смачиваемости, электрических свойств, материал частично вплавляется в ПЭТ, а при значениях свыше 300 мВт происходит более полное плавление в ПЭТ, при этом значениями электрического сопротивления можно управлять. Таким образом, сохраняя единую технологию, но варьируя среднюю мощность лазерного излучения возможно как создание электропроводящей пленки LMod-G на поверхности подложки без плавления в полимер, так и формирование композита LMod-G/ПЭТ.

Концентрация дисперсии 4 мг/мл оставалась неизменной и была выбрана как типичная для дисперсии GO, синтезированного модифицированным методом Хаммерса. Для сравнения была также изучена морфологии пленок до и после облучения при использовании дисперсии с концентрацией 2 мг/мл и 6 мг/мл. Однако, в случае концентрации 2 мг/мл пленка, формируемая на поверхности слишком неоднородна, а в случае 6 мг/мл наблюдается сильный осадок в дисперсии. Так, концентрация 4 мг/мл была сохранена как наиболее оптимальная. На Рисунке 21 показаны оптические изображения поверхностей до и после лазерного облучения с использованием дисперсий разной концентрации.

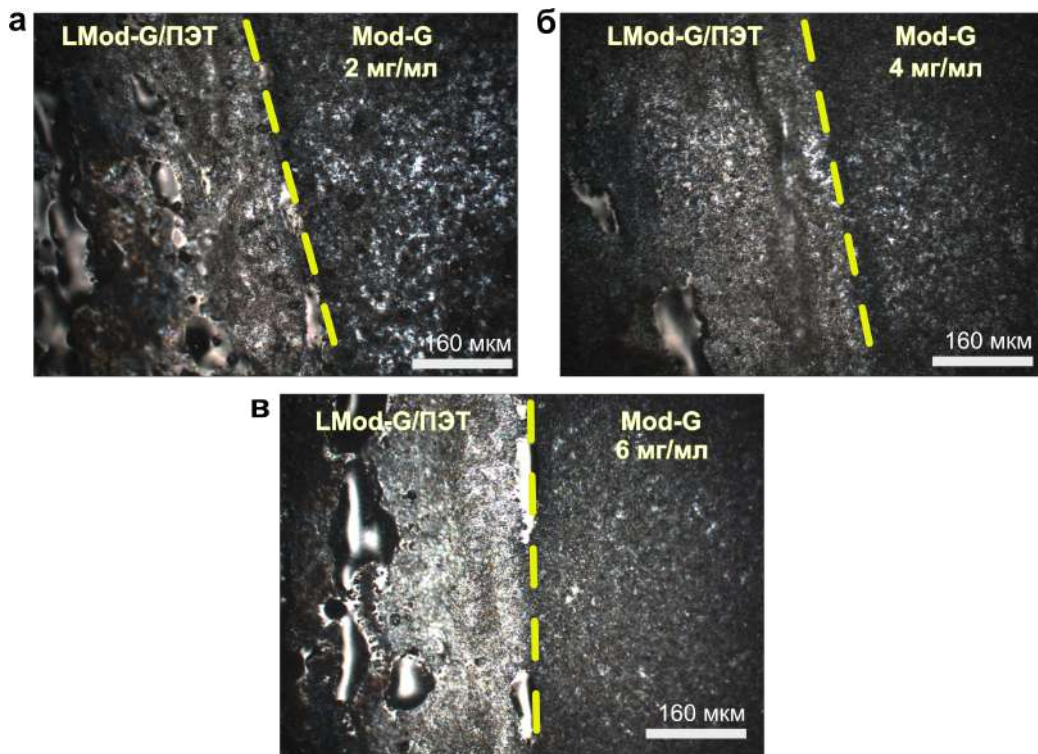


Рисунок 21 — Оптические изображения пленок Mod-G на поверхности ПЭТ и поверхности после лазерного облучения Mod-G при концентрации дисперсии а) 2 мг/мл, б) 4 мг/мл, в) 6 мг/мл.

После облучения образцы промывали дистиллированной водой и держали в ультразвуковой ванне в течение 5 минут для удаления продуктов горения и не расплавленного Mod-G с поверхности. Внешний вид образца после сушки продемонстрирован на Рисунке 22.



Рисунок 22 — Внешний вид композита LMod-G/ПЭТ.

3.2.3. Изучение свойств LMod-G/ПЭТ

- **Оптическая микроскопия.** Изображения пленки Mod-G на поверхности полимера и поверхности композита LMod-G/ПЭТ были сняты в режиме отражения с использованием камеры Newton 920 (Andor) в ТПУ. Полученные снимки дают информацию о состоянии пленки и об изменении структуры композита при воздействии лазерного излучения с разной мощностью.

- **Изображения растровой электронной микроскопии (РЭМ) и элементный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС)** были сняты на двух разных установках. 1 — SEM "Quanta 200 3D", FEI, USA, на базе ЦКП ТГУ; 2 — Apreo S, Thermo Fisher Scientific SEM, на базе университета электронных наук и технологий Китая, Чэнду. Использовался детектор вторичных электронов, ускоряющее напряжение — 20 кВ. Для получения изображения с некоторых образцов, обладающих слабой электрической проводимостью, дополнительно использовалось золотое напыление. Изображения позволяют оценить изменения однородности, формирование пор, предположить процессы, происходящие с материалом при лазерной обработке, сделать вывод о механизме формирования композита, а также оценить его толщину при изучении изображения поперечного сечения образца. ЭДС позволяет оценить изменения в соотношении углерод/кислород, свидетельствующие об удалении арильных групп, карбонизации, оценить равномерность распределения элементов и наличие примесей.

- **Прямые измерения сопротивления** проводились с помощью мультиметра для быстрой оценки электрических свойств материалов (электрическое сопротивление). Контакты были выполнены из медной ленты с серебряной пастой, нанесенной тонким слоем на интерфейс LMod-G/ПЭТ / медная лента.

- **РФЭС** использовалась для изучения элементного состава на всех этапах модификации материала. Измерения проводились на установке Thermo Scientific K-Alpha с возбуждением монохроматическим Al K α источником рентгеновского излучения. Размер пятна составил 400 мкм², а величины энергии 50

и 200 эВ для отдельных областей и обзорных спектров соответственно. Компенсация заряда проводилась с помощью электронной и аргонной ионной пушки. Измерения проводились на базе университета электронных наук и технологий Китая, Чэнду. Разложение спектров и обработка данных проводилась с использованием программ Casa XPS и Origin Pro. Для разложения компонентов преимущественно использовалась Лоренцева функция. Вычитание фона проводилось с использованием метода Ширли.

- **Масс спектроскопия (МС) с термогравиметрическим анализом (ТГ)**, выполнены на базе ЦКП ТПУ, Фаткуллиным М.И. и Ивановым А.А. Для эксперимента использовался совмещенный ТГ — DTA анализатор Q600 (TA Instruments, США), соединенный с квадрупольным масс-спектрометром VG ProLab (ThermoFisher Scientific) через кварцевый капилляр, нагретый до 80 °С для лучшего протекания газов по капилляру и исключения конденсации соединений в капилляре. Конец капилляра закреплялся на лазерной головке на расстоянии 2 мм от обрабатываемой точки на поверхности образца.

- **ТГ с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК)** проводили в открытом тигле из корунда в динамической атмосфере аргона со скоростью потока 100 мл/мин, от значений температуры окружающей среды до 1200 °С при скорости нагрева 5 °С/мин. Детекцию выделяющихся газов проводили по относительному соотношению массы к заряду (m/z): для водорода (массовое число), азота, СО, СО₂. Молекулы N₂ и СО имеют одинаковую целочисленную молекулярную массу, поэтому присутствие молекул СО было подтверждено дополнительным детектированием массового числа 14 (атом N) по отношению к разнице 28 линий (N₂, СО) и линии от азота. Масс-спектры получены при энергии ионизации электронным ударом 70 эВ.

- Изменение состояния поверхности при воздействии лазерного излучения изучалось с использованием **высокоскоростной видеосъемки**. Для этого использовалась система на основе CuBr-усилителя яркости с разрешением 500 и 900 кадров в секунду [83]. Изображения формировались с помощью линзы Helios-44M (фокусное расстояние 58 мм). С помощью установки изучалось

воздействие лазера в точке и при сканировании линии с использованием разных мощностей лазера. Измерения выполнялись Г. Мурастовым при помощи доцента ИШХБМТ Ф.А. Губарева.

- **Измерение поверхностного сопротивления** композитов, изготовленных с использованием разных мощностей проводилось бесконтактным методом с использованием системы EddyCus® TF lab 2020 специалистами компании МИНАТЕХ, Москва.

- **Моделирование методом конечных элементов** было использовано для оценки теоретического значения температуры, достигаемой на поверхности в процессе лазерного облучения системы Mod-G/ПЭТ. Расчеты были выполнены с использованием пакета COMSOL Multiphysics аспирантом ТПУ Андреем Аверкиевым.

- Для предварительной оценки возможности использования композита в носимых устройствах была проведена оценка антибактериальных свойств **методом диффузионных дисков**. Были проведены исследования со следующими видами бактерий: *Staphylococcus aureus* (B-6646subsp. aureus 209P), и *Staphylococcus epidermidis* (PCI 1200). Эксперименты проведены доцентом отделения химической инженерии А.П. Черновой.

3.2.4. Тестирование LMod-G/ПЭТ в качестве сенсоров

- **Сенсор изгиба** испытывался с помощью трехточечного метода. Для этого был изготовлен образец LMod-G/ПЭТ в виде прямоугольника размером 80x4 мм². Расстояние между точками составляло 20 мм. Движение индентора контролировалось микропроцессором и шаговым двигателем. Происходил изгиб на 15, 20, 25, и 50 мм (схема показана на рисунке 31). Для каждого диаметра было проведено 1000 циклов сгиба/разгиба и сняты значения электрического сопротивления после каждого десятого цикла.

- Чувствительность к **температуре** была исследована следующим образом: был изготовлен композит LMod-G/ПЭТ, повернут полимером вверх. На сторону ПЭТ ставили плоскодонный стакан с 50 мл горячей воды (~80 °С). Для

считывания температуры воды использовался цифровой датчик температуры DS18B20 с водозащитной трубкой. Кривую зависимости сопротивления образца от температуры воды записывали при охлаждении в условиях окружающей среды.

- Для тестирования **газовых сенсоров** использовались разные условия. Для детектирования *дыхания* использовался омметр, изготовленный на основе Arduino, непрерывно записывающий значения сопротивления при дыхании и прекращении дыхания на сенсор. Для обнаружения *инертных газов* в колбе создавалась атмосфера аргона, в процессе создания атмосферы до достижения насыщения постоянно записывались значения сопротивления. Процедура повторялась несколько раз. Для обнаружения *паров воды* была использована камера с контролируемой влажностью, куда одновременно помещалось 4 сенсора (Рисунок 23). При изменении относительной влажности происходила постоянная запись электрического сопротивления. Измерения производились раз в секунду. Ошибка прибора может составлять до 3%, также внесение шумов может быть вызвано работой вентилятора. В случае детектирования *паров этанола* использовался шприц (Рисунок 23). Объем этанола был доведен до 125 мкл, измерения сопротивления проводились один раз в 14 секунд. Измерения проводились в ТГУ.



Рисунок 23 — Изображение установки для детектирования паров воды и спирта.

Наконец обнаружение CO_2 было проведено при подаче в колбу потока газа, полученного при реакции серной кислоты и гидрокарбоната натрия. Исходный поток CO_2 осушали с помощью CaCl_2 , исключая влияние паров воды.

- Электрохимический сенсор был изготовлен в форме SPE электрода и протестирован в буферном растворе KCl и 0,1 М водном растворе ферроцианида калия. Для измерений использовался потенциостат-гальваностат Electrochemical Instruments P-45X.

3.3. Результаты и их обсуждение. Изготовление композита LModG/ПЭТ, его свойства

3.3.1. Процессы, происходящие при формировании композита

Процессы, происходящие при облучении пленки Mod-G на поверхности ПЭТ, отличаются от процессов, происходящих при прочих равных условиях на стекле или полиимиде. Высокая температура в области лазерного пятна вызывает локальное плавление верхних слоев листового ПЭТ при активном поглощении излучения мультислоями Mod-G, нанесенными на поверхность ПЭТ, с последующим быстрым остыванием. Значения температуры зависят от используемой мощности, длительности импульсов лазера. Для оценки достижимых температур было проведено численное моделирование методом конечных элементов. На Рисунке 24 показаны результаты моделирования импульсного лазерного нагрева Mod-G/ПЭТ с набором значений мощности, которые используются в реальных экспериментах. С последовательным увеличением мощности лазерного излучения ожидается рост температуры и диффузии тепла по образцу. По результатам моделирования показано, что наиболее резкое повышение температуры происходит через одну секунду с момента начала лазерного нагрева. Между тем наблюдается заметное снижение температуры для всех мощностей на пятой секунде. Это явление связано с импульсным характером лазерной нагрузки. Обычно при использовании лазеров непрерывного излучения ожидается стабильное повышение температуры с течением времени до достижения стационарного состояния.

Оценка достигаемых значений температуры необходима для понимания процессов, происходящих при облучении функционализированного графена на поверхности ПЭТ, и установления механизма формирования композита. Так, в первую секунду облучения при значении мощности лазера 179 мВт достигается температура плавления ПЭТ — 260°C. А наибольшая температура ~1250°C наблюдается на третьей секунде при мощности 542 мВт.

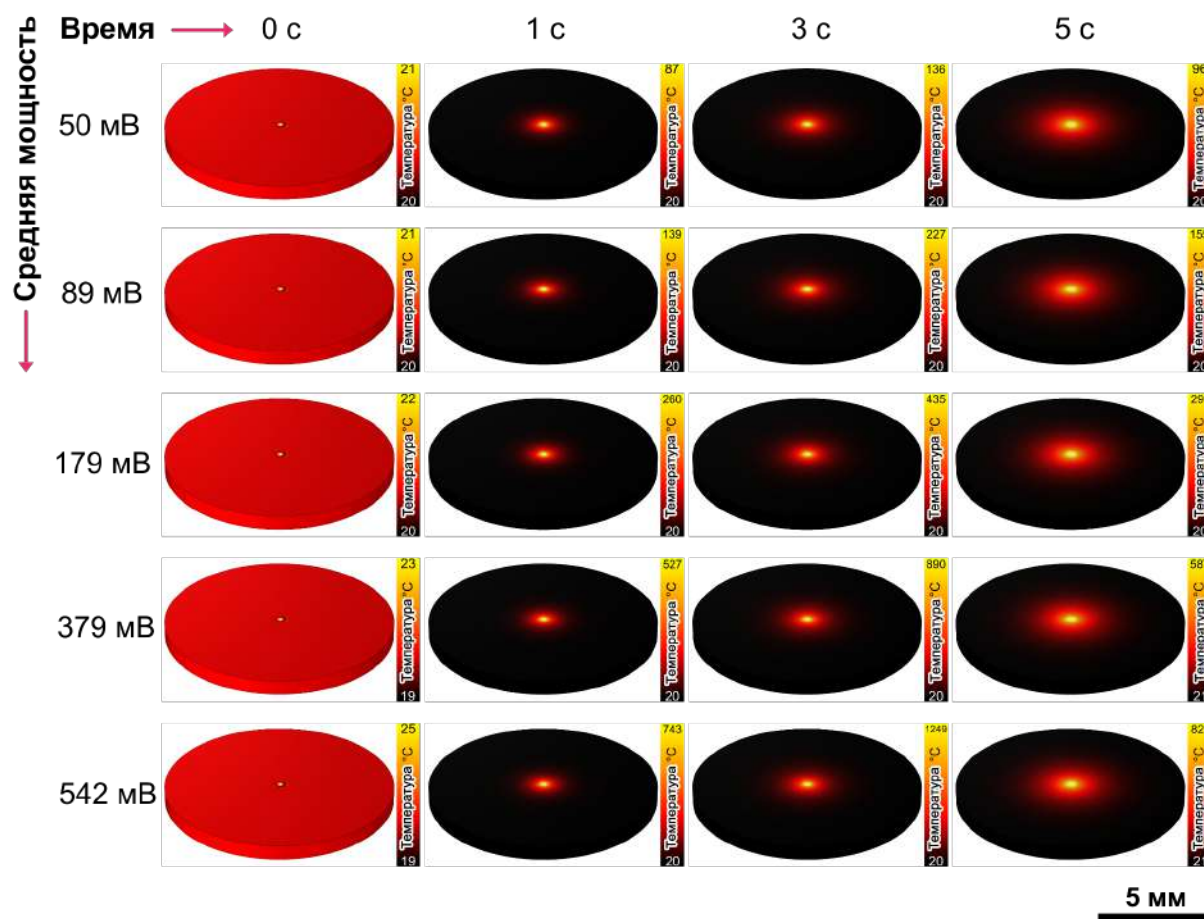


Рисунок 24 — Моделирование температуры, достигаемой через 0—5 секунд после облучения с разными мощностями

Таким образом, по сравнению с облучением пленки на поверхности стекла или термостойкого полиимида, облучение пленки на ПЭТ приводит к плавлению подложки, при этом Mod-G усиливает это взаимодействие, выступая фототермическим преобразователем. Так одновременно происходит не только удаление арильных групп и восстановление структуры графена как было показано

в главе 2 на стекле, но и плавление полимера. При остывании формируется композит на основе лазерно-модифицированного графена LMod-G и ПЭТ.

Реальные образцы были изготовлены при использовании тех же значений мощности лазера, что и для моделирования (50 мВт, 89 мВт, 179 мВт, 379 мВт, 542 мВт), для оценки того как разные температуры влияют на морфологию композита. Полученные результаты обобщены на Рисунке 25. Так, были сопоставлены значения температуры, достигаемой через одну секунду воздействия лазера (наиболее информативное значение), оптические изображения поверхности композита, значения контактного угла, и электрического сопротивления поверхности.

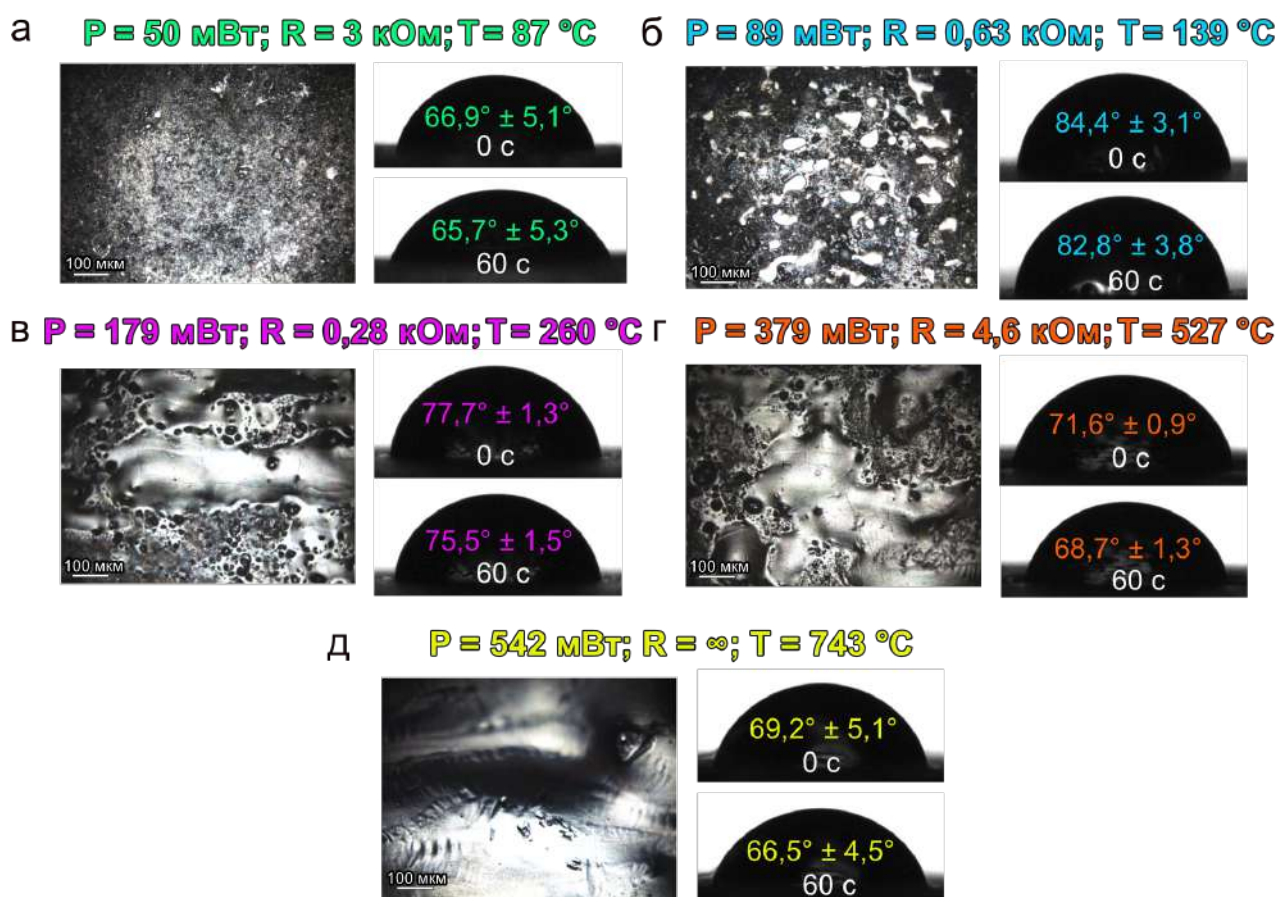


Рисунок 25 — Оптические изображения поверхности LMod-G/ПЭТ, значения величины контактного угла, температура после 1 с облучения и электрическое сопротивление для образцов, облученных с мощностями а) 50 мВт; б) 89 мВт; в) 179 мВт; г) 379 мВт; д) 542 мВт.

При облучении лазером с разными мощностями происходит несколько различающихся процессов, которые приводят к разному состоянию поверхности. По использованию каждой мощности сделаны выводы о происходящих процессах:

1) Если мощность облучения ниже 50 мВт, арильные группы удалены частично, а температура (87 °С) недостаточно высока ни для их удаления, ни для плавления функционализированного графена в ПЭТ. Такая неэффективная с точки зрения формирования композита обработка приводит к относительно высоким значениям электрического сопротивления (3 кОм) и относительно более гидрофильной поверхности (Рисунок 25а).

2) Увеличение мощности до 89 мВт приводит к небольшому снижению сопротивления до сотен Ом (630 Ом), что косвенно указывает на то, что большинство функциональных групп было удалено, но при этом оптические изображения свидетельствуют о том, что лишь небольшая часть графена интегрирована в матрицу, температура недостаточно высокая для плавления полимера (139 °С). Это предположение коррелирует с анализом ТГА-ДТА (Рисунок 26), в данной области температур происходит удаление функциональных групп –COOH [84]. При этом температура все еще недостаточно высока для плавления ПЭТ, поэтому поверхность представляет собой более гидрофобную графеноподобную структуру с просветами, на которых можно увидеть чистый ПЭТ (Рисунок 25б).

3) При использовании мощности лазера 179 мВт, температуры в ~260 °С уже достаточно для достижения точки плавления ПЭТ, что приводит к образованию смешанной поверхности LMod-G/ПЭТ и наименьшему полученному сопротивлению в 280 Ом (Рисунок 25в). Поверхность становится чуть более гидрофильной за счет того, что графен уже интегрирован в полимер, вклад в уменьшение гидрофобности вносят группы –COOH и –ОН с поверхности самого полимера.

4) Дальнейшее увеличение мощности до 379 мВт и соответствующей температуры до 527 °С приводит к уменьшению взаимодействий между чешуйками, на изображениях оптической микроскопии виден сильный вклад

полимера (Рисунок 25г). Смачиваемость показывает такое же увеличение, как и в предыдущем случае, по тому же механизму. Более того, значение величины контактного угла продолжает снижаться, что связано с перекристаллизацией полимера с появлением функциональных групп $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$. Эти группы возникают как продукты разрушения ПЭТ при нагревании и потере молекулярной массы [85].

5) Лазерное излучение с максимальной использованной мощностью (542 мВт) привело к получению композита LModG/ПЭТ, уже не являющегося электропроводящим. Оптическая картина свидетельствует о том, что графен практически не интегрирован в поверхность полимера (Рисунок 25д). Однако количество высвобождаемых гидрофильных групп при нагревании ПЭТ все еще увеличивается, что приводит к уменьшению контактного угла. Отсутствие графеновой фазы в этом случае может быть подтверждено ТГА-ДТА (Рисунок 26), поскольку теоретическая температура достигает 742°C , а Mod-G горит на воздухе при этом значении.

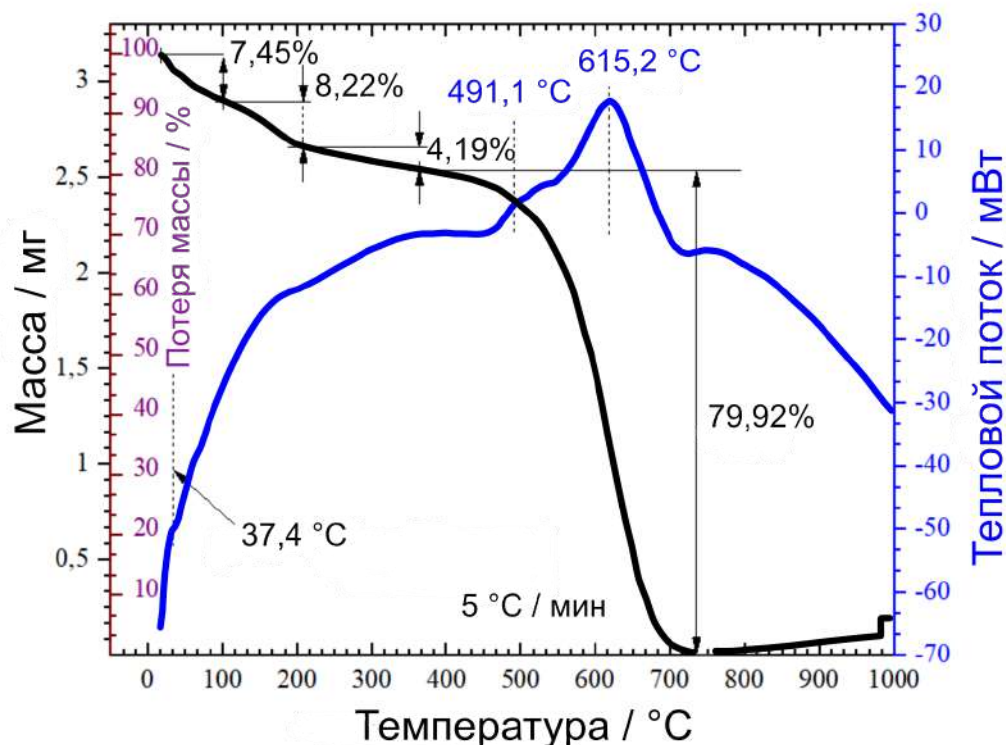


Рисунок 26 — Результаты ТГА-ДТА при нагреве Mod-G на воздухе

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. Видео размещено по ссылке [86].

Видеосъемка подтверждает предположение, что ПЭТ начинает плавиться в течение первой секунды облучения, например, при использовании мощности лазера ~ 300 мВт. Затем область расплавленного полимера расширяется за счет теплопроводности, и достигнутая температура поднимается выше точки кипения ПЭТ (350°C). Эти экспериментальные результаты коррелируют с результатами моделирования. Для визуализации реального процесса облучения, видеозапись была также сделана не только в точке, но и при сканировании лазером линии со скоростью 5 мм/с. Видео размещено по ссылке [87]. Показано, что модификация поверхности в данном случае происходит за счет теплопередачи без кипения ПЭТ. Более явно все происходящие процессы можно было наблюдать в таком же эксперименте с использованием более высокой мощности лазера (~ 450 мВт) [88].

Суммируя результаты, 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 27).

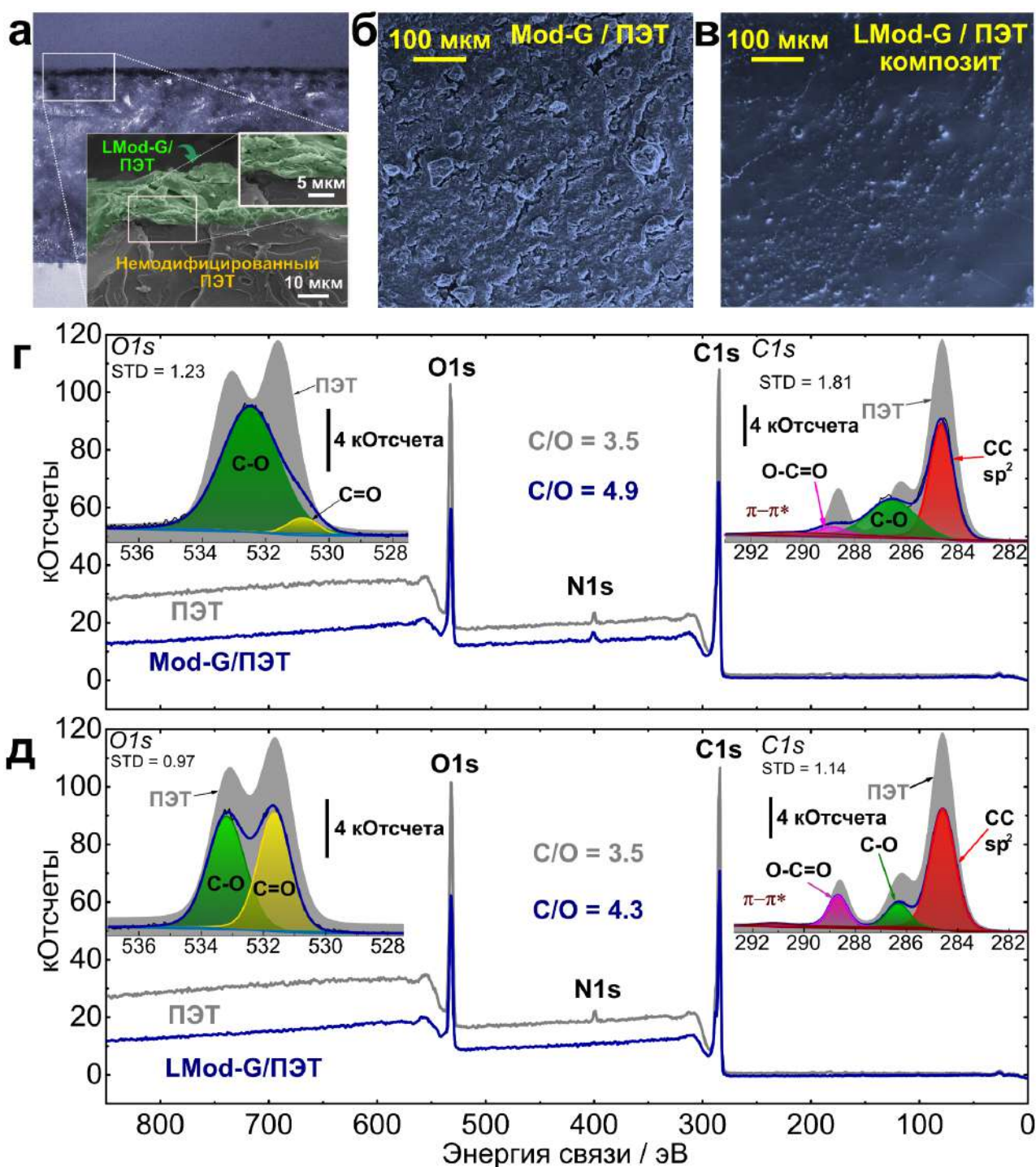


Рисунок 27 — а) Оптическое и СЭМ изображения композита LMod-G/ПЭТ; б) РЭМ изображение необлученного образца; в) РЭМ изображение поверхности композита; г) РФЭС, снятый на пленке Mod-G на поверхности ПЭТ: обзорный спектр, C1s и O1s области; д) РФЭС, снятый на композите LMod-G/ПЭТ: обзорный спектр, C1s и O1s области.

В обзорных спектрах РФЭС до (рисунок 27а) и после (рисунок 27б) облучения лазером, соотношение C/O практически не изменяется (4,9 для Mod-G, и 4,3 для LMod-G). Без формирования композита это нетипичный результат — в

наших предыдущих работах [55] и в литературе показано, что при восстановлении ГО происходит формирование проводящих дорожек, карбонизация, а значит увеличивается содержание углерода. Однако такие результаты справедливы для подложек типа стекла, когда не происходит вплавление графена в полимер. В данном случае наличие кислородного пика обусловлено присутствием самого полимера в поверхностном слое. Для сравнения обзорный спектр чистого ПЭТ показан на графике серым цветом. Также после облучения происходит исчезновение пика азота, который присутствует как в Mod-G, так и в чистом полимере. Это связано с тем, что в процессе лазерного облучения N_2 выделяется в виде газа, что было далее доказано дополнительно с помощью МС.

Большой интерес представляют отдельные области $C1s$ (285,0 эВ) и $O1s$ (532,0 эВ) в РФЭС. До лазерного облучения сигнал снимается в основном с поверхности пленки Mod-G. Так, при разложении области $C1s$ можно увидеть связи $C-C$ (284,5 эВ), $C-O$ (286,5 эВ), и $C=O$ (288,7 эВ), при этом наибольшей интенсивностью обладает связь $C-C$.

Лазерное облучение приводит к резкому увеличению интенсивности связи $C=O$ с менее заметным уменьшением $C-O$, что свидетельствует об изменении состава полимера после обработки. Более существенные изменения происходят в области $O1s$. Облучение приводит к расщеплению пика (532,4 эВ) на два близко расположенных, соответствующих связям $O=C$ (533,0 эВ) и $O-C$ (531,6 эВ), что свидетельствует о наличии кислорода в двух состояниях. При этом форма спектра повторяет спектр чистого ПЭТа (Рисунок 27).

Изображения поверхности, полученные с помощью РЭМ, также свидетельствуют о формировании композита. На Рисунке 27б показана высокопористая развитая «чешуйчатая» поверхность необлученного образца Mod-G с небольшими агрегатами, появляющимися за счет образования кластеров графита и соединения диазониевых солей между собой. При этом, на изображениях, полученных с образца после облучения (Рисунок 27в), прослеживается гладкая поверхность, с вкраплениями графена. При отсутствии

вплавления, на поверхности был бы заметный паттерн от воздействия импульсного лазера, например, как при облучении ГО на поверхности полиимида [89].

3.3.2. Лазерное облучение электрохимически отщепленного графена без функционализации солями, а также с функционализацией ADT-COOH и ADT-NH₂

Для сравнения и оценки влияния функционализации были исследованы три вида образцов: 1) был проведен электролиз при тех же условиях, но без солей диазония, то есть отщепление чешуек графена без функционализации; 2) с солями ADT-COOH, которые используются почти во всех исследованиях в данной работе; и с солями ADT-NH₂. Результаты РЭМ и ЭДС для этих образцов собраны на Рисунке 28.

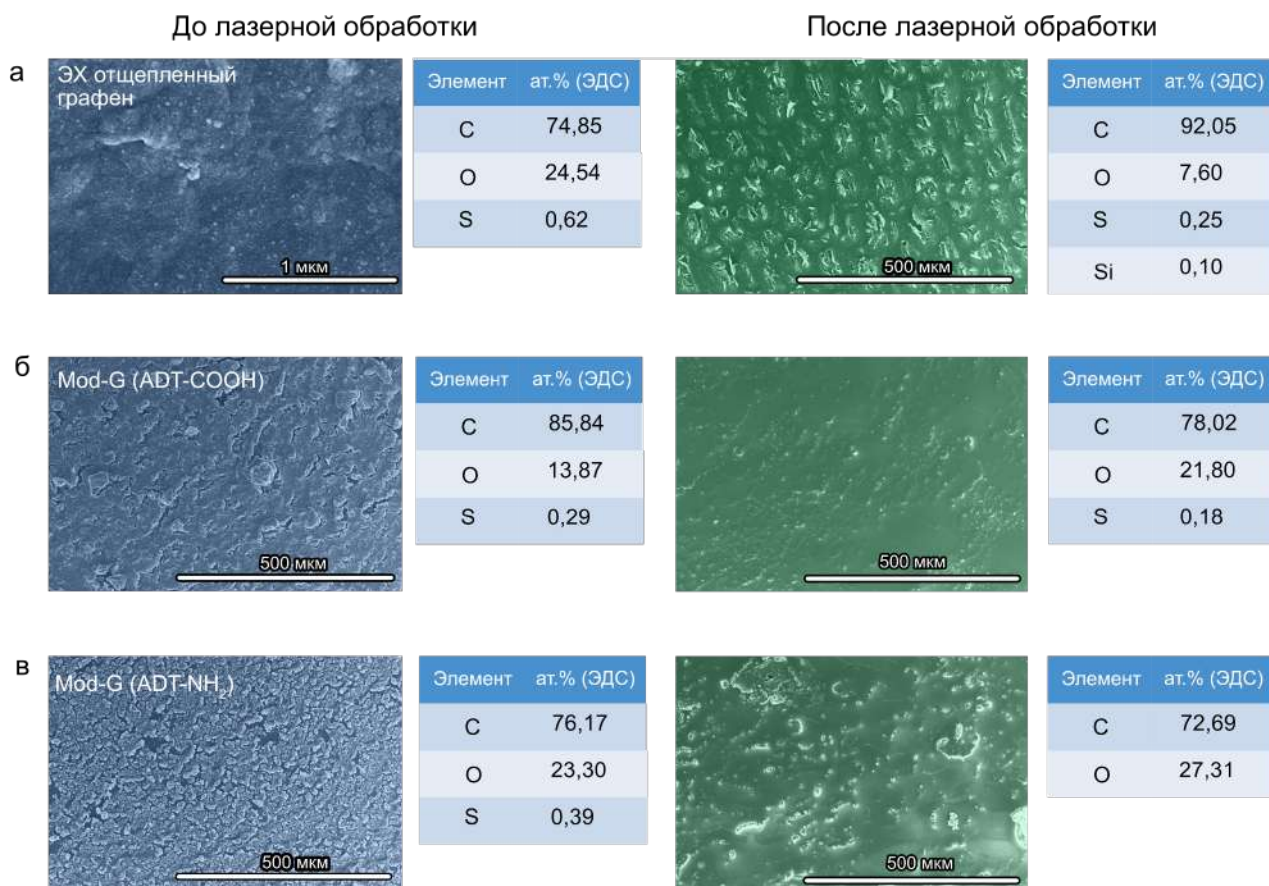


Рисунок 28 — РЭМ и ЭДС для трех видов образцов до и после облучения.

а) Отщепленный графен без диазониевых солей; б) Mod-G, полученный с использованием ADT-COOH; в) Mod-G, полученный с использованием ADT-NH₂.

Поверхность электрохимически отщепленного графена до облучения менее развитая, чем в случае обеих функционализаций, межслойные расстояния без функционализации меньше. При тех же условиях лазерной обработки не происходит образования композита, а на поверхности заметен паттерн от воздействия лазерного излучения (Рисунок 28а). ЭДС также четко указывает на карбонизацию, содержание углерода увеличилось с 74,85% до 92,05%, также отмечается резкое снижение количества кислорода. Вероятно, эти же процессы также происходят в случае обработанного лазером Mod-G (LMod-G), но экранирование, образованное расплавленным полимером, не позволяет непосредственно увидеть карбонизацию. Данные результаты требуют дальнейших исследований, так как при других условиях лазерного облучения образование композита с отщепленным не функционализированным графеном может оказаться возможным.

Использование разных функционализаций вносит не существенный вклад с точки зрения формирования композита (Рисунки 28а и 28б). В обоих случаях соотношение С/О различается не существенно, а после облучения происходит вплавление в полимер. Использование ADT-NH₂ привело к получению менее гладкой поверхности, что может быть связано с тем, что пленка изначально была более неравномерной.

3.3.3. Исследование механизма удаления арильных групп с помощью лазерного излучения

Рассматривая фундаментальные вопросы механизма удаления арильных групп, для используемой длины волны лазера (438 нм), вклад в восстановление близкой к графену структуры могут вносить как фототермический эффект, так и фотохимический (ионизация, в меньшей степени), что подкрепляется литературными данными для GO, но доля вклада каждого из эффектов не ясна, особенно с учетом использования излучения видимого диапазона.

С целью относительного анализа вклада фотохимического и фототермического эффектов было подготовлено два эксперимента,

закключающихся в анализе газовых компонент, выделяемых при лазерной и термической обработке. Идеей данного эксперимента служит оценка вклада фотохимического эффекта, за счет разницы газовых компонент между двумя методами обработки. Анализ продуктов проводился с помощью капиллярного масс-спектрометра.

В случае лазерной обработки капилляр закреплялся на головке лазерного гравера для четкой его фиксации над образцом в месте гравировки. Лазерный гравер помещался в инертную атмосферу для удаления шумов, связанных с присутствием газов в воздухе. Термическая обработка была проведена на приборе для термогравиметрии в атмосфере аргона. Используемый прибор имеет канал для подключения капилляра масс-спектрометра.

Полученные масс-спектры сравнивались между собой, и анализ показал, что при лазерной обработке выделяются следующие газы: O₂, N₂, CO, H₂O и H₂S (Рисунок 29а). Присутствие сероводорода объясняется остаточной серой в структуре, как побочного продукта синтеза Mod-G. В то же время наиболее ожидаемым выделяемым газом был CO₂, и его отсутствие в масс-спектре может быть связано с фотокаталитической реакцией восстановления диоксида углерода (2), показанной в ближайшей по свойствам системе – на лазерно-восстановленном GO [56]. Также это может быть вызвано недостатком кислорода в среде.



При термической обработке выделяемыми газовыми компонентами были CO₂ и H₂O, выделяемые при достижении температуры 150 °C (Рисунок 29б). При последующем увеличении температуры выделения газов не наблюдалось. Выделение данных газов связано с разложением карбоксильной группы. При нагреве свыше 200 °C наблюдается последовательное уменьшение массы. Выделение воды отнесено к артефактам системы при высоких температурах (показано при проведении измерений без образца).

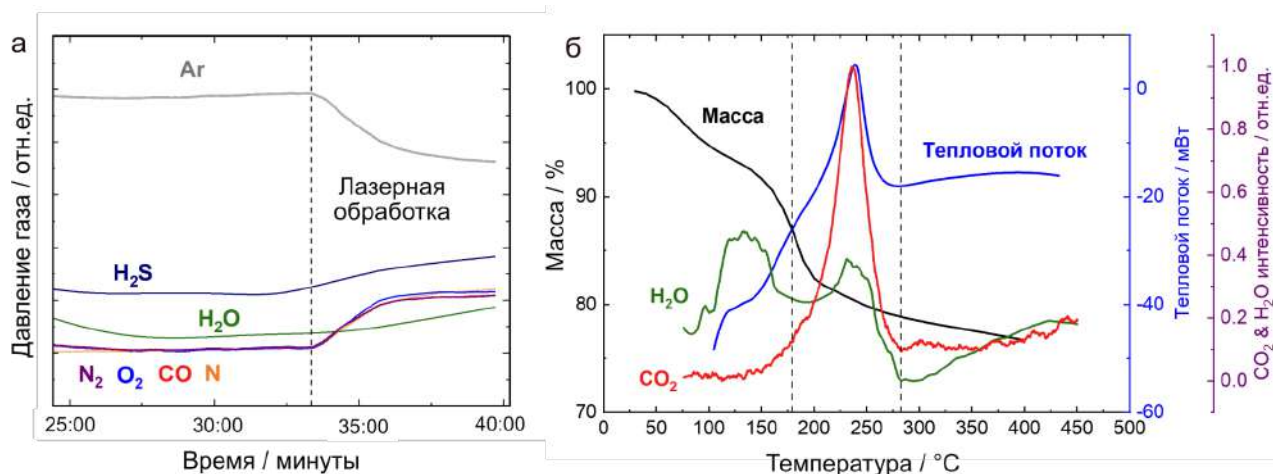


Рисунок 29 — Масс-спектры полученные при а) лазерной обработке материала и б) термической обработке. На рисунке а) показаны области при насыщении аргоном и дальнейшей лазерной обработке. На рисунке б) показаны области удаления остаточной воды и декарбоксилирования.

Полученные результаты все еще не могут однозначно свидетельствовать о точном вкладе механизмов, так как оценить температуру локального нагрева экспериментально не представляется возможным. Тем не менее, была выявлена разница в газовых компонентах, которая может быть объяснена либо значительным вкладом фотохимического эффекта, либо крайне высокой температурной локального нагрева, либо присутствием двух эффектов.

3.3.4. Электрическая проводимость композитов LMod-G/ПЭТ

Для гибкой электроники важна не только химическая структура и морфологические характеристики, но особенно критичны изменения электрических свойств. Лазерное облучение способствует удалению арильных групп, что приводит к восстановлению графена и превращению материала в эффективный электрический проводник. Чтобы проиллюстрировать возможность управления значениями электрического сопротивления при лазерном облучении и изменении средней мощности излучения, бесконтактным методом было исследовано поверхностное сопротивление пленки Mod-G и композита LMod-G/ПЭТ, изготовленного с двумя значениями мощности лазера, использованных в моделировании (179 мВт и 379 мВт). Полученное поверхностное сопротивление

для необлученной пленки составило $18,45 \pm 2,40$ МОм/квадрат, что указывает на эффективную функционализацию диазониевыми солями. 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, что поддерживает выводы, предложенные в предыдущем пункте. Самые высокие значения мощности лазера могут привести к полной потере проводимости, как было описано ранее.

При сравнительном анализе, электрические свойства полученных композитов превосходят значения для rGO (см. Таблицу 1) [38]. Кроме того, даже низкоинтенсивное лазерное облучение мощностью 16,8 мВт уже приводит к частичному восстановлению структуры графена. В таких “мягких” условиях сопротивление изменяется на несколько порядков, что полезно для разработки таких устройств, как газовые сенсоры.

Таблица 1 — Зависимость поверхностного сопротивления от значений средней мощности при восстановлении GO (литературные данные) и Mod-G (экспериментальные данные)

Длина волны	Мощность	Поверхностное сопротивление	Применение	Источник
405 нм	15—300 мВт	10^7 —250 Ом/кв	Суперконденсатор	[90]
405 нм	250 мВт	7200 Ом/кв	Актuator	[91]
405 нм	10—300 мВт	10^7 —220 Ом/кв	Мемристор	[92]
788 нм	5 мВт	2×10^5 — $0,5 \times 10^2$ Ом/кв	Батареи, сенсоры	[93]
1030 нм	20 В	0,86—2,8 кОм/кв	Пленки графена	[94]
9.8 мкм	4.8 В	880 Ом/кв	Электроды литий-ионных батарей	[95]
438 нм	179 мВт	30 Ом/кв	Несколько типов сенсоров	Данная работа
438 нм	379 мВт	83 Ом/кв	Несколько типов сенсоров	Данная работа

Все экспериментальные работы, представленные в этой главе, были выполнены с использованием одного и того же лазера. Однако для оценки дальнейших перспектив было рассмотрено облучение с помощью лазерного станка с ЧПУ. В данном случае было показано, что достижение относительно низкого сопротивления в 272 Ома достижимо при облучении с мощностью 450 мВт и скоростью 250 мм/мин. Для достижения сопротивления в килоомном диапазоне использовалось облучение с мощностью около 270 мВт. Также было показано, что использование разных скоростей облучения при одинаковых мощностях приводит к разному результату как с точки зрения электрического сопротивления, так и морфологии поверхности. При использовании низких мощностей (174 мВт) различия менее существенны (Рисунок 30).

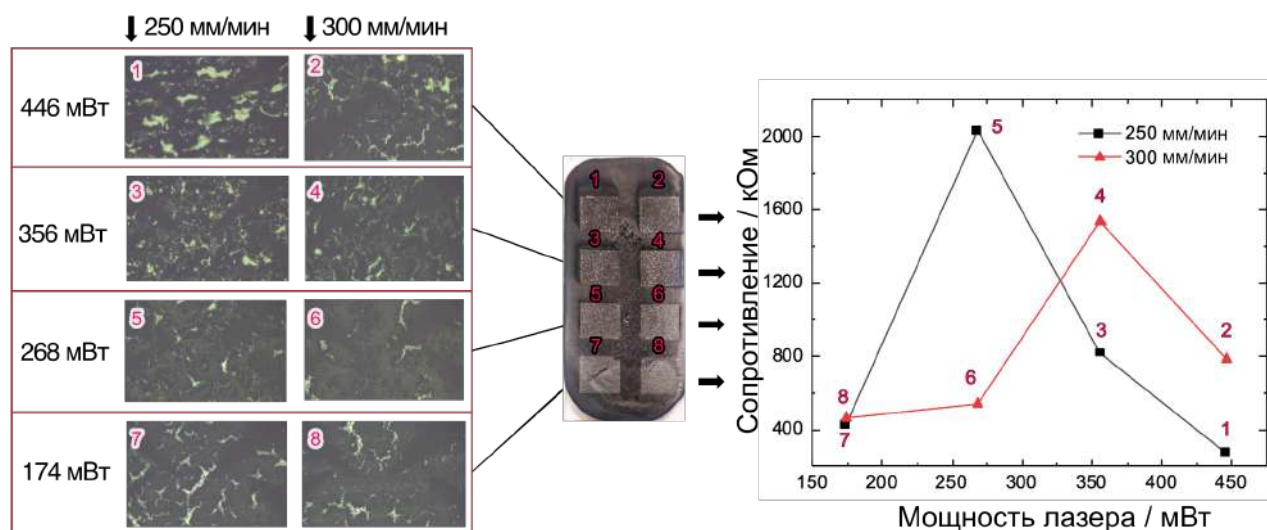


Рисунок 30 — Изготовление композитов с использованием лазерного станка с ЧПУ:
использование нескольких мощностей и скоростей для облучения.

3.3.5 Изучение сенсорного отклика

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.

Первым был протестирован сенсор изгиба. Его схематическое изображение и результаты показаны на Рисунке 31а.

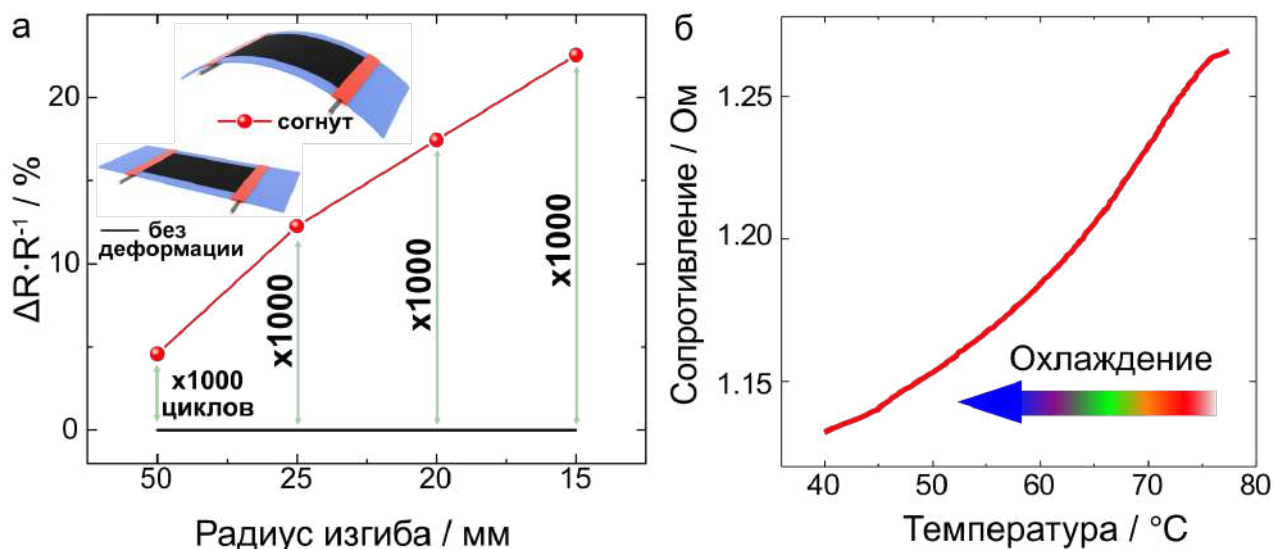


Рисунок 31 — Сенсоры, изготовленные на основе LMod-G/ПЭТ. а) Сенсор изгиба, изгиб на каждое значение радиуса проведен 1000 раз; б) Температурный отклик в диапазоне 40-80 °С, измерения проведены в процессе охлаждения датчика.

Было исследовано 1000 циклов сгиба/разгиба для каждого из радиусов 15, 20, 25, 50 мм. Максимально изменение $\Delta R/R$ составило 22% при радиусе 15 мм. Примечательно, что после >4000 циклов наблюдалась незначительная деградация электрических свойств, а значит такое количество циклов не является пределом. Значения сопротивления сенсора в разных состояниях показаны в Таблице 2.

Таблица 2 — Исследование электрического сопротивления (R) сенсоров изгиба при разных диаметрах изгиба, изначальное значение $R = 895 \pm 0,50$ Ом

	R при изгибе на радиус 15 мм, Ом	R при изгибе на радиус 20 мм, Ом	R при изгибе на радиус 25 мм, Ом	R при изгибе на радиус 50 мм, Ом
Сенсор в разогнутом состоянии	910,04±0,87	908,08±0,27	903,96±0,56	896,37±0,61
Сенсор в согнутом состоянии	1115,39±1,41	1066,42±2,10	1014,83±1,15	937,56±0,50

В основе работы датчика лежит туннелирование носителей заряда по мере того, как слои графена сближаются или отдаляются во время изгиба. При изгибе сопротивление увеличивается, так как расстояние между проводящими слоями становится больше.

Помимо изготовления пассивного датчика, используя подход лазерного облучения был изготовлен термоэлектрический актуатор. Для этого был использован более тонкий ПЭТ толщиной 0,1 мм в качестве подложки. Mod-G был облучен, формируя U-образный узор при тех же параметрах. При подаче напряжения в 30 В была достигнута упругая деформация сенсора. Результат продемонстрирован на видео: [96]. Однако было обнаружено, что для дальнейшей более стабильной работы необходимо использовать более термостойкий полимер в качестве подложки (например полиимид, используемый в этой работе для ИКС) для предотвращения плавления полимера и появления неупругой деформации.

Также было показано уменьшение сопротивления при остывании материала в диапазоне 80 °C — 40 °C. Изменение сопротивления связано с тепловым расширением материала, которое влияет на электрическую проводимость за счет увеличения расстояния между слоями (Рисунок 31б).

Устойчивость сенсоров и возможность контролировать сопротивление оказались выгодными предпосылками для изготовления датчиков газа или жидкостей. Углеродные материалы, особенно композиты на основе GO уже активно используются в таких разработках [97]. Как правило такие материалы представляют собой хемирезисторы, и используют прямое взаимодействие аналита с поверхностью датчика, что приводит к изменению электрического сопротивления чувствительного слоя. Функционализированный графен или восстановленный GO более предпочтительный материал для решения таких задач, чем сам графен, так как дефекты и остаточные кислородсодержащие группы облегчают адсорбцию молекул газа, делая материал более чувствительным к воздействию ближайшей химической среды.

Для того, чтобы использовать функционализацию диазониевыми солями для изготовления таких датчиков и при этом получить закрепленный на подложке

материал, LMod-G/ПЭТ был изготовлен при лазерной обработке с низкой средней мощностью (около 17 мВт), для того чтобы получить неполное удаление арильных групп и только частичное плавление Mod-G в подложку. Так было продемонстрировано три датчика: водяного пара, дыхания человека, паров этанола, а также было исследовано воздействие CO_2 и аргона (Рисунок 32).

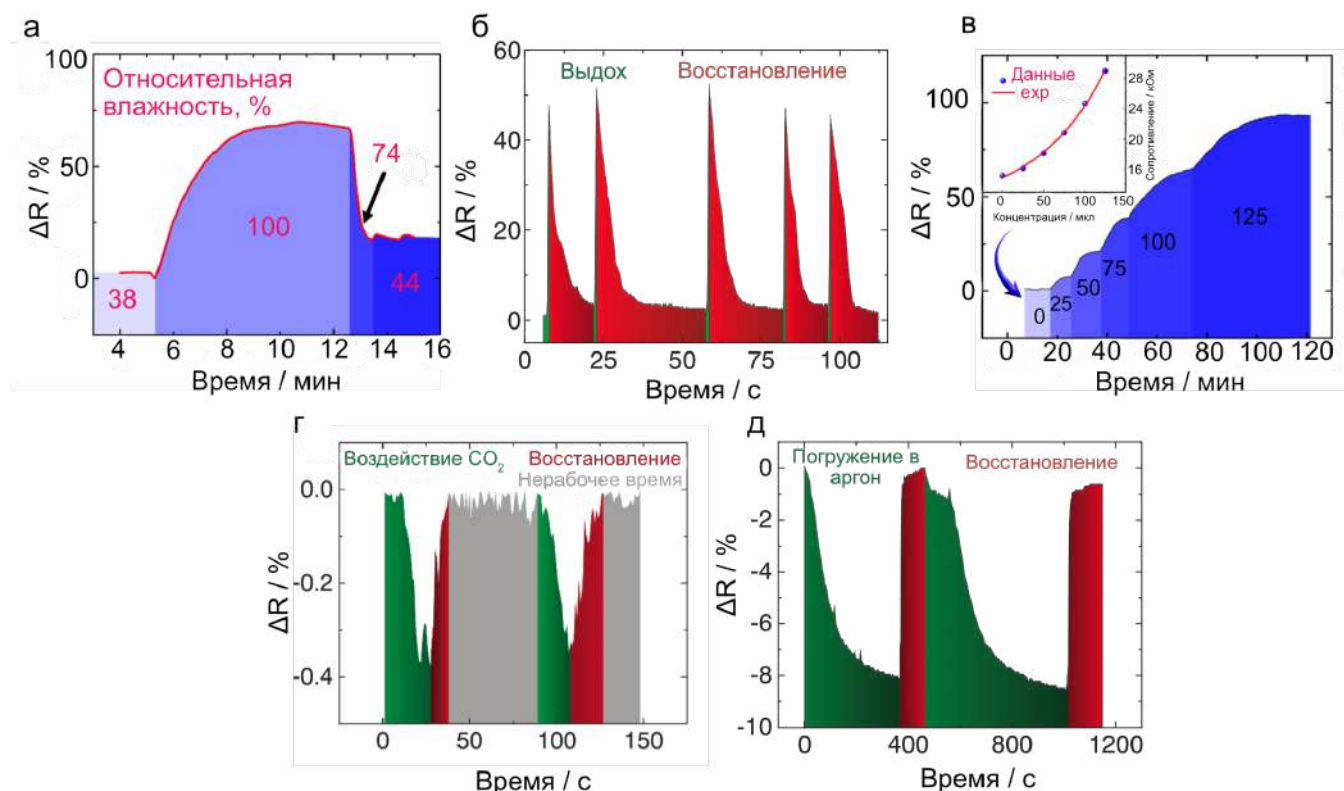


Рисунок 32 — а) Чувствительность к парам воды; б) Сенсор дыхания, с мгновенным откликом; в) Детектирование паров этанола; г) Чувствительность к CO_2 ; д) Влияние аргона.

В случае обнаружения паров воды (Рисунок 32а) разница концентрации молекул воды на поверхности и в более низлежащих слоях LMod-G вызывает диффузию молекул. Последующее образование кластеров воды в активном слое увеличивает межслоевое расстояние в функционализированном графене (набухание тонких пленок), в результате происходит увеличение сопротивления сенсора [98,99]. Чувствительность датчика к парам воды позволила использовать его в качестве датчика дыхания (Рисунок 32б). Такой датчик показал мгновенный отклик с изменением сопротивления до 50% в течение около 0,5 с, время полного восстановления около 15 с. Также была показана чувствительность к детектированию паров спирта (Рисунок 32в). Восстановление сенсора в данном

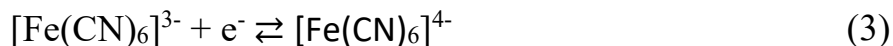
случае было не мгновенным, но и условия эксперимента не приводили к мгновенному изменению газовой среды, то есть в такой конфигурации было бы невозможно достичь мгновенного отклика.

Стоит отметить, что при воздействии углекислого газа и аргона (Рисунок 32г и 32д) наблюдался обратный эффект — не увеличение, а уменьшение электрического сопротивления. Это связано с тем, что в данном случае наоборот, сухая атмосфера CO_2 и аргона приводит к десорбции молекул воды с поверхности сенсора. Градиент концентраций молекул воды между поверхностью и нижними слоями вызывает их диффузию к верхним слоям, а затем испарение воды. В результате смещение молекул воды (высыхание) и уменьшение межслоевого расстояния в графене уменьшают электрическое сопротивление. Другой тренд в изменении сопротивления также может быть связан с селективным взаимодействием между молекулами CO_2 и остаточными функциональными группами в LMod-G. Схожий эффект наблюдался для GO [100]. Примечательно, что данные два сенсора были протестированы через год после их изготовления, и длительное хранение не повлияло на возможность их использования для обнаружения газов.

Образцы, изготовленные с использованием более высокой средней мощности лазера, продемонстрировали незначительное изменение сопротивления при воздействии газов и далее не рассматривались для анализа.

Одной из ключевых демонстраций в данной работе является электрохимический сенсор, изготовленный с использованием геометрии, типичной для SPE электродов на основе той же технологии лазерного облучения. Все три электрода в данном случае изготовлены на основе LMod-G/ПЭТ, без дополнительной функционализации электрода сравнения или рабочего электрода (Рисунок 33). Вольтамперограммы были сняты в 0,1 М водном растворе гексацианоферрата калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в качестве модельного аналита. На полученных вольтамперограммах присутствуют характерный катодный пик, обусловленный восстановлением $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, и анодный пик, обусловленный

окислением $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, появляющиеся в процессе окислительно-восстановительной реакции (3), происходящей на рабочем электроде:



Примечательно, что значения силы тока превосходят 1 мА в обеих областях, а электрод показывает стабильное поведение в диапазоне от -1 В до $+1$ В. На Рисунке 33а показаны изменения токовых характеристик при уменьшении толщины двойного электрического слоя, возникших при регистрации циклических вольтамперограмм с разными скоростями регистрации (от 30 мВ/с до 100 мВ/с). С увеличением скорости также усиливается массоперенос. На Рисунке 33а показана зависимость интенсивности анодного пика от квадратного корня скорости. Данная зависимость линейна с коэффициентом корреляции 0,99, что свидетельствует о том, что перенос заряда на поверхности LMod-G/ПЭТ не затруднен. С помощью уравнения Рэндлса-Шевчика оценивалась эффективная площадь поверхности электрода для обратимого электродного процесса (4):

$$I_p = \pm 2,69 \cdot 10^5 z^{3/2} A D^{1/2} C W^{1/2} \quad (4)$$

где I_p — ток пика (в данном случае одинаковый для анодной и катодной области), А; z — количество перенесенных электронов ($z=1$); A — электроактивная площадь, см^2 ; D — коэффициент диффузии ($7,6 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$); C — концентрация электроактивного вещества в растворе (10^{-4} М); W — скорость изменения потенциала (мВ/с). Значение площади составило $0,01 \text{ см}^2$ при скорости 100 мВ/с, что, превышает, например, значения для стеклоуглеродного электрода, функционализированного GO [101]. Более того, поверхность сенсора может быть очищена от загрязнений и пригодна к повторному использованию после электрохимической очистки или промывки водой.

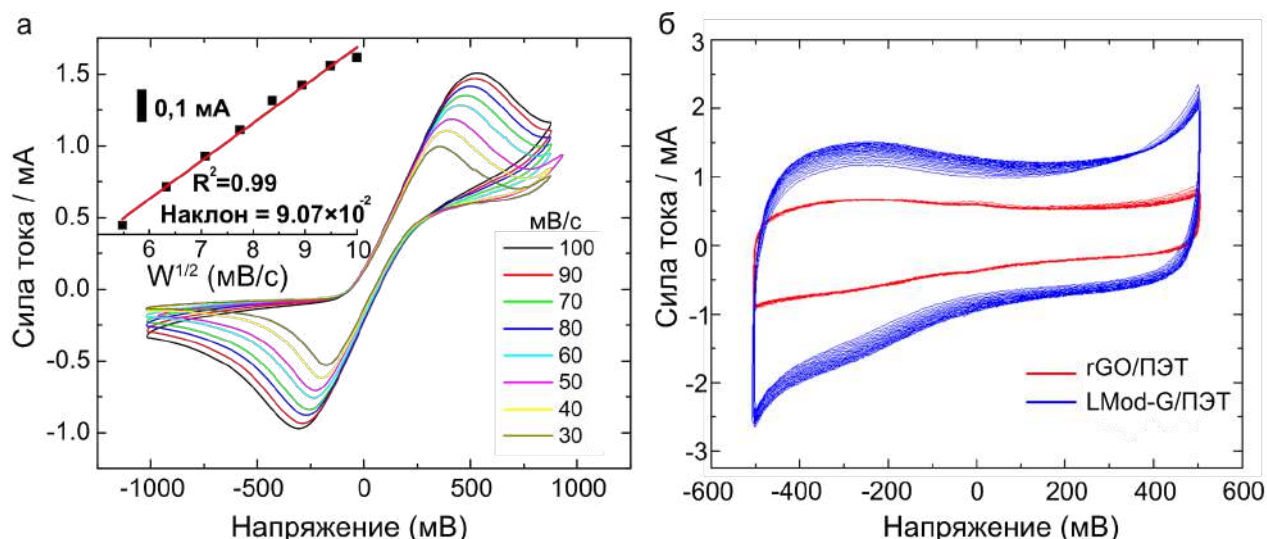


Рисунок 33 — а) Электрохимический сенсор, измерения проведены на тестовой молекуле гексацианоферрата при разных скоростях; б) Вольтамперограммы для rGO и LMod-G/ПЭТ, снятые в буферном растворе KCl.

С помощью циклической вольтамперометрии было проведено сравнение электрохимического поведения LMod-G и rGO в буферном растворе KCl. В обоих случаях измерения проводились в окне потенциалов от $-0,5$ до $+0,5$ В. Восстановление GO проводилось тем же лазером. Оказалось, что электроактивная площадь LMod-G/ПЭТ значительно больше, чем площадь rGO (Рисунок 33б). Это свидетельствует о том, что в случае LMod-G происходит более эффективный перенос носителей заряда, и материал потенциально более эффективен для применения в изготовлении электрохимических сенсоров, чем rGO, полученный при тех же условиях облучения.

Для оценки дальнейших перспектив использования полученного материала, например для носимой электроники или биомедицины, были проведены первые предварительные эксперименты по взаимодействию LMod-G/ПЭТ с клетками. Для этого были изготовлены два композита. Облучение проводилось в одинаковых условиях, но для функционализации использовались разные соли — ADT-COOH и ADT-NH₂. Было проведено исследование обоих образцов с помощью метода диффузионных дисков при использовании трех видов бактерий: *Staphylococcus aureus* (*Staph. aureus*), *Staphylococcus epidermidis* (*Staph. epidermidis*), и *Escherichia coli* (*E. coli*) (Рисунок 34). Во всех трех случаях не было обнаружено

антибактериального эффекта и роста зоны подавления, что может быть связано с гидрофобностью образцов. Вместе с тем было показано, что под поверхностью образцов произошел рост микроорганизмов, что указывает на бактериостатический эффект, менее заметный в случае *E. coli*. Для продолжения работ в сторону биомедицинских применений требуются существенные дальнейшие исследования.

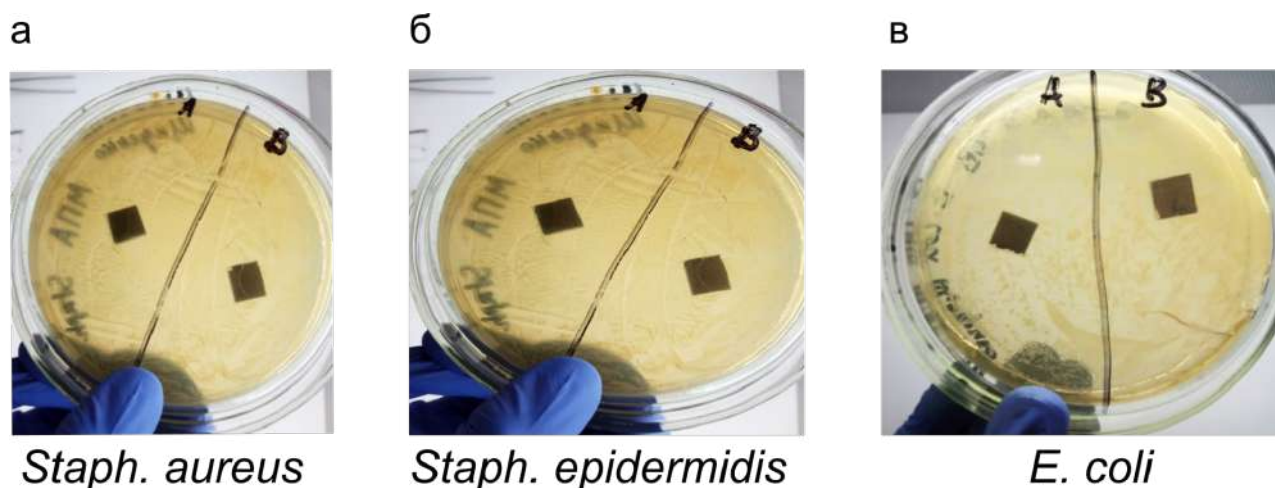


Рисунок 34 — Исследование зоны подавления роста бактерий: а) *S. aureus*; б) *S. epidermidis*; и в) *E. coli*. Фотографии сделаны после 48 часов культивации.

3.4. Заключение. Положения, выносимые на защиту

В главе 3 рассмотрены классические методы формирования композитов между графеном и полимерами, а также существующие решения в области лазерного облучения для формирования композитов (глава 3.1). Показано, что в немногочисленных близких разработках воздействие лазера использовалось с целью маркировки, и изучение электрических свойств не рассматривалось. Описаны экспериментальные условия изготовления и тестирования композитов в качестве сенсоров (глава 3.2.). Показано, что экспериментально были изготовлены композиты при изменении средней мощности лазера и сохранением всех остальных условий без изменений. В главе 3.3. исследовано как формируется композит LMod-G/ПЭТ, проведено сравнение образцов, облученных с разной средней мощностью лазера, и показано применение для изготовления ряда сенсоров. Также сделаны выводы о том, какие вопросы требуют дальнейшего исследования и доработки, в

частности некоторые аспекты механизма формирования композита и возможности применения в биомедицине.

По итогам работы сформировано два защищаемых положения:

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);

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.

Глава 4. Формирование лазерно-индуцированных композитов металл/графен/полимер

4.1. Литературный обзор

4.1.1. Необходимость и методы формирования металл/полимерных композитов

В предыдущей главе обсуждалось изготовление графен/полимерных композитов. Однако углеродные наноматериалы — не единственный вариант проводящих наполнителей. Перспективным является использование металлических наночастиц, так как в этом случае возможно достижение более высокой электрической проводимости, теплопроводности, а также снижения коррозии металла при использовании полимерной матрицы [102]. Как правило используются следующие металлические частицы: Al, Au, Ag, Cu, Ni [103]. Классические методы рассмотренные в главе 3 также подходят для формирования таких композитов. Основной проблемой сохраняется равномерное распределение частиц в полимерной матрице, подбор размера и формы частиц для достижения наиболее высокой проводимости [104]. Также для металлов возможно использование методов ионной имплантации и термического испарения в вакууме для получения тонких композитных пленок на различных подложках [104,105].

Одним из наиболее важных для практического применения является композит на основе полимеров и алюминия, рассматриваемый в этой диссертации. Примером композитов, рассмотренных в литературе, может являться алюминий/полистирол [106], или алюминий/эпоксидная смола [107].

4.1.2. Лазерное облучение как метод получения композитов металл/полимер и металл/графен/полимер: Физические основы текущих решений

Метод лазерно-индуцированного формирования композита металл/полимер представляет интерес за счет возможности локального формирования композита только в поверхностном слое. Это существенно упрощает технологию изготовления.

В литературе показано лишь несколько относительно близких разработок, использующих лазерную обработку. В частности, таким методом является лазерно-индуцированная селективная металлизация (LISM). Данная технология используется для создания проводящих паттернов на различных поверхностях. Процесс происходит в три этапа: подготовка подложки, лазерная “активация”, и осаждение металла методом химического восстановления. В процессе активации чувствительный слой поглощает энергию, и разлагается, подготавливая локальные области к химическому восстановлению. В качестве чувствительного слоя могут использоваться оксид меди-алюминия, этилендиаминтетраацетат, гидроксифосфат меди, многостенные углеродные нанотрубки, оксалат меди, оксид меди-хрома, триоксид молибдена, и оксид олова, легированный сурьмой [108]. Схема процесса показана на Рисунке 35. Выбор полимерной подложки в данном случае почти не ограничен.

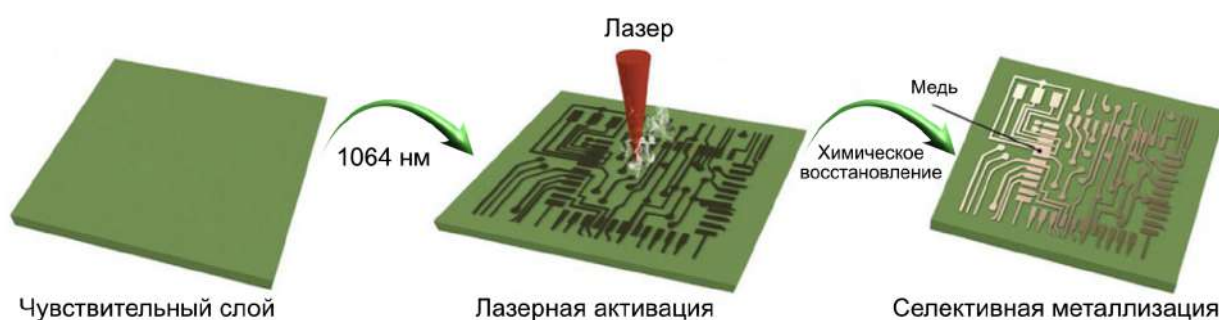


Рисунок 35 — Селективная металлизация для получения металл/полимерных композитов.

Адаптировано из [108].

С использованием лазерного излучения были получены проводящие серебряные дорожки на полиимиде [109] и полиуретане [110]. Показано, что металлические частицы TiO_2 [111], Fe_3O_4 , ZrO_2 [68], и SnO_2 [112] с последующей лазерной обработкой также интегрируются в полимеры с целью их лазерной маркировки.

Однако в литературе отсутствуют данные об интеграции металлических наночастиц в полимер с одновременным формированием графена при облучении лазерным излучением. Подход к получению таких композитов, описанный в данной диссертации является уникальным для изготовления таких композитов.

В некотором смысле близкой можно считать работу [113], в которой с помощью прямого лазерного излучения изготавливается композит на основе полистирола с распределенными частицами графена и диоксида титана. В работе проводилось облучение двумя лазерами — УФ (355 нм) и ИК (1064 нм) диапазона для достижения различных эффектов. При облучении ИК лазером происходило образование аморфного углерода, и восстановление TiO_2 до Ti^{2+} , а при облучении УФ образование углерода в состоянии гибридизации sp/sp^2 ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$) и восстановление TiO_2 до Ti^{3+} . Подход может быть адаптирован для использования широкого круга полимеров. Однако, несмотря на выбор материалов и качественное исследование структуры и состава композитов, их электрические свойства и применение в электронике рассмотрено не было.

В данной работе показано формирование металл/полимерных композитов с одновременным образованием графена в процессе лазерного облучения (LIMPC/ПЭТ).

4.2. Экспериментальная часть. Формирование LIMPC/ПЭТ

4.2.1. Исходные реагенты и получение дисперсий

Алюминиевые наночастицы (Al НЧ) (CAS AS 7429-90-5, диаметр 50–70 нм, содержание активного алюминия 85–87%) были приобретены в компании “Передовые порошковые технологии”. В качестве подложек использовался ПЭТ толщиной 0,65 мм, аналогичный используемому в прошлой главе. В качестве растворителей использовались этанол, 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанол.

4.2.2. Формирование пленок алюминиевых наночастиц на поверхности полимера

Дисперсия была подготовлена следующим способом: Al НЧ были разведены в этаноле с концентрацией 30 мг/мл, и далее держались в ультразвуковой ванне (120 Вт, 40 кГц) в течение 15 минут без нагрева. ПЭТ был предварительно очищен с помощью этанола, и приклеен скотчем на предметное стекло для того, чтобы обеспечить равномерное растекание дисперсии и, в последующем, более равномерное воздействие лазера на пленку. Как и в случае с

функционализированным графеном, свежеприготовленная дисперсия наносилась на поверхность ПЭТ капельным методом и высыхала при комнатной температуре. В данном случае использовалась только этанольная дисперсия.

4.2.3. Лазерное облучение пленки с формированием композита

Облучение проводилось на том же лазере, что и в главе 3. Средняя мощность составила 1 Вт, а лазерное пятно около 100 мкм в диаметре. Облучение происходило на воздухе перпендикулярно поверхности пленки. Все происходящие процессы описаны в главе 4.3.

4.2.4. Изучение свойств пленок до облучения, и изготовленных с помощью лазерного излучения композитов

- **РФЭС** использовалась для изучения элементного состава и химической структуры. Измерения проводились на установке Thermo Scientific K-Alpha с возбуждением монохроматическим Al K α источником рентгеновского излучения. Размер пятна составил 400 мкм², а величины энергии 50 и 200 эВ для отдельных областей и обзорных спектров соответственно. Компенсация заряда проводилась с помощью электронной и аргоновой ионной пушки. Измерения проводились на базе университета электронных наук и технологий Китая, Чэнду.

- **Изображения РЭМ и элементный анализ методом ЭДС** были сняты на двух разных установках. 1 - SEM "Quanta 200 3D", FEI, USA, на базе ЦКП ТГУ; 2 - Apreo S, Thermo Fisher Scientific SEM, на базе университета электронных наук и технологий Китая, Чэнду. Использовался детектор вторичных электронов, ускоряющее напряжение — 20 КВ. На установке 2 для получения изображения с некоторых образцов, обладающих слабой электрической проводимостью, дополнительно использовалось золотое напыление.

- **Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)** была выполнена на установке EOL JEM-2100F в ТПУ для картирования элементного состава композитов. В данном случае для анализа потребовалась пробоподготовка образца: Композит был изготовлен методом, описанным в 4.2.3, а затем ПЭТ был

химически растворен при замачивании в 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропаноле в течение 1,5 часов. Такой же метод пробоподготовки был использован для некоторых анализов РЭМ и РФА.

- **РФА** проводился на образце с растворенным ПЭТ. Дифрактограммы были сняты в ЦКП ТГУ на дифрактометре XRD-6000 с использованием $\text{CuK}\alpha$ (длина волны ($\lambda=0,15418$ нм) при скользящем падении пучка. Напряжение составило 40 кВ, ток до 30 мА.

- **Смачиваемость** оценивалась при анализе контактного угла. На поверхность образца наносилась капля воды объемом 8 мкл. Фотографии регистрировались мгновенно и через одну минуту растекания капли. Для оценки значений контактного угла использовалось программное обеспечение ImageJ. Измерения проводились 4 раза для определения погрешности.

- Был проведен ряд испытаний на **механическую устойчивость**. Для изучения устойчивости к воздействию абразива, LIMPc ($30 \times 8 \times 0,65$ мм³) был помещен в контейнер, заполненный песком на 3/4, контейнер вращался со скоростью 100 оборотов в минуту в течение 72 часов. Далее, устойчивость к воздействию ударов оценивалась при бросании на образец, лежащий на полу, металлического цилиндра массой около 800 грамм с высоты 1,5 м. До и после испытаний проводилось измерение электрического сопротивления. Испытания на изгиб проводились также как и для LMod-G. Для тестирования использовались полоски LIMPc размером 80×4 мм². Диаметр изгиба составил 15, 20, 25, и 50 мм.

- Тестирование в качестве **электронагревательного элемента** было выполнено при изготовлении LIMPc на подложке из полиимида вместо ПЭТ, так как он является более термостойким полимером. Напряжение подавалось на образец (мощность 18,4–800 мВ). Для регистрации изображений использовался тепловизор НТ-02 (Китай), регистрации изображений проводилась на расстоянии 10 см от образца.

- Тестирование **электрохимического сенсора** проводилось в конфигурации SPE электродов, как и в случае LMod-G. Проводилась циклическая

вольтамперометрия для обнаружения модельного аналита — 0,1 М водного раствора $K_4Fe(CN)_6$.

4.3. Механизм формирования композита LIMPs, его структура и свойства

После реализации лазерной интеграции Mod-G в полимер было предложено, что и другие наноматериалы, на основе которых можно изготовить поглощающую пленку могут быть использованы для сплавления в поверхность полимера и образования композита. Композиты на основе алюминия и полимеров представляют практический интерес, поэтому для исследования были выбраны Al НЧ в качестве фототермического преобразователя. Пленка, сформированная на поверхности ПЭТ (4.2.2.) 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 (Рисунок 20). В данной работе изменялся только параметр “Power”, параметр “Depth” оставался неизменным со значением в 30%.

Было показано, что лазерная обработка также приводит к интеграции Al НЧ в ПЭТ. В результате исследований были описаны процессы, происходящие при этом. Они несколько отличаются от процессов при обработке Mod-G, и рассмотрены далее в этой главе.

Изначально было отмечено, что средняя мощность влияет на морфологию структуры на микроуровне, и эти изменения можно заметить даже с помощью оптической микроскопии (Рисунок 35). При использовании низких значений мощности (около 250–290 мВт) не наблюдается формирования характерного паттерна от воздействия лазера, поверхность содержит трещины и часть сферических частиц Al. Постепенное увеличение мощности до 580 мВт приводит к формированию заметного следа от лазера, более развитой поверхности и увеличению электрической проводимости (сопротивление в диапазоне Ом – кОм). Такое увеличение пористости связано с нагревом, происходящим при лазерном облучении, который приводит к выделению газа, а также с плавлением ПЭТ.

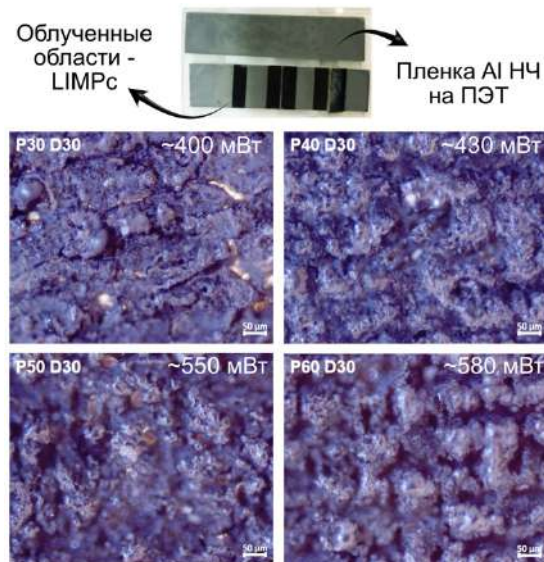


Рисунок 35 — Внешний вид изначальных пленок и поверхности после лазерного воздействия; изображения оптической микроскопии для композитов, полученных при разных условиях облучения.

Так как было отмечено влияние мощности на пористость, было также проведено исследование зависимости смачиваемости от параметров облучения (Рисунок 36). В качестве референса использовалась чистая подложка ПЭТ, ее поверхность является относительно гидрофобной ($85 \pm 2^\circ$ — мгновенные значения контактного угла, и $84 \pm 2^\circ$ после одной минуты растекания капли). Пленка Al NCH формировалась на основе этанольной дисперсии, поэтому является гидрофильной ($5 \pm 2^\circ$ и $3 \pm 2^\circ$ соответственно).

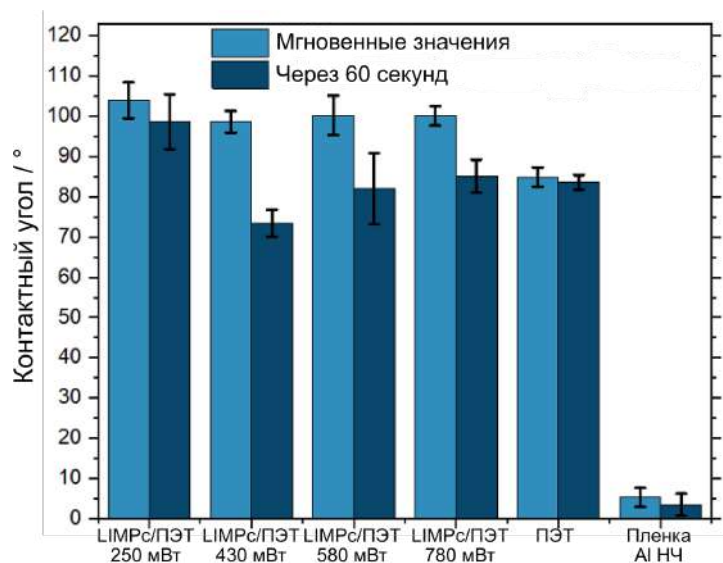


Рисунок 36 — Исследование смачиваемости образцов, изготовленных с использованием разной мощности.

После лазерного облучения с разными значениями средней мощности поверхность становилась гидрофобной с близкими значениями мгновенного контактного угла (более 98°). После одной минуты растекания значения были не менее 73° . Образцы, обработанные с более высокими значениями средней мощности, показывают большую разницу между значениями при 0 и 60 секундах. Это связано с тем, что структура становится более развитой при воздействии более высоких мощностей и вода затекает в крупные поры. Образование микропор приводит к капиллярной конденсации, что также способствует растеканию капли со временем.

Причина возникновения гидрофобности связана с двумя аспектами: во-первых, происходит интеграция Al НЧ в полимер и формирование композита, во-вторых, на Рисунке 35 можно заметить, что после облучения изначально серая пленка становится черной, что связано с тем, что происходит не только вплавление НЧ металла, но и графитизация, вызванная высокими температурами. Оба эти фактора способствуют формированию поверхности несколько более гидрофобной, чем изначальная подложка ПЭТ.

Графитизация поверхности была доказана с помощью КРС (Рисунок 37). В спектре присутствуют характерные пики D (1347 см^{-1}) и G (1589 см^{-1}), более того существует ярко выраженная мода 2D (2689 см^{-1}), наличие которой вызвано симметричными колебаниями растяжения графенового кольца [114]. Все три пика являются острыми, в комбинации с интенсивным 2D пиком это подтверждает, что происходит не просто образование аморфного углерода, а именно графена. Благодаря оценке соотношения интенсивностей I_D/I_G была оценена концентрация дефектов по формуле (5):

$$n_d^2 = \frac{5,9 \cdot 10^{14}}{E_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (5)$$

где E_L — энергия лазера. В данном случае для анализа был использован лазер с длиной волны 532 нм (энергия 2,33 эВ). Так плотность дефектов составила $5,6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. Для сравнения, схожие значения были получены для LIG, и могут быть высокими для изготовления высокоточной электроники (транзисторов), но являются достаточно типичными для графеновых материалов, используемых в сенсорике. В частности, дефекты могут увеличить способность материала вступать в химические реакции и открыть возможность для дополнительной функционализации, что полезно для разработки химических сенсоров и энергонакопителей.

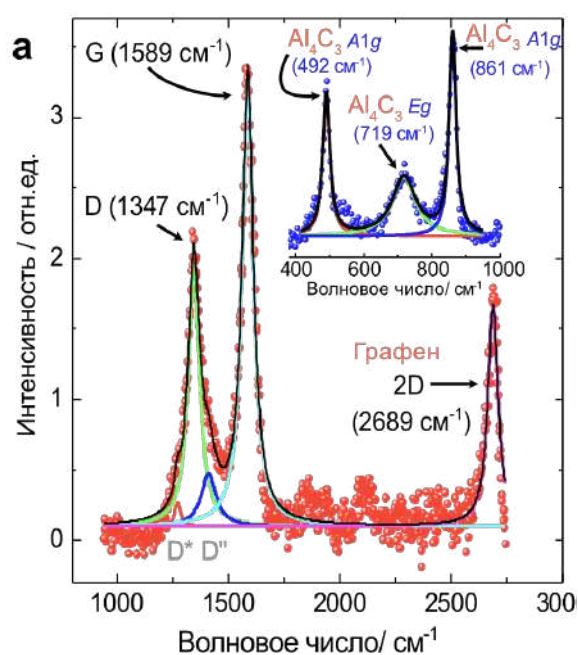


Рисунок 37 — КРС композита LIMPc/ПЭТ.

Графен формируется за счет того, что ПЭТ выступает в качестве его прекурсора, как в случае с полиимидом. Атомы углерода и водорода, которые в процессе облучения не были высвобождены в виде газовых продуктов (H_2 , H_2O), и находятся на краях образовавшихся чешуек графена могут находиться на фрагментах ПЭТ, которые не были расплавлены.

Также было показано, что под действием высоких температур и давления формируется фаза карбида алюминия (моды 492, 719, 861 cm^{-1} , Рисунок 37). Для образования Al_4C_3 требуются температуры около 750 °С, что достижимо при воздействии лазера видимого диапазона, как было показано в предыдущей главе с

помощью моделирования. В этой работе впервые показано формирование фазы карбида алюминия при лазерной обработке. Формирование Al_4C_3 также было показано с помощью РФА (пик на 32° , Рисунок 38). Самые интенсивные пики на дифрактограмме связаны с наличием Al ($38,7^\circ$ (111), 44° (200)). Для исследования использовались образцы с расплавленной подложкой ПЭТ, чтобы минимизировать вклад от полимера, который сам по себе дает широкий пик в области $20\text{--}30^\circ$. При анализе обнаружен пик на $28,7^\circ$, который связан с формированием графена. Данный пик отсутствует в чистом ПЭТ, и появляется в процессе формирования LIMPs и графитизации в присутствии металлических центров.

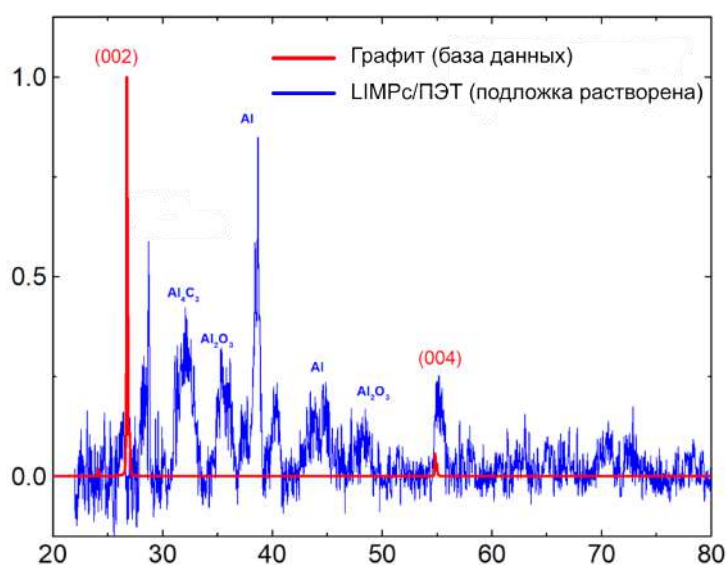


Рисунок 38 — РФА LIMPs/ПЭТ: полимер был растворен и образец перенесен на кремний для анализа. Спектр графита взят для сравнения из базы данных.

На Рисунке 38 также показано, что положение этого пика отличается от пика графена, представленного в базе данных RRUFF. Это означает, что в процессе формирования композита происходит изменение межслойного расстояния, и параметры решетки отличаются от чистого графита. Второй характерный пик графена (004) совпадает по положению со спектром из базы данных, однако он несколько ассиметричный, и имеет достаточно большую ширину на полувысоте, что может быть связано с изменением кристалличности по сравнению с чистым графеном. Также в спектре присутствуют широкие пики, связанные с наличием оксида алюминия: 36° и 40° относятся к плоскостям (111) Al_2O_3 , а 48° — (200). Алюминий сам по себе имеет тенденцию к быстрому окислению, а лазерная

обработка относительно длительными импульсами (более чем фс) может ускорить этот процесс [115].

Полученный композит был исследован с помощью РФЭС на всех этапах изготовления (Рисунок 39).

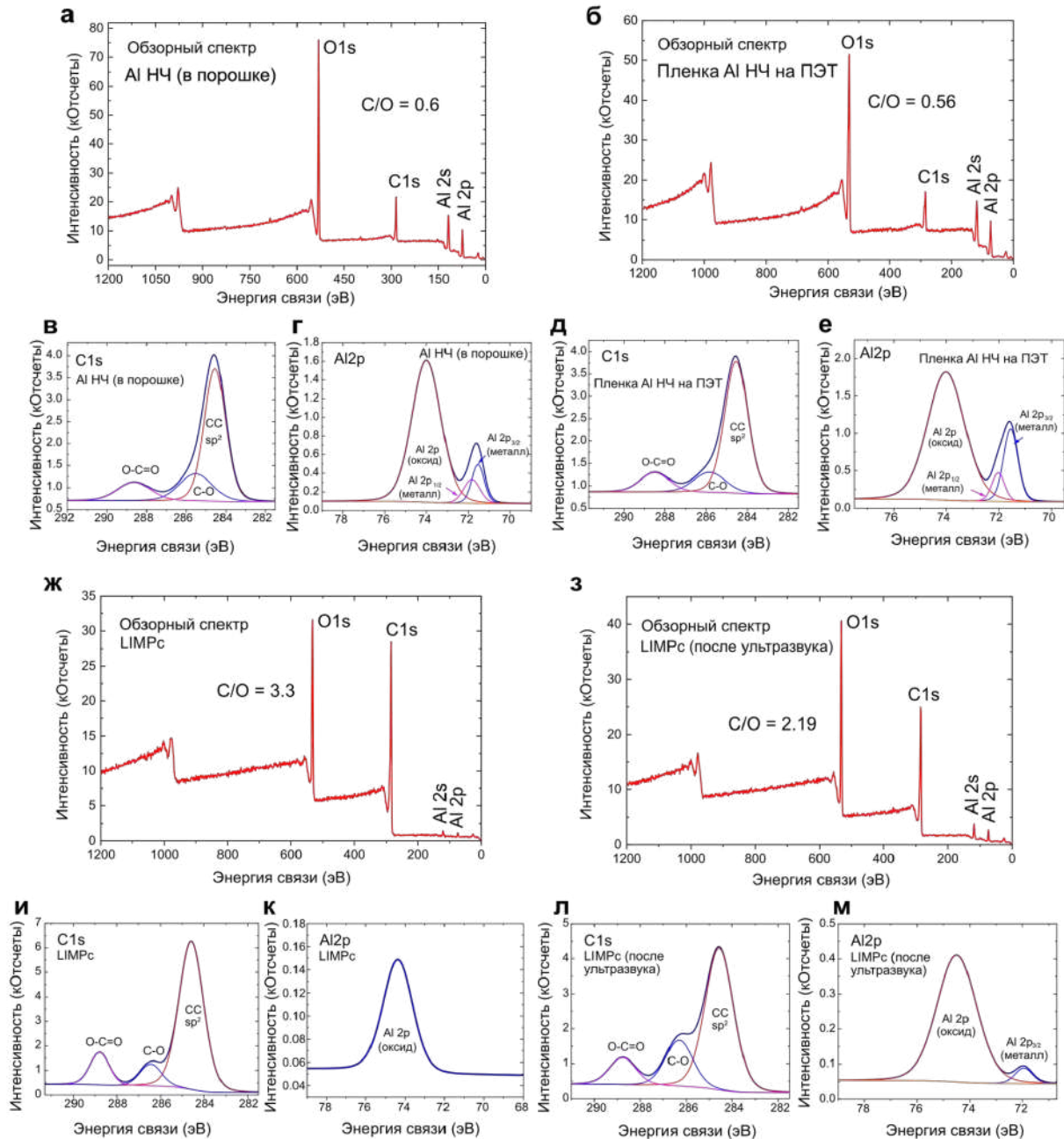


Рисунок 39 — Поэтапное исследование состояния поверхности с помощью РФЭС. Для каждого этапа изготовления LIMPc/ПЭТ показаны обзорный спектр, и области C1s, Al2p как наиболее информативные. а,в,г) спектры порошка Al HЧ; б,д,е) спектры пленки Al HЧ на поверхности ПЭТ; ж,и,к) спектры полученного после облучения LIMPc/ПЭТ; з,л,м) LIMPc/ПЭТ после обработки в ультразвуковой ванне.

Спектры порошка Al НЧ и пленки, нанесенной на поверхность ПЭТ практически не отличаются с точки зрения соотношения C/O и соотношения компонент в области C1s. В узкой области Al2p можно отметить наличие обоих компонент: металлического алюминия и оксида. Их соотношение несколько отличается у порошка и пленки, что связано с разным распределением частиц в образцах. Лазерное излучение, как и ожидалось, привело к существенным изменениям. В обзорном спектре после облучения (Рисунок 39ж) наблюдается существенный рост количества углерода, но соотношение компонент изменяется не существенно, так как помимо формирования графена, углерод также связан с кислородом в самом ПЭТ. Между тем заметные изменения происходят в узкой области Al2p (Рисунок 39е и 39к). Существенно снижается количество Al, и в основном он находится в форме оксида, что как раз связано с вплавлением в полимерную матрицу. Показано, что после обработки образца ультразвуком становится явным пик металла, которого не было видно сразу после лазерной обработки. Это связано с тем, что при воздействии ультразвука были удалены неинтегрированные частицы и продукты выделения газа, и для анализа открылась непосредственно поверхность композитов.

Изменение морфологии поверхности при воздействии лазерного излучения было изучено с помощью РЭМ, в том числе для определения толщины слоев изображение снималось в поперечном сечении образца с проведением элементного анализа (Рисунок 40). После воздействия лазера поверхность становится существенно более пористой, что связано с выделением газовых компонент и воздействием высоких температур, как было показано для Mod-G и rGO. В изображениях поперечного сечения видно не только вплавление пленки Al, изначально находящейся на поверхности, в полимер, но и распределение элементов Al, O, C. Так, заметно, что Al остается в поверхностном слое, и несмотря на то что в спектрах РФЭС до очистки поверхности с помощью ультразвука практически отсутствует Al, по картам ЭДС видно его вплавление на несколько мкм, так образуется композит толщиной 20–50 мкм. Толщину можно варьировать, изменяя толщину изначальной пленки Al НЧ и параметры лазерного облучения. В данном

случае изменялась только средняя мощность, но также на результат должны влиять скорость облучения, длительность импульса, среда, в которой происходит лазерная обработка. Эти вопросы подлежат дальнейшему исследованию.

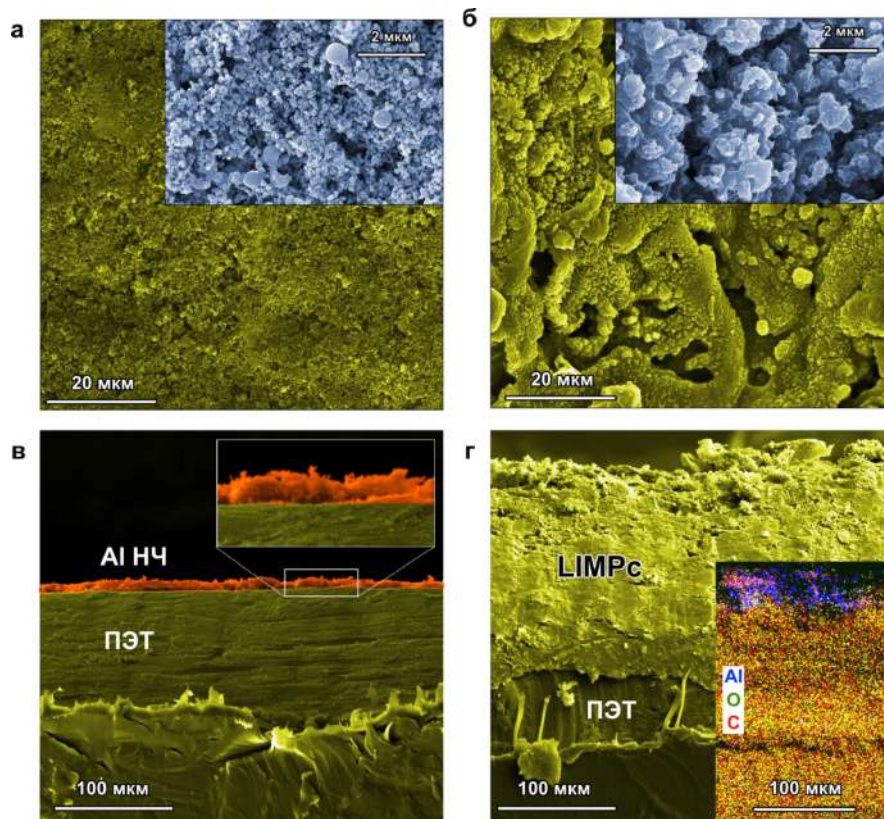


Рисунок 40 — Изображения РЭМ. а) поверхность до облучения; б) поверхность после облучения; в) поперечное сечение до облучения; г) поперечное сечение после облучения с ЭДС картированием элементов.

Так, с помощью комплекса 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. Также, композит является устойчивым к воздействию ультразвука и является высоко электропроводящим. Высокую проводимость невозможно отнести к наличию алюминия (так как он в оксидной форме, а карбид Al — полупроводник с шириной запрещенной зоны в диапазоне 1,3–2,4 эВ). Следовательно, за проводимость преимущественно отвечает именно графен. Наличие оксидной оболочки было также показано с помощью ПЭМ и ЭДС

(Рисунок 41). Для анализа использовался образец с растворенным полимером. Показано, что формируется структура ядро-оболочка, где Al находится в окружении кислорода. Наличие перекрывающихся областей углерода и алюминия подтверждает формирование Al_4C_3 , а области богатые только углеродом соответствуют областям графена.

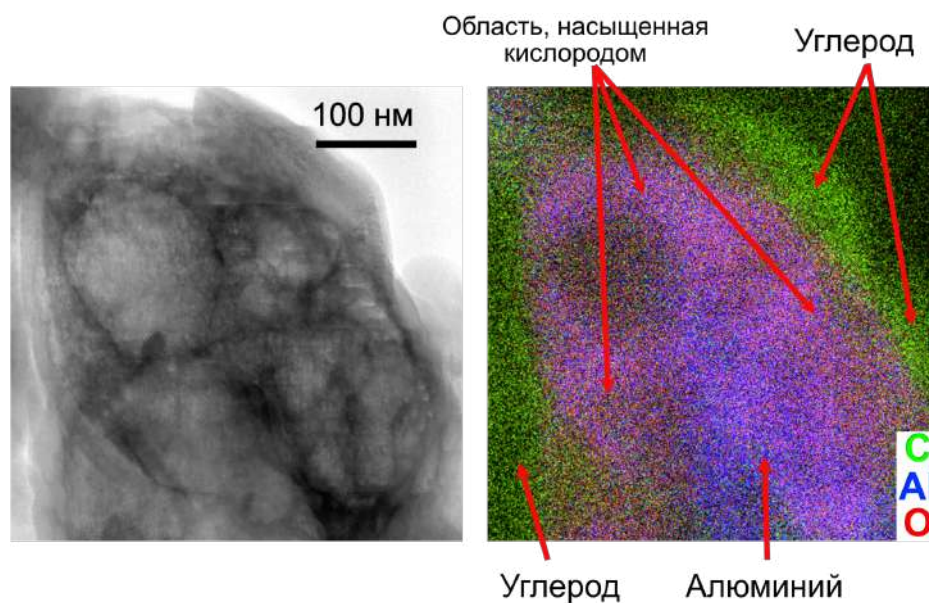


Рисунок 41 — Изображение ПЭМ с картированием элементного состава.

Так, объединяя результаты, полученные с помощью всех используемых видов анализа, была предложена схема получения композита LIMPc/ПЭТ (Рисунок 42).

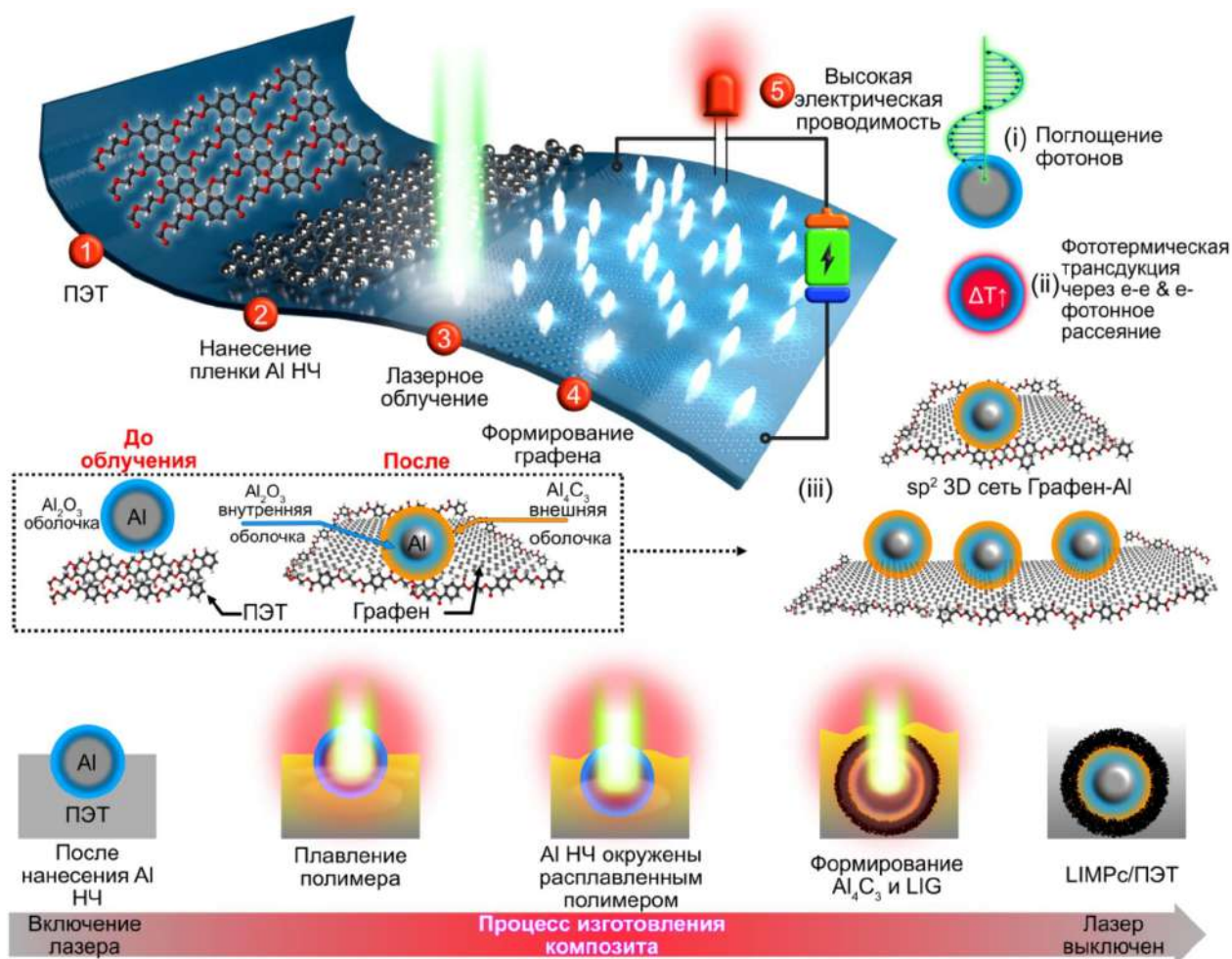


Рисунок 42 — Схематическое изображение процесса формирования композита LIMPc/ПЭТ, включая этапы, физические изменения, происходящие при воздействии лазерного излучения, и фундаментальные открытия для данной системы.

Так, процессы, происходящие при облучении Al НЧ существенно отличаются от облучения Mod-G при использовании того же лазера и близких параметров облучения.

Выше, при исследовании образцов методом РФЭС была исследована поверхность после воздействия ультразвука. Было отмечено, что даже после такого интенсивного воздействия поверхность сохраняет высокую электрическую проводимость, что привело к дополнительным экспериментам по исследованию механической устойчивости материала и сохранению электрической проводимости при воздействии агрессивных внешних факторов помимо ультразвука — истиранию с помощью абразива и ударов. Так, было показано, что после 72 часов истирания с помощью абразива поверхность осталась

электропроводящей, но сопротивление изменилось в среднем с 52 кОм до 108 кОм (Рисунок 43а). Для сравнения был проведен такой же тест с rGO, лазерно-восстановленном на ПЭТ, и с серебряной пастой, нанесенной на поверхность ПЭТ. Электрическая проводимость обоих образцов полностью пропала после испытания, к тому же серебряная паста, которая обычно используется в гибкой электронике, стерлась с поверхности полимера. Также было показано, что поверхность LIMP/ПЭТ остается электропроводящей после падения на нее груза (глава 4.2.4). После 12 циклов ударной нагрузки композит изменил электрическое сопротивление с 17 кОм до 19 кОм. Изображения поверхности после ударов показаны на Рисунке 43б. Значения электрического сопротивления изменились незначительно для применения в сенсорах, при этом материал выглядит даже менее дефектным, за счет “упрочнения” при ударном воздействии.

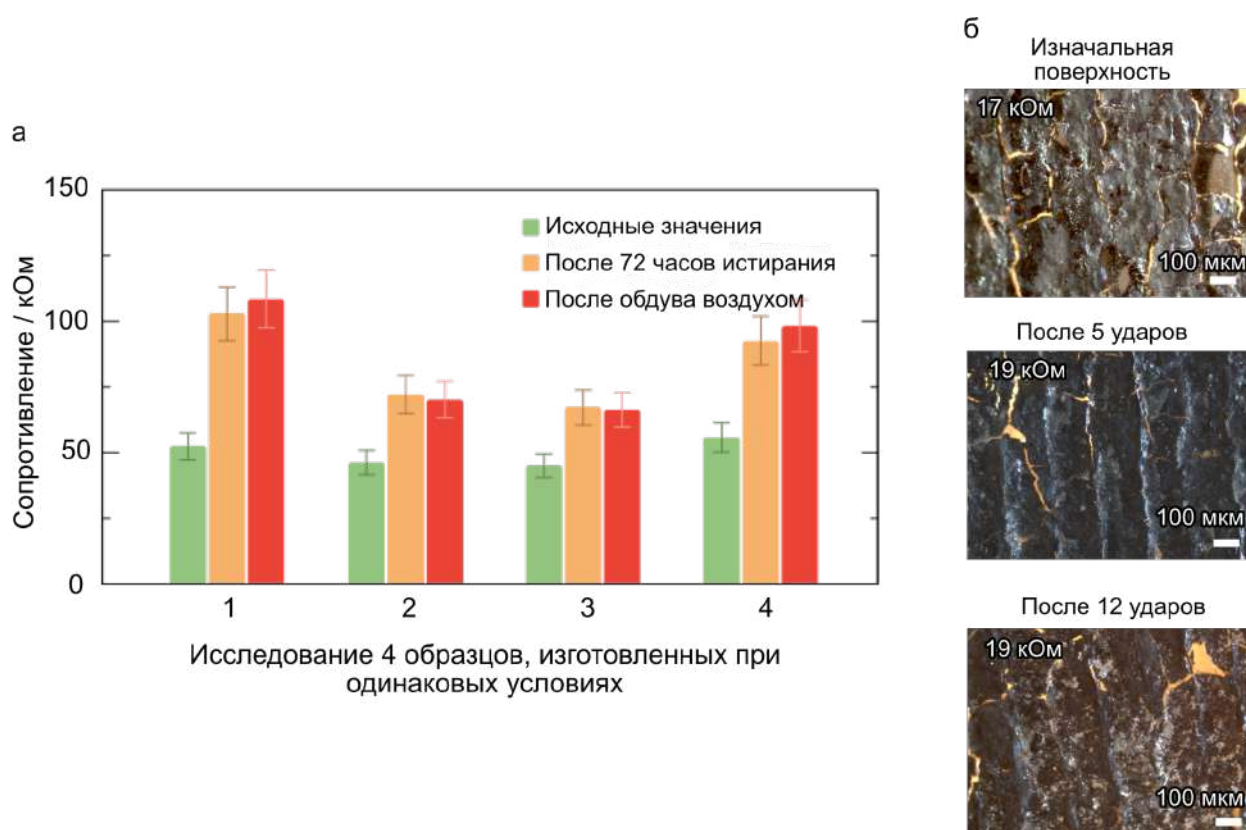


Рисунок 43 — Изменение электрических характеристик LIMPc/ПЭТ при а) истирании с помощью абразива в течение 72 часов; б) 12 циклов падения груза с высоты 1,5 м.

Так, было показано, что полученный композит устойчив к внешним воздействиям, что потенциально может быть использовано для изготовления сенсоров, работающих в экстремальных условиях.

4.4. Заключение. Положение, выносимое на защиту

В главе 4 рассмотрены существующие методы получения металл/полимерных композитов, представляющих большой интерес для развития науки и техники (4.1.). В главе описана гипотеза о том, что, используя лазерную обработку как было показано для углеродных материалов, возможно изготовление композитов в поверхностном слое ПЭТ. Описаны экспериментальные условия получения и исследования такого композита (4.2.) и описаны процессы, происходящие при таком воздействии (4.3.). Показано, что механизм получения композита LIMPc/ПЭТ отличается от LMod-G/ПЭТ и включает в себя этапы образования оксида алюминия, карбида алюминия, и графена. Все эти составляющие приводят к формированию композита с высокой и контролируемой электрической проводимостью и устойчивостью к ряду механических воздействий.

Положение, выносимое на защиту: Способ лазерно-индуцированного формирования композита Al/графен/ПЭТ, устойчивого к воздействию ультразвука, истиранию, и ударной нагрузке.

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 LIMPc/ПЭТ. Показано, 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.

Список сокращений, принятых в рукописи

LIG — Лазерно-индуцированный графен;

ПЭТ — Полиэтилентерефталат;

ADT-COOH — 4-карбоксибензолдiazоний тозилат;

ADT-NH₂ — 4-аминобензолдiazоний тозилат;

Mod-G — Графен, функционализированный солями diaзония;

LMod-G — Графен, функционализированный солями diaзония, облученный лазером;

LMod-G/ПЭТ — Графен, функционализированный солями diaзония, облученный с помощью лазера на подложке ПЭТ;

LIMPC/ПЭТ — Композит на основе металлических наночастиц/графена/полимера, полученный при лазерном облучении, при использовании ПЭТ в качестве подложки;

HOPG — Высокоориентированный пиролитический графит;

GO — Оксид графена;

rGO — Восстановленный оксид графена;

РЭМ — Растровая электронная микроскопия;

ЭДС — Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия;

ИКС — Инфракрасная спектроскопия;

КРС — Спектроскопия комбинационного рассеяния света;

АСМ — Атомно-силовая микроскопия;

РФЭС — Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

РФА — Рентгенофазовый анализ;

МС — Масс спектроскопия;

ТГ — Термогравиметрический анализ;

ВАХ — Вольтамперная характеристика.

Список литературы

1. Rao, C. N. R. Graphene: Synthesis, Properties, and Phenomena / C. N. R. Rao, A. K. Sood // Wiley. — 2013.
2. Soldano, C. Production, properties and potential of graphene / C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin // Carbon. — 2010. — Vol. 48. — № 8. — P. 2127.
3. Deokar, G. Towards high quality CVD graphene growth and transfer / G. Deokar, J. Avila, I. Razado-Colambo, J.-L. Codron, C. Boyaval, E. Galopin, M.-C. Asensio, D. Vignaud // Carbon. — 2015. — Vol. 89. — P. 82.
4. Huang, X. Graphene-based composites / X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang // Chemical Society reviews. — 2012. — Vol. 41. — № 2. — P. 666.
5. Pérez, E. M. π - π interactions in carbon nanostructures / E. M. Pérez, N. Martín // Chemical Society reviews. — 2015. — Vol. 44. — № 18. — P. 6425.
6. Chua, C. K. Covalent chemistry on graphene / C. K. Chua, M. Pumera // Chemical Society reviews. — 2013. — Vol. 42. — № 8. — P. 3222.
7. Tang, Q. Graphene-related nanomaterials: tuning properties by functionalization / Q. Tang, Z. Zhou, Z. Chen // Nanoscale. — 2013. — Vol. 5. — № 11. — P. 4541.
8. Georgakilas, V. Functionalization of Graphene / V. Georgakilas // Wiley. — 2014.
9. Kuila, T. Chemical functionalization of graphene and its applications / T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee // Progress in Materials Science. — 2012. — Vol. 57. — № 7. — P. 1061.
10. Marcano, D. C. Improved synthesis of graphene oxide / D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour // ACS nano. — 2010. — Vol. 4. — № 8. — P. 4806.
11. Murastov, G. V. Laser reduction of graphene oxide: tuning local material properties / G. V. Murastov, A. A. Lipovka, M. I. Fatkullin, R. D. Rodriguez, E. S. Sheremet // Uspekhi fiziologicheskikh nauk. — 2022.
12. Lipovka, A. Time-stable wetting effect of plasma-treated biodegradable scaffolds functionalized with graphene oxide / A. Lipovka, R. Rodriguez, E. Bolbasov, P. Maryin, S. Tverdokhlebov, E. Sheremet // Surface and Coatings Technology. — 2020. — Vol. 388. — P. 125560.

13. Filimonov, V. D. Unusually stable, versatile, and pure arenediazonium tosylates: their preparation, structures, and synthetic applicability / V. D. Filimonov, M. Trusova, P. Postnikov, E. A. Krasnokutskaya, Y. M. Lee, H. Y. Hwang, H. Kim, K.-W. Chi // *Organic letters*. — 2008. — Vol. 10. — № 18. — P. 3961.
14. Georgakilas, V. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications / V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K. S. Kim // *Chemical reviews*. — 2012. — Vol. 112. — № 11. — P. 6156.
15. Lomeda, J. R. Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets / J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W.-F. Hwang, J. M. Tour // *Journal of the American Chemical Society*. — 2008. — Vol. 130. — № 48. — P. 16201.
16. Paulus, G. L. C. Covalent electron transfer chemistry of graphene with diazonium salts / G. L. C. Paulus, Q. H. Wang, M. S. Strano // *Accounts of chemical research*. — 2013. — Vol. 46. — № 1. — P. 160.
17. Greenwood, J. Covalent modification of graphene and graphite using diazonium chemistry: tunable grafting and nanomanipulation / J. Greenwood, T. H. Phan, Y. Fujita, Z. Li, O. Ivasenko, W. Vanderlinden, H. Van Gorp, W. Frederickx, G. Lu, K. Tahara, Y. Tobe, H. Uji-I, S. F. L. Mertens, S. De Feyter // *ACS nano*. — 2015. — Vol. 9. — № 5. — P. 5520.
18. Ossnon, B. D. Functionalization of graphene sheets by the diazonium chemistry during electrochemical exfoliation of graphite / B. D. Ossnon, D. Bélanger // *Carbon*. — 2017. — Vol. 111. — P. 83.
19. Qiu, Z. Electrochemical Grafting of Graphene Nano Platelets with Aryl Diazonium Salts / Z. Qiu, J. Yu, P. Yan, Z. Wang, Q. Wan, N. Yang // *ACS applied materials & interfaces*. — 2016. — Vol. 8. — № 42. — P. 28291.
20. Liu, M. Diazonium functionalization of graphene nanosheets and impact response of aniline modified graphene/bismaleimide nanocomposites / M. Liu, Y. Duan, Y. Wang, Y. Zhao // *Materials & Design*. — 2014. — Vol. 53. — P. 466.

21. Sharma, R. Anomalously large reactivity of single graphene layers and edges toward electron transfer chemistries / R. Sharma, J. H. Baik, C. J. Perera, M. S. Strano // *Nano letters*. — 2010. — Vol. 10. — № 2. — P. 398.
22. Ejigu, A. Single Stage Simultaneous Electrochemical Exfoliation and Functionalization of Graphene / A. Ejigu, I. A. Kinloch, R. A. W. Dryfe // *ACS applied materials & interfaces*. — 2017. — Vol. 9. — № 1. — P. 710.
23. Zhong, Y. L. Enhanced electrochemical expansion of graphite for in situ electrochemical functionalization / Y. L. Zhong, T. M. Swager // *Journal of the American Chemical Society*. — 2012. — Vol. 134. — № 43. — P. 17896.
24. Yu, P. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene / P. Yu, S. E. Lowe, G. P. Simon, Y. L. Zhong // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. — 2015. — Vol. 20. — № 5-6. — P. 329.
25. Su, C.-Y. High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation / C.-Y. Su, A.-Y. Lu, Y. Xu, F.-R. Chen, A. N. Khlobystov, L.-J. Li // *ACS nano*. — 2011. — Vol. 5. — № 3. — P. 2332.
26. Parvez, K. Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics / K. Parvez, R. Li, S. R. Puniredd, Y. Hernandez, F. Hinkel, S. Wang, X. Feng, K. Müllen // *ACS nano*. — 2013. — Vol. 7. — № 4. — P. 3598.
27. Mangadlao, J. D. On the antibacterial mechanism of graphene oxide (GO) Langmuir-Blodgett films / J. D. Mangadlao, C. M. Santos, M. J. L. Felipe, A. C. C. de Leon, D. F. Rodrigues, R. C. Advincula // *Chemical communications*. — 2015. — Vol. 51. — № 14. — P. 2886.
28. Kostiuk, D. Reliable determination of the few-layer graphene oxide thickness using Raman spectroscopy / D. Kostiuk, M. Bodik, P. Siffalovic, M. Jergel, Y. Halahovets, M. Hodas, M. Pelletta, M. Pelach, M. Hulman, Z. Spitalsky, M. Omastova, E. Majkova // *Journal of Raman Spectroscopy*. — 2016. — Vol. 47. — № 4. — P. 391.
29. Young, R. J. The mechanics of graphene nanocomposites: A review / R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong, K. S. Novoselov // *Composites science and technology*. — 2012. — Vol. 72. — № 12. — P. 1459.

30. Gao, X. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design / X. Gao, J. Jang, S. Nagase // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2010. — Vol. 114. — № 2. — P. 832.
31. Chua, C. K. The reduction of graphene oxide with hydrazine: elucidating its reductive capability based on a reaction-model approach / C. K. Chua, M. Pumera // *Chemical Communications*. — 2016. — Vol. 52. — № 1. — P. 72.
32. Chua, C. K. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint / C. K. Chua, M. Pumera // *Chemical Society reviews*. — 2014. — Vol. 43. — № 1. — P. 291.
33. Stankovich, S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide / S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff // *Carbon*. — 2007. — Vol. 45. — № 7. — P. 1558.
34. Ghadim, E. E. Pulsed laser irradiation for environment friendly reduction of graphene oxide suspensions / E. E. Ghadim, N. Rashidi, S. Kimiagar, O. Akhavan, F. Manouchehri, E. Ghaderi // *Applied surface science*. — 2014. — Vol. 301. — P. 183.
35. Pei, S. The reduction of graphene oxide / S. Pei, H.-M. Cheng // *Carbon*. — 2012. — Vol. 50. — № 9. — P. 3210.
36. Eda, G. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material / G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla // *Nature nanotechnology*. — 2008. — Vol. 3. — № 5. — P. 270.
37. Zhang, Y. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction / Y. Zhang, L. Guo, S. Wei, Y. He, H. Xia, Q. Chen, H.-B. Sun, F.-S. Xiao // *Nano today*. — 2010. — Vol. 5. — № 1. — P. 15.
38. Wan, Z. Laser-Reduced Graphene: Synthesis, Properties, and Applications / Z. Wan, E. W. Streed, M. Lobino, S. Wang, R. T. Sang, I. S. Cole, D. V. Thiel, Q. Li // *Advanced Materials Technologies*. — 2018. — Vol. 3. — № 4. — P. 1700315.
39. Petridis, C. Post-fabrication, in situ laser reduction of graphene oxide devices / C. Petridis, Y.-H. Lin, K. Savva, G. Eda, E. Kymakis, T. D. Anthopoulos, E. Stratakis // *Applied physics letters*. — 2013. — Vol. 102. — № 9. — P. 093115.

40. Fatt Teoh, H. Direct laser-enabled graphene oxide–Reduced graphene oxide layered structures with micropatterning / H. Fatt Teoh, Y. Tao, E. Soon Tok, G. Wei Ho, C. Haur Sow // *Journal of applied physics*. — 2012. — Vol. 112. — № 6. — P. 064309.
41. Ghasemi, F. Removal enhancement of basic blue 41 by RGO–TiO₂ nanocomposite synthesized using pulsed laser / F. Ghasemi, S. Kimiagar, M. Shahbazi, H. Vojoudi // *Surface Review and Letters*. — 2017. — Vol. 25. — № 01. — P. 1850041.
42. Li, Y. Hierarchical piece-wise linear projections for efficient intra-prediction coding / Y. Li, L. Li, Z. Li, H. Li // *2017 IEEE Visual Communications and Image Processing (VCIP)*. — 2017.
43. Guan, Y. C. Fabrication of Laser-reduced Graphene Oxide in Liquid Nitrogen Environment / Y. C. Guan, Y. W. Fang, G. C. Lim, H. Y. Zheng, M. H. Hong // *Scientific reports*. — 2016. — Vol. 6. — P. 28913.
44. Hetemi, D. Grafting of Diazonium Salts on Surfaces: Application to Biosensors / D. Hetemi, V. Noël, J. Pinson // *Biosensors*. — 2020. — Vol. 10. — № 1.
45. Englert, J. M. Covalent bulk functionalization of graphene / J. M. Englert, C. Dotzer, G. Yang, M. Schmid, C. Papp, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, E. Spiecker, F. Hauke, A. Hirsch // *Nature chemistry*. — 2011. — Vol. 3. — № 4. — P. 279.
46. Rayner, D. Ultrashort pulse non-linear optical absorption in transparent media / D. Rayner, A. Naumov, P. Corkum // *Optics express*. — 2005. — Vol. 13. — № 9. — P. 3208.
47. Smirnov, V. A. Photoreduction of graphite oxide / V. A. Smirnov, A. A. Arbuzov, Y. M. Shul'ga, S. A. Baskakov, V. M. Martynenko, V. E. Muradyan, E. I. Kresova // *High Energy Chemistry*. — 2011. — Vol. 45. — № 1. — P. 57.
48. Smirnov, V. A. Photoreduction of graphite oxide at different temperatures / V. A. Smirnov, Y. M. Shul'ga, N. N. Denisov, E. I. Kresova, N. Yu. Shul'ga // *Nanotechnologies in Russia*. — 2012. — Vol. 7. — № 3-4. — P. 156.
49. Plotnikov, V. G. The graphite oxide photoreduction mechanism / V. G. Plotnikov, V. A. Smirnov, M. V. Alfimov, Y. M. Shul'ga // *High Energy Chemistry*. — 2011. — Vol. 45. — № 5. — P. 411.

50. Tran, T. X. Laser-Induced Reduction of Graphene Oxide by Intensity-Modulated Line Beam for Supercapacitor Applications / T. X. Tran, H. Choi, C. H. Che, J. H. Sul, I. G. Kim, S.-M. Lee, J.-H. Kim, J. B. In // *ACS applied materials & interfaces*. — 2018. — Vol. 10. — № 46. — P. 39777.
51. Rodriguez, R. D. High-power laser-patterning graphene oxide: A new approach to making arbitrarily-shaped self-aligned electrodes / R. D. Rodriguez, G. V. Murastov, A. Lipovka, M. I. Fatkullin, O. Nozdrina, S. K. Pavlov, P. S. Postnikov, M. M. Chehimi, J.-J. Chen, E. Sheremet // *Carbon*. — 2019. — Vol. 151. — P. 148.
52. Punckt, C. The effect of degree of reduction on the electrical properties of functionalized graphene sheets / C. Punckt, F. Muckel, S. Wolff, I. A. Aksay, C. A. Chavarin, G. Bacher, W. Martin // *Applied Physics Letters*. — 2013. — Vol. 102. — № 2. — P. 023114.
53. Cui, P. One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures / P. Cui, J. Lee, E. Hwang, H. Lee // *Chemical communications*. — 2011. — Vol. 47. — № 45. — P. 12370.
54. Verma, D. Mechanical-Thermal-Electrical and Morphological Properties of Graphene Reinforced Polymer Composites: A Review / D. Verma, P. C. Gope, A. Shandilya, A. Gupta // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. — 2014. — Vol. 67. — № 6. — P. 803.
55. Oliveira, A. D. Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller / A. D. de Oliveira, A. D. de Oliveira, C. A. G. Beatrice // *Nanocomposites - Recent Evolutions*. — 2019.
56. Zhang, T. Bottom-up fabrication of graphene-based conductive polymer carpets for optoelectronics / T. Zhang, R. D. Rodriguez, I. Amin, J. Gasiorowski, M. Rahaman, W. Sheng, J. Kalbacova, E. Sheremet, D. R. T. Zahn, R. Jordan // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2018. — Vol. 6. — № 18. — P. 4919.
57. Noël, A. Tunable architecture for flexible and highly conductive graphene–polymer composites / A. Noël, J. Faucheu, M. Rieu, J.-P. Viricelle, E. Bourgeat-Lami // *Composites Science and Technology*. — 2014. — Vol. 95. — P. 82.

58. Ponnammam, D. Graphene and graphitic derivative filled polymer composites as potential sensors / D. Ponnammam, Q. Guo, I. Krupa, M. A. S. A. Al-Maadeed, V. K. T, S. Thomas, K. K. Sadasivuni // Physical chemistry chemical physics: PCCP. — 2015. — Vol. 17. — № 6. — P. 3954.
59. Nayak, L. A review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics / L. Nayak, S. Mohanty, S. K. Nayak, A. Ramadoss // Journal of Materials Chemistry C. — 2019. — Vol. 7. — № 29. — P. 8771.
60. Zhang, M. Recent advances in the synthesis and applications of graphene–polymer nanocomposites / M. Zhang, Y. Li, Z. Su, G. Wei // Polymer Chemistry. — 2015. — Vol. 6. — № 34. — P. 6107.
61. Xu, Z. In situ Polymerization Approach to Graphene-Reinforced Nylon-6 Composites / Z. Xu, C. Gao // Macromolecules. — 2010. — Vol. 43. — № 16. — P. 6716.
62. Yuan, B. Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties / B. Yuan, C. Bao, L. Song, N. Hong, K. M. Liew, Y. Hu // Chemical Engineering Journal. — 2014. — Vol. 237. — P. 411.
63. Gudarzi, M. M. Graphene Oxide-Based Composite Materials / M. M. Gudarzi, S. H. Aboutalebi, F. Sharif // Graphene Oxide. — 2016. — P. 314.
64. Choe, C. R. Nanocarbon Polymer Composites / C. R. Choe // Composites Research. — 2013. — Vol. 26. — № 3. — P. 147.
65. Stankovich, S. Graphene-based composite materials / S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff // Nature. — 2006. — Vol. 442. — № 7100. — P. 282.
66. Cheng, J. Influences of diantimony trioxide on laser-marking properties of thermoplastic polyurethane / J. Cheng, H. Li, J. Zhou, Z. Cao, D. Wu, C. Liu // Polymer Degradation and Stability. — 2018. — Vol. 154. — P. 149.
67. Zhong, W. Laser-Marking Mechanism of Thermoplastic Polyurethane/Bi₂O₃ Composites / W. Zhong, Z. Cao, P. Qiu, D. Wu, C. Liu, H. Li, H. Zhu // ACS applied materials & interfaces. — 2015. — Vol. 7. — № 43. — P. 24142.

68. Zhang, C. Facile Fabrication of High-Contrast and Light-Colored Marking on Dark Thermoplastic Polyurethane Materials / C. Zhang, Y. Dai, G. Lu, Z. Cao, J. Cheng, K. Wang, X. Wen, W. Ma, D. Wu, C. Liu // ACS omega. — 2019. — Vol. 4. — № 24. — P. 20787.
69. Zelenska, K. S. Thermal mechanisms of laser marking in transparent polymers with light-absorbing microparticles / K. S. Zelenska, S. E. Zelensky, L. V. Poperenko, K. Kanev, V. Mizeikis, V. A. Gnatyuk // Optics & Laser Technology. — 2016. — Vol. 76. — P. 96.
70. Chang, P.-Y. Laser polymer tattooing: A versatile method for permanent marking on polymer surfaces / P.-Y. Chang, A. Bruntz, L. Vidal, P.-A. Vetter, P. Roudot, L. Bua, J. Ortiz, H.-W. Zan, O. Soppera // Macromolecular materials and engineering. — 2019. — Vol. 304. — № 12. — P. 1900402.
71. Wen, L. Local Controllable Laser Patterning of Polymers Induced by Graphene Material / L. Wen, T. Zhou, J. Zhang, A. Zhang // ACS applied materials & interfaces. — 2016. — Vol. 8. — № 41. — P. 28077.
72. Ye, R. Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation / R. Ye, D. K. James, J. M. Tour // Advanced materials . — 2019. — Vol. 31. — № 1. — P. e1803621.
73. Guo, Y. Research Progress on the Preparation and Applications of Laser-Induced Graphene Technology / Y. Guo, C. Zhang, Y. Chen, Z. Nie // Nanomaterials (Basel, Switzerland). — 2022. — Vol. 12. — № 14.
74. Stable and durable laser-induced graphene patterns embedded in polymer substrates / Carbon. — 2020. — Vol. 163. — P. 85.
75. Dallinger, A. Stretchable and Skin-Conformable Conductors Based on Polyurethane/Laser-Induced Graphene / A. Dallinger, K. Keller, H. Fitzek, F. Greco // ACS applied materials & interfaces. — 2020. — Vol. 12. — № 17. — P. 19855.
76. You, R. Laser Fabrication of Graphene-Based Flexible Electronics / R. You, Y.-Q. Liu, Y.-L. Hao, D.-D. Han, Y.-L. Zhang, Z. You // Advanced materials . — 2020. — Vol. 32. — № 15. — P. e1901981.

77. Rahimi, R. Highly stretchable and sensitive unidirectional strain sensor via laser carbonization / R. Rahimi, M. Ochoa, W. Yu, B. Ziaie // ACS applied materials & interfaces. — 2015. — Vol. 7. — № 8. — P. 4463.
78. Luong, D. X. Laser-Induced Graphene Composites as Multifunctional Surfaces / D. X. Luong, K. Yang, J. Yoon, S. P. Singh, T. Wang, C. J. Arnusch, J. M. Tour // ACS nano. — 2019. — Vol. 13. — № 2. — P. 2579.
79. Li, J. T. Laminated Laser-Induced Graphene Composites / J. T. Li, M. G. Stanford, W. Chen, S. E. Presutti, J. M. Tour // ACS nano. — 2020. — Vol. 14. — № 7. — P. 7911.
80. Gupta, A. Simple scalable fabrication of laser-induced graphene composite membranes for water treatment / A. Gupta, C. P. Sharma, C. J. Arnusch // ACS ES&T Water. — 2021. — Vol. 1. — № 4. — P. 881.
81. Serra, P. Laser-Induced Forward Transfer: Fundamentals and Applications / P. Serra, A. Piqué // Advanced Materials Technologies. — 2019. — Vol. 4. — № 1. — P. 1800099.
82. Straub, A. P. Highly Conductive and Permeable Nanocomposite Ultrafiltration Membranes Using Laser-Reduced Graphene Oxide / A. P. Straub, D. S. Bergsman, B. A. Getachew, L. M. Leahy, J. J. Patil, N. Ferralis, J. C. Grossman // Nano letters. — 2021. — Vol. 21. — № 6. — P. 2429.
83. Li, L. Spatial-temporal radiation distribution in a CuBr vapor brightness amplifier in a real laser monitor scheme / L. Li, D. V. Shiyanov, F. A. Gubarev // Applied physics. B, Lasers and optics. — 2020. — Vol. 126. — № 10.
84. Najafi, F. Thermal gravity analysis for the study of stability of graphene oxide-glycine nanocomposites / F. Najafi, M. Rajabi // International nano letters. — 2015. — Vol. 5. — № 4. — P. 187.
85. Jasmee, S. Hydrophobicity performance of polyethylene terephthalate (PET) and thermoplastic polyurethane (TPU) with thermal effect / S. Jasmee, G. Omar, N. A. B. Masripan, A. A. Kamarolzaman, A. S. Ashikin, F. Che Ani // Materials research express. — 2018. — Vol. 5. — № 9. — P. 096304.

86. TERS team 30 25 2s 500fps: [Электронный ресурс]. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=P-BKwM47ynA>. (Дата обращения: 01.09.2024).
87. TERS team 30 25 2s 5mmpps 900fps: [Электронный ресурс]. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=2ArRdR4tyXw>. (Дата обращения: 01.09.2024).
88. TERS team 50 20 2s 5mmpps 900fps: [Электронный ресурс]. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=vcUMjuf5Xb4>. (Дата обращения: 01.09.2024).
89. Prakash, V. Flexible plasmonic graphene oxide/heterostructures for dual-channel detection / V. Prakash, R. D. Rodriguez, A. Al-Hamry, A. Lipovka, E. Dorozhko, O. Selyshchev, B. Ma, S. Sharma, S. K. Mehta, V. Dzhagan, A. Mukherjee, D. R. T. Zahn, O. Kanoun, E. Sheremet // *The Analyst*. — 2019. — Vol. 144. — № 10. — P. 3297.
90. Romero, F. J. Design, fabrication and characterization of capacitive humidity sensors based on emerging flexible technologies / F. J. Romero, A. Rivadeneyra, A. Salinas-Castillo, A. Ohata, D. P. Morales, M. Becherer, N. Rodriguez // *Sensors and actuators. B, Chemical*. — 2019. — Vol. 287. — P. 459.
91. Kuhnel, D. T. Laser-Scribed Graphene Oxide Electrodes for Soft Electroactive Devices / D. T. Kuhnel, J. M. Rossiter, C. F. J. Faul // *Advanced Materials Technologies*. — 2019. — Vol. 4. — № 2. — P. 1800232.
92. Romero, F. J. Laser-Fabricated Reduced Graphene Oxide Memristors / F. J. Romero, A. Toral-Lopez, A. Ohata, D. P. Morales, F. G. Ruiz, A. Godoy, N. Rodriguez // *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*. — 2019. — Vol. 9. — № 6.
93. Strong, V. Patterning and electronic tuning of laser scribed graphene for flexible all-carbon devices / V. Strong, S. Dubin, M. F. El-Kady, A. Lech, Y. Wang, B. H. Weiller, R. B. Kaner // *ACS nano*. — 2012. — Vol. 6. — № 2. — P. 1395.
94. Kasischke, M. Simultaneous nanopatterning and reduction of graphene oxide by femtosecond laser pulses / M. Kasischke, S. Maragkaki, S. Volz, A. Ostendorf, E. L. Gurevich // *Applied surface science*. — 2018. — Vol. 445. — P. 197.

95. Mukherjee, R. Photothermally reduced graphene as high-power anodes for lithium-ion batteries / R. Mukherjee, A. V. Thomas, A. Krishnamurthy, N. Koratkar // *ACS nano*. — 2012. — Vol. 6. — № 9. — P. 7867.
96. First actuator from TERS-Team: [Электронный ресурс]. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=-eJjDhk91h0>. (Дата обращения: 01.09.2024).
97. Thangamani, G. J. Graphene oxide nanocomposites based room temperature gas sensors: A review / G. J. Thangamani, K. Deshmukh, T. Kovářik, N. A. Nambiraj, D. Ponnammam, K. K. Sadasivuni, H. P. S. A. Khalil, S. K. K. Pasha // *Chemosphere*. — 2021. — Vol. 280. — P. 130641.
98. Lu, G. Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets / G. Lu, L.E. Ocola, J. Chen // *Applied Physics Letters*. 2009. Vol. 94, № 8. P. 083111.
99. Dua V. All-organic vapor sensor using inkjet-printed reduced graphene oxide / V. Dua, S. P. Surwade, S. Ammu, S.R. Agnihotra, S. Jain, K. E. Roberts, S. Park, R. S. Ruoff, S. K. Manohar // *Angew. Chem. Int. Ed Engl*. 2010. Vol. 49, № 12. P. 2154–2157.
100. Shaban, M. Design and application of nanoporous graphene oxide film for CO₂, H₂, and C₂H₂ gases sensing / M. Shaban, S. Ali, M. Rabia // *Journal of Materials Research and Technology*. — 2019. — Vol. 8. — № 5. — P. 4510.
101. Nehru, R. 4-nitrophenol Detection in Water Sample Using Linear Sweep Voltammetry with f-Multi Walled Carbon Nanotubes modified electrode / R. Nehru, T.-W. Chen, S.-M. Chen, T.-W. Tseng, X. Liu // *International Journal of Electrochemical Science*. — 2018. — Vol. 13. — № 8. — P. 7778.
102. Rawat, M. K. Effect of reinforcing micro sized aluminium oxide particles on mechanical properties of polymer based composite / M. K. Rawat, N. Kukreja, S. K. Gupta // *Materials Today*. — 2020. — Vol. 26. — P. 1306.
103. Kalyon, D. M. Electrical properties of composites as affected by the degree of mixedness of the conductive filler in the polymer matrix / D. M. Kalyon, E. Birinci, R. Yazici, B. Karuv, S. Walsh // *Polymer Engineering and Science*. — 2002. — Vol. 42. — № 7. — P. 1609.

104. Xue, Q. The influence of particle shape and size on electric conductivity of metal–polymer composites / Q. Xue // *European polymer journal*. — 2004. — Vol. 40. — № 2. — P. 323.
105. Zavyalov, S. Formation and characterization of metal-polymer nanostructured composites / S. Zavyalov // *Solid State Ionics*. — 2002. — Vol. 147. — № 3-4. — P. 415.
106. Babrekar, H. A. Influence of filler size and morphology in controlling the thermal emissivity of aluminium/polymer composites for space applications / H. A. Babrekar, N. V. Kulkarni, J. P. Jog, V. L. Mathe, S. V. Bhoraskar // *Materials science & engineering. B, Solid-state materials for advanced technology*. — 2010. — Vol. 168. — № 1-3. — P. 40.
107. Elimat, Z. M. Study of ac electrical properties of aluminium–epoxy composites / Z. M. Elimat, A. M. Zihlif, G. Ragosta // *Journal of physics D: Applied physics*. — 2008. — Vol. 41. — № 16. — P. 165408.
108. Pinheiro, T. Direct Laser Writing: From Materials Synthesis and Conversion to Electronic Device Processing / T. Pinheiro, M. Morais, S. Silvestre, E. Carlos, J. Coelho, H. V. Almeida, P. Barquinha, E. Fortunato, R. Martins // *Advanced materials* — 2024. — P. e2402014.
109. Liu, Y.-K. Laser direct synthesis and patterning of silver nano/microstructures on a polymer substrate / Y.-K. Liu, M.-T. Lee // *ACS applied materials & interfaces*. — 2014. — Vol. 6. — № 16. — P. 14576.
110. Kim, K. K. Transparent wearable three-dimensional touch by self-generated multiscale structure / K. K. Kim, I. Ha, P. Won, D.-G. Seo, K.-J. Cho, S. H. Ko // *Nature communications*. — 2019. — Vol. 10. — № 1. — P. 2582.
111. Zheng, H. Laser-effected darkening in TPEs with TiO₂ additives / H. Zheng, G. C. Lim // *Optics and lasers in engineering*. — 2004. — Vol. 41. — № 5. — P. 791.
112. Feng, J. New Strategy to Achieve Laser Direct Writing of Polymers: Fabrication of the Color-Changing Microcapsule with a Core-Shell Structure / J. Feng, J. Zhang, Z. Zheng, T. Zhou // *ACS applied materials & interfaces*. — 2019. — Vol. 11. — № 44. — P. 41688.

113. Feng, J. Pitaya-Structured Microspheres with Dual Laser Wavelength Responses for Polymer Laser Direct Writing / J. Feng, R. Xu, J. Zhang, Z. Zheng, T. Zhou // ACS applied materials & interfaces. — 2022. — Vol. 14. — № 12. — P. 14817.
114. Бабаев, А. А. Оптические и электрические свойства оксида графена / А. А. Бабаев, М. Е. Зобов, Д. Ю. Корнилов, С. В. Ткачев, Е. И. Теруков, В. С. Левицкий // Журнал технической физики. — 2018. — Vol. 125. — № 12. — P. 820.
115. Stratakis, E. Generation of Al nanoparticles via ablation of bulk Al in liquids with short laser pulses / E. Stratakis, M. Barberoglou, C. Fotakis, G. Viau, C. Garcia, G. A. Shafeev // Optics express. — 2009. — Vol. 17. — № 15. — P. 12650.