

15

## Чернила для 2D-печати на основе расслоенного ультразвуком графита

© Ю.М. Шульга<sup>1</sup>, А.С. Лобач<sup>1</sup>, С.А. Баскаков<sup>1</sup>, Д.А. Конев<sup>1</sup>,  
Н.В. Лысков<sup>1</sup>, Е.Н. Кабачков<sup>1,2,3,¶</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

<sup>2</sup> Научный центр РАН в Черноголовке, Московская обл., Черноголовка

<sup>3</sup> Уральский федеральный университет, Екатеринбург

<sup>¶</sup> E-mail: en.kabachkov@gmail.com

Поступило в Редакцию 9 июня 2016 г.

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

DOI: 10.21883/PJTF.2017.05.44366.16190

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

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

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

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

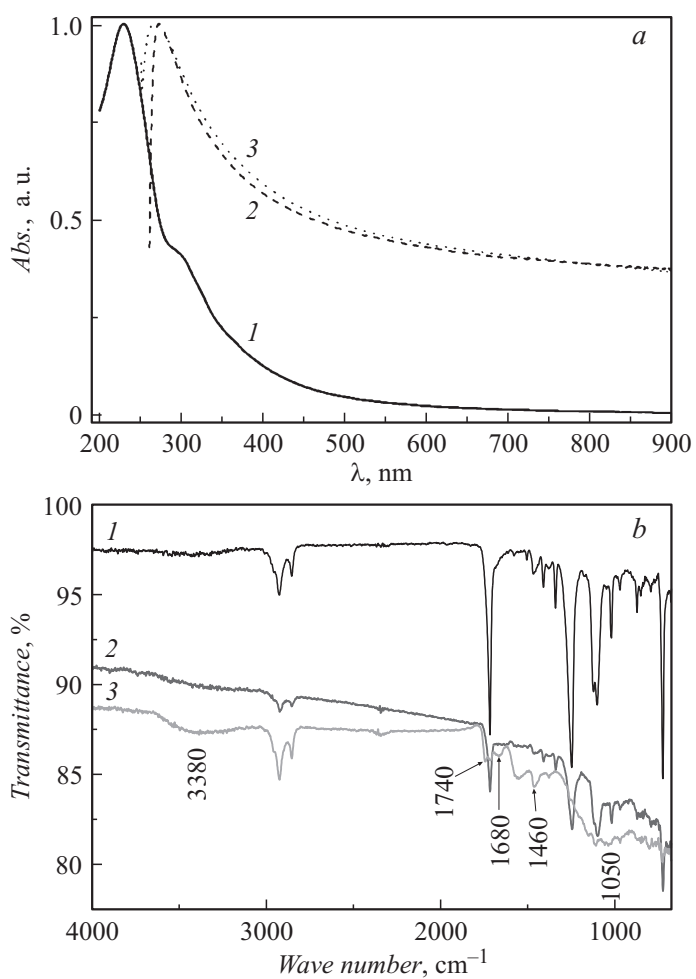
Смесь ВОГ с N-МП диспергировали в УЗ-ванне (Bandelin sonorex, мощность 80 W, частота 35 kHz) в течение 3 h при комнатной температуре. Затем суспензию обрабатывали ультразвуковым диспергатором (УЗДН-1, частота 35 kHz, мощность 500 W, диаметр торца зонда 15 mm) в циклическом режиме: включение — 15 s обработка,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

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

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

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

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

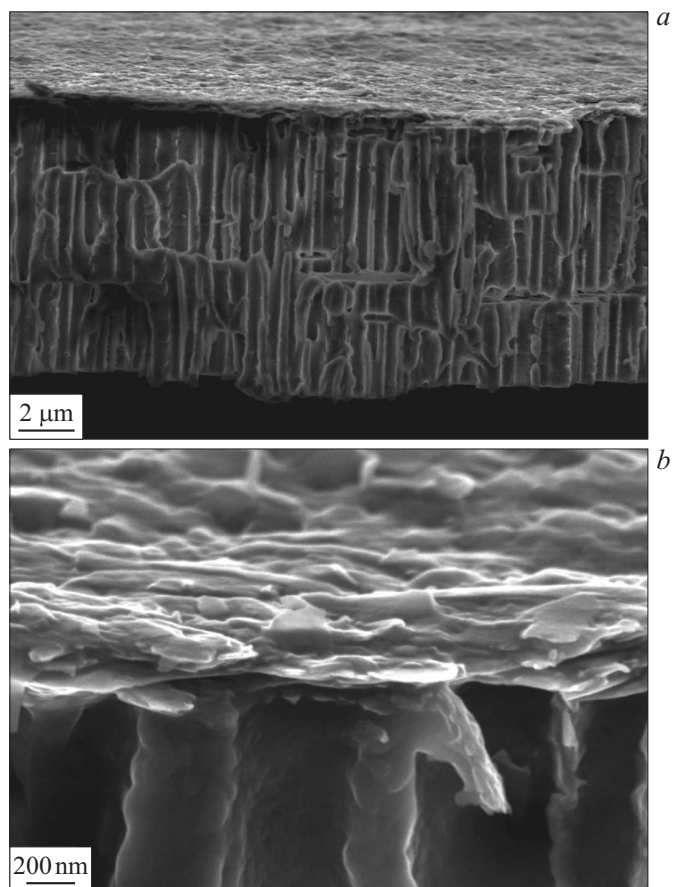


**Рис. 1.** *a* — оптические спектры поглощения суспензии оксида графена в воде (1), РУГ в ДМФА (2) и ВОГ в N-МП (3). Оптическая плотность приведена к максимуму поглощения. Спектрофотометр Shimadzu UV 2550. *b* — ИК-спектры подложки ПЭТ (1) и образцов с пленками РУГ (2) и ВОГ (3). ИК-фурье-спектрометр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

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

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

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



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

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

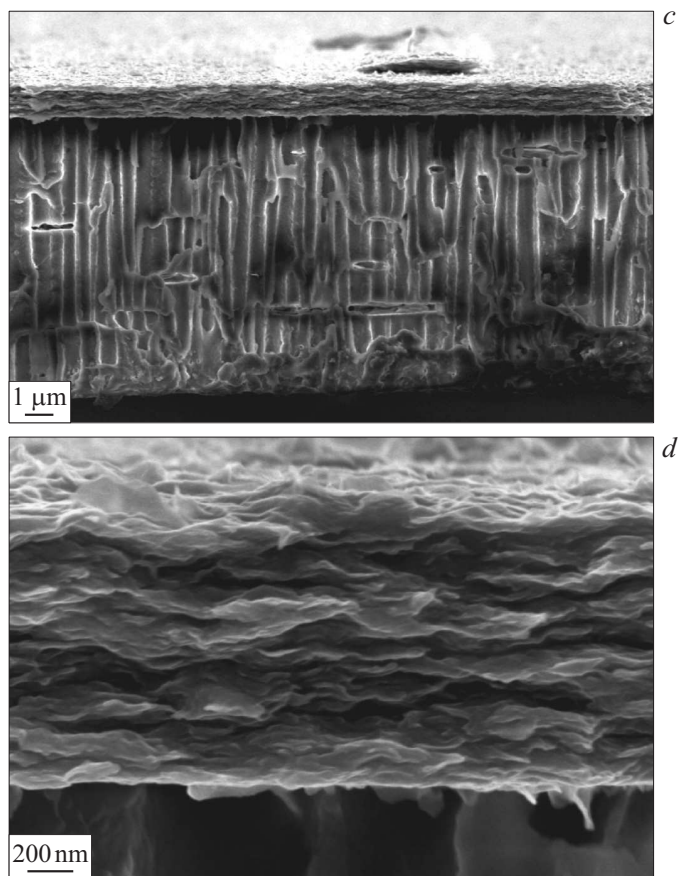
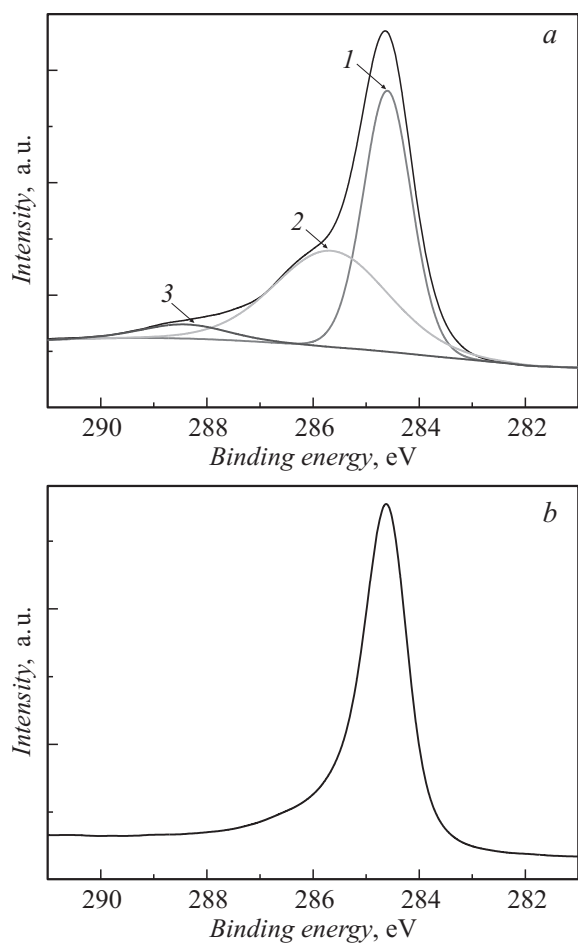


Рис. 2 (продолжение).

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



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



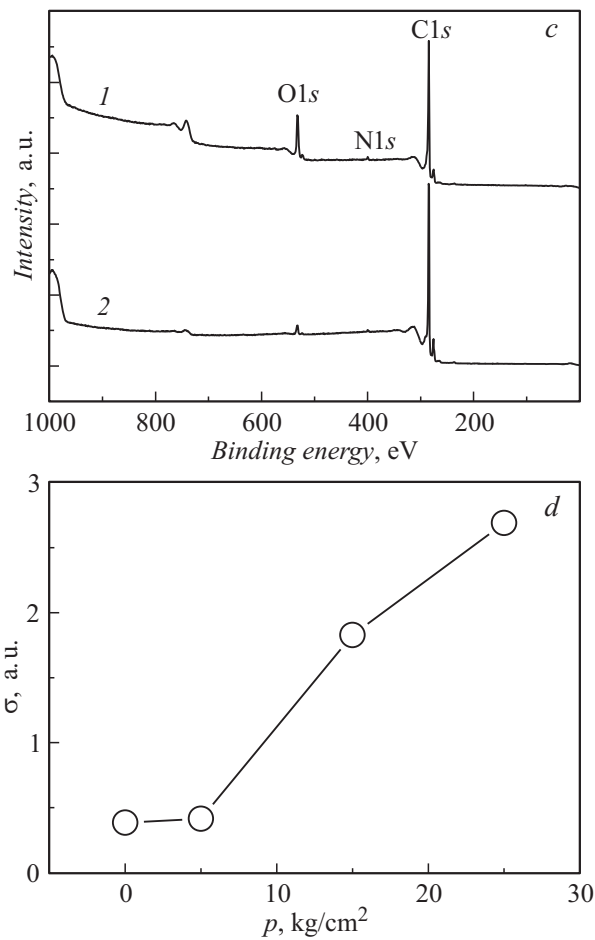


Рис. 3 (продолжение).

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

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

Состав исследуемых образцов, определенный из спектров РФЭС

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

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

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

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

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

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

## Список литературы

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