

## Свойства слабо окисленного графена и перспективы его применения в электронике

С.А. Смагулова\*, Ф.Д. Васильева

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

\*smagulova@mail.ru

**Аннотация.** Слабо окисленный графен (СОГ) синтезирован электрохимическим расслоением графита в водном растворе сульфата аммония. Полученные чешуйки СОГ имели толщины в интервале 0.4–2.0 нм, средние латеральные размеры ~0.1 мкм и содержание атомов кислорода ~20%. Показано, что наиболее подходящим методом восстановления пленок СОГ на гибких подложках является восстановление лазером с длиной волны 474 нм с мощностью лазера 810 мВт и со скоростью движения лазерного пучка 5 мм/с, при котором поверхностное сопротивление пленок СОГ уменьшается до величины равной ~7 Ом/кв. Созданы сенсоры влажности на основе СОГ и оксида графена (ОГ), которые имеют чувствительность ~9% и ~6%, соответственно. Получены проводящие электронные текстили на основе хлопка, пропитанные восстановленными СОГ и ОГ, с сопротивлениями порядка ~10<sup>3</sup> Ом и 10<sup>5</sup> Ом, соответственно. Устойчивость к стирке тканей с восстановленными СОГ выше в 20 раз, чем в случае применения восстановленного ОГ. На основе полученных текстилей созданы и исследованы сенсоры температуры, влажности, изгиба и пульса.

**Ключевые слова:** слабо окисленный графен, оксид графена, восстановление, сенсоры, проводящая ткань

### 1. Введение

Графен образует стабильные суспензии в органических растворителях, таких как N-метилпирролидон, N,N-диметилформамид и другие, с добавлением связующих и поверхностно-активных веществ. Пленки, напечатанные графеновыми чернилами, показывают низкую проводимость из-за наличия в пленках органических остатков чернил [1]. В отличие от графена, оксид графена, благодаря гидрофильным свойствам, легко образует в воде устойчивые коллоидные дисперсии за счет образования водородных связей между молекулами воды и кислородсодержащими группами. Оксид графена, синтезированный методом Хаммерса, имеет содержание атомов кислорода 40–45% и является диэлектриком. В данной работе предложен синтез водной суспензии слабо окисленного графена электрохимическим расслоением графита, который имеет содержание кислорода 20% и создает в воде устойчивую дисперсию. Создание слабо окисленных графеновых суспензий на водной основе без дополнительных добавок позволяет создавать графеновые пленки с высокой проводимостью и хорошим качеством, что в настоящее время широко востребовано.

### 2. Основные результаты

В данной работе проведен синтез слабо окисленного графена электрохимическим расслоением графита в водном растворе сульфата аммония. Получены чешуйки слабо окисленного графена с толщинами в интервале 0.4–2.0 нм, со средними латеральными размерами ~0.1 мкм и с содержанием атомов кислорода ~20%. Пленки, созданные из суспензий слабо окисленного графена, имеют поверхностные сопротивления равные ~10<sup>6</sup> Ом/кв, что на 6–7 порядков меньше, чем поверхностное сопротивление пленок оксида графена. Для увеличения проводимости пленок СОГ и ОГ применяются термические и лазерные методы восстановления, которые удаляют кислородсодержащие группы [2]. Проведено исследование изменений поверхностного сопротивления пленок СОГ и ОГ после термического и лазерного восстановлений. Полученные результаты представлены на рисунках 1, 2, 3.

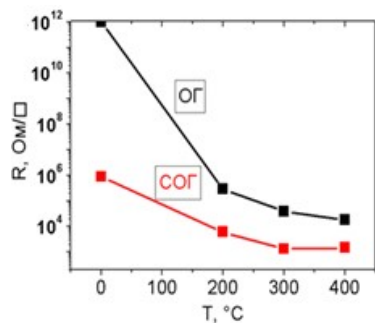


Рис. 1. Зависимость поверхностного сопротивления пленок СОГ и ОГ от температуры восстановления.

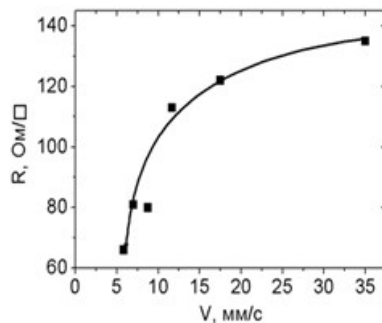


Рис. 2. Зависимость поверхностного сопротивления пленок СОГ от скорости движения лазерного пучка при мощности лазера 200 мВт.

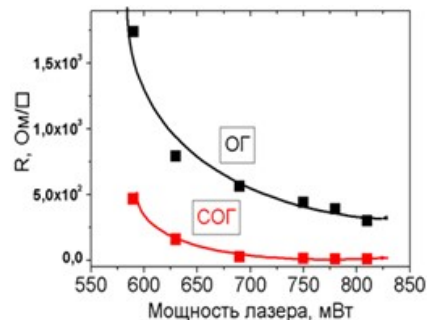


Рис. 3. Зависимость поверхностного сопротивления пленок СОГ и ОГ от мощности лазера при скорости лазерного пучка 5 мм/с.

При термическом восстановлении поверхностное сопротивление пленок СОГ начинает плавно уменьшаться от комнатной температуры до 300 °С, достигая минимального значения равного  $1.5 \cdot 10^3$  Ом/кв (рис. 1). Это значение сопротивления остается постоянным при отжиге в температурном интервале 300–400 °С. В то время как, поверхностное сопротивление пленок ОГ при термическом восстановлении при таких же условиях меняется от  $10^{12}$  Ом/кв до  $2 \cdot 10^4$  Ом/кв. После термического восстановления при 400 °С сравнение поверхностных сопротивлений СОГ ( $1.5 \cdot 10^3$  Ом/кв) и ОГ ( $2 \cdot 10^4$  Ом/кв) показало их различие на порядок.

Лазерное восстановление имеет ряд интересных преимуществ по сравнению с химическими и термическими методами: возможность вариации длинами волн лазера и мощностями, которые позволяют управлять степенью восстановления пленок ОГ, способность лазерного луча восстанавливать локальные области в пленках, тем самым создавая требуемый рисунок дизайна электронных приборных структур, пригодность для восстановления пленок ОГ, лежащих на гибких подложках [3, 4]. В работе было исследовано восстановление пленок СОГ и ОГ на гибких подложках полиэтилентерефталата (ПЭТ) лазером с длиной волны 474 нм в синей области спектра. На рисунке 2 показано изменение поверхностного сопротивления пленок СОГ от скорости движения лазерного пучка с длиной волны 474 нм. Обнаружено, что минимальное значение поверхностного сопротивления восстановленного СОГ (вСОГ), равное 65 Ом/кв, было достигнуто при скорости движения лазерного пучка равном 5 мм/с. При скоростях движения лазерного пучка меньше 5 мм/с, пленка СОГ сильно нагревалась, что приводило к деформации подложки ПЭТ. При больших скоростях движения лазерного пучка мощность, поглощаемая пленкой, уменьшается и, следовательно, избавление пленок от кислородных групп идет более медленно. Зависимость поверхностного сопротивления пленок СОГ и ОГ на гибкой подложке ПЭТ толщиной 4–6 мкм от мощности лазера представлена на рисунке 3. Обнаружено, что при мощности лазера 810 мВт поверхностное сопротивление пленки СОГ уменьшается до 7 Ом/кв, в то время как у пленок ОГ минимальное значение поверхностного сопротивления равно 300 Ом/кв.

Пленки оксида графена обладают чувствительностью к параметрам окружающей среды, например, к влажности. Оксид графена и слабо окисленный графен обладают высокой чувствительностью к присутствию молекул воды и являются перспективными материалами для изготовления различных датчиков влажности. Были проведены эксперименты по исследованию влияния влажности на поверхностное сопротивление пленок СОГ и ОГ, восстановленных термически (рис. 4 и рис. 5).

Для измерения влажности в камере рядом с тестируемыми пленками из СОГ и ОГ находился промышленный датчик влажности НН4000. На рисунках 4 и 5 представлены

зависимости сопротивления пленок вСОГ и ВОГ от влажности для двух направлений изменений влажности. С увеличением влажности сопротивление структуры из СОГ плавно нарастает, выходя в насыщение при влажности 65%. При уменьшении влажности среды, наблюдается задержка в уменьшении сопротивления, что может быть связано с накоплением воды в межслоевых пространствах вСОГ и ВОГ. Чувствительность сопротивления структур к изменениям влажности определялась по формуле:

$$S_{\text{вл}} = (\Delta R/R_0/\Delta RH) \cdot 100, \quad (1)$$

где  $\Delta R$  – изменение сопротивления,  $R_0$  – начальное сопротивление,  $\Delta RH$  – изменение влажности.

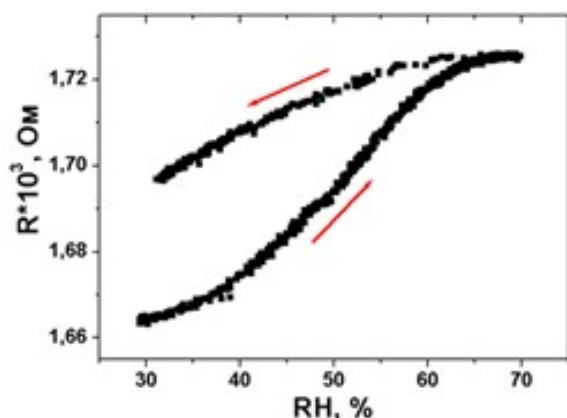


Рис. 4. Зависимости сопротивления сенсора влажности из вСОГ степени влажности.

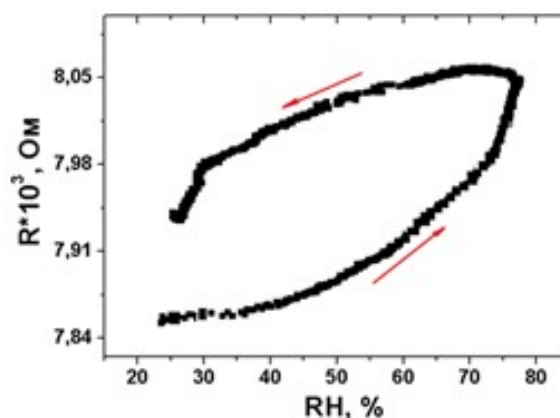


Рис. 5. Зависимости сопротивления сенсора влажности из ВОГ от степени влажности.

Рассчитанная чувствительность к влажности структур из вСОГ и ВОГ составила 9% и 6%, соответственно. Известно, что чувствительность резистивных сенсоров влажности из ОГ сильно зависит от степени окисления и варьируется в широких пределах. Восстановленный СОГ и ОГ имеют р-тип проводимости. Молекулы воды, взаимодействующие с пленкой СОГ и ОГ, играют роль доноров электронов. Перенос электронов от молекул воды к пленке вСОГ и ВОГ р-типа приводит к росту поверхностного сопротивления с увеличением влажности.

Восстановленные слабо окисленный графен и оксид графена являются перспективными материалами для создания проводящих тканей, благодаря высокой проводимости и устойчивости к механическим процессам. Наличие кислородных функциональных групп в СОГ и ОГ помогают связывать чешуйки СОГ и ОГ со многими натуральными и искусственными волокнами с помощью водородных связей. С другой стороны, водные суспензии СОГ и ОГ являются стабильными, что упрощает многие технологические процессы, связанные с его нанесением на различные ткани. Поэтому пропитка тканей суспензиями СОГ и ОГ с последующим химическим восстановлением является более перспективным [5–8].

В данной работе для получения электропроводящего текстиля, образцы хлопчатобумажных тканей пропитывались СОГ и ОГ посредством окунания в водные суспензии СОГ и ОГ с концентрациями 0.5 г/л, с последующим восстановлением в водном растворе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  с концентрацией 2% по массе при температуре 90°C в течение одного часа. По завершении восстановления, ткань просушивали при комнатной температуре. Была исследована зависимость электрического сопротивления от времени нанесения суспензий СОГ и ОГ на хлопок до и после восстановления. Результаты приведены на рисунке 6. Электрические сопротивления хлопка, пропитанного суспензиями СОГ и ОГ до

восстановления, равны  $\sim 2.8 \cdot 10^5$  кОм и  $10^9$  кОм, соответственно. После процесса восстановления ткани, пропитанные СОГ и ОГ, имели электрическое сопротивление равное 2 кОм и 580 кОм, соответственно.

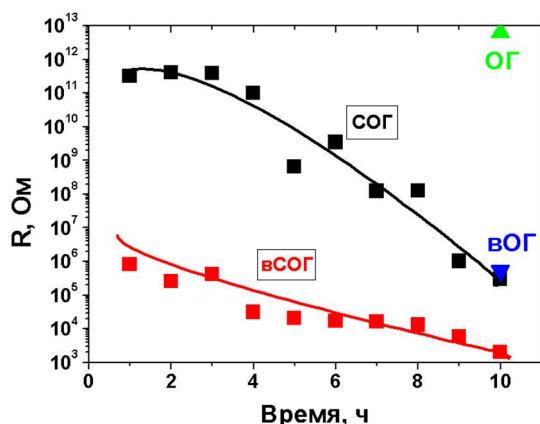


Рис. 6. Зависимость электрического сопротивления проводящей текстили от времени нанесения суспензии СОГ на хлопок.

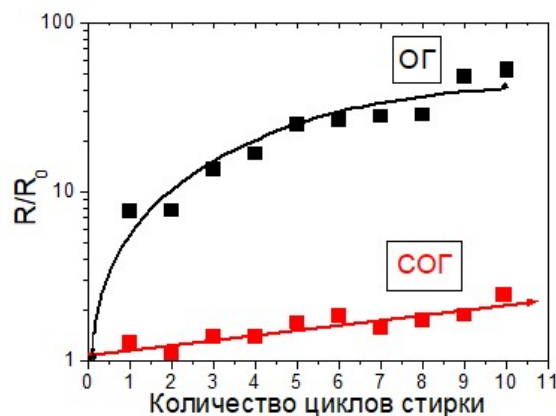


Рис. 7. Зависимость изменения  $R/R_0$  от количества циклов стирки.  $R_0$  – исходное сопротивление ткани до стирки.

Были проведены эксперименты для исследования устойчивости сопротивления проводящих текстилей к стирке. Стирка образцов проводилась по ГОСТ 9733.4–83 в моющем растворе, состоящем из 0.5 г мыла, 0.2 г соды и 100 мл воды, при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Моющий раствор в стакане с образцами тканей перемешивался электромеханической мешалкой, стакан размещался на плитке с термопарой для контроля температуры. На рисунке 7 представлены результаты измерения сопротивления от количества циклов стирки. Сравнение результатов стирок показали, что ткани, пропитанные слабо окисленным графеном, устойчивее к стирке в 20 раз, чем в случае применения оксида графена. Это может быть связано с тем, что латеральные размеры чешуек СОГ порядка 0.1 мкм, что позволяет им проникать в более глубокие слои в волокнах хлопка, обуславливая их устойчивость к стирке. А латеральные размеры чешуек ОГ достаточно большие (порядка 1 мкм), что не позволяет им проникать в глубокие слои ткани и поэтому они образуют равномерный слой только на поверхности волокон хлопка и легко смываются при стирке.

Были проведены эксперименты по созданию различных сенсоров на основе полученных проводящих тканей. Для создания сенсоров температуры были созданы образцы проводящих тканей с размерами  $10 \times 10$  мм. Исследования проводились в температурном интервале от  $+80$  до  $-60^\circ\text{C}$ . Полученные результаты представлены на рисунке 8. Обнаружено, что сопротивление всех проводящих тканей с увеличением температуры уменьшается, что характерно для полупроводниковых материалов. В исследованном интервале температур  $R/R_0$  меняется линейно во всех исследованных материалах: вОГ, СОГ, вСОГ. Наибольшее изменение  $R/R_0$  наблюдается для ткани с вОГ. Чувствительность сопротивления проводящих тканей к изменениям температуры была определена по формуле:

$$S_T = (\Delta R/R_0/\Delta T) \cdot 100, \quad (2)$$

где  $\Delta R$  – изменение сопротивления,  $R_0$  – начальное сопротивление,  $\Delta T$  – изменение температуры.

Наиболее высокую чувствительность равную 7% имела ткань с вОГ с содержанием атомов кислорода 27%. Для ткани с СОГ с содержанием атомов кислорода 20% чувствительность составила 2%, в то время как для ткани с вСОГ с содержанием атомов

кислорода 14% – 0.4%. Из этих значений видно, что чувствительность проводящих тканей к изменениям температуры повышается с увеличением содержания атомов кислорода.

Для создания сенсора изгиба были сделаны образцы проводящих тканей с размерами  $15 \times 10$  мм, которые подвергались до 100 циклов изгиба. Полученные данные приведены на рисунке 9. Для тканей с вСОГ и ВОГ сопротивления до и после изгибов оставались постоянными. При изгибе для тканей с вСОГ сопротивление менялось на 10%, в то время как для тканей с ВОГ – 12%. Это может быть связано с уменьшением расстояния между чешуйками в вСОГ и ВОГ между собой при изгибе, что приводит к уменьшению сопротивления.

Для создания сенсора влажности были сделаны образцы проводящих тканей с вСОГ и ВОГ с размерами  $10 \times 10$  мм. Как видно из рисунка 10, увеличение влажности приводит к увеличению сопротивления исследуемых структур, а с уменьшением влажности сопротивление падает. При уменьшении влажности среды, наблюдается задержка в уменьшении сопротивления, что может быть связано с накоплением воды в межслоевых пространствах ОГ.

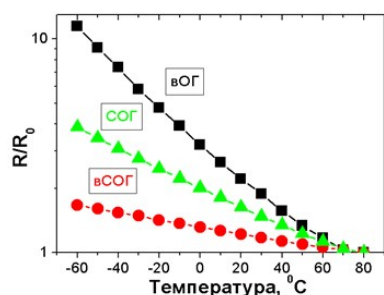


Рис. 8. Зависимость  $R/R_0$  тканей с вОГ, СОГ и вСОГ от температуры.

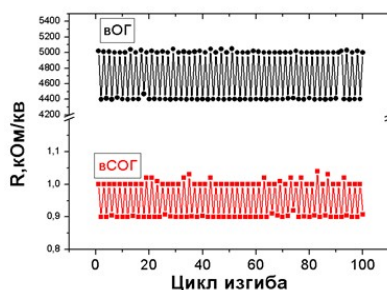


Рис. 9. Зависимость сопротивления тканей с вСОГ и ВОГ от циклов изгиба.

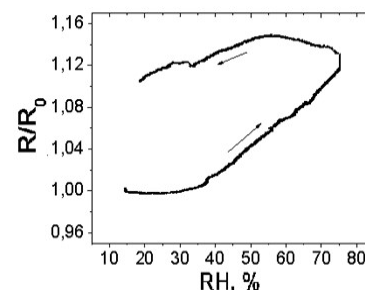


Рис. 10. Зависимость  $R/R_0$  ткани с вОГ от влажности.

Для создания сенсоров пульса были сделаны проводящие полоски тканей с размерами  $20 \times 10$  мм, которые приклеивались скотчем к запястью человека (рис. 11). К краям тканей прикладывалось напряжение равное 0.01 В и были измерены пульсации тока в состоянии покоя и при физической нагрузке.

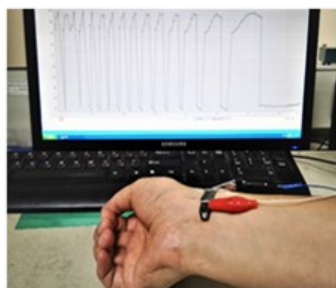


Рис. 11. Фотография процесса измерения сенсора пульса.

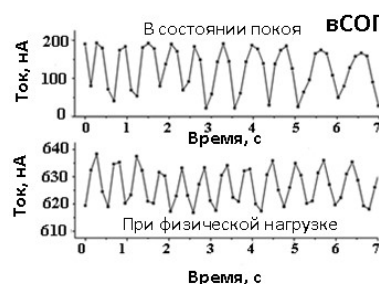


Рис. 12. Изменение тока в зависимости от времени в состоянии покоя и при физической нагрузке ткани с вСОГ.

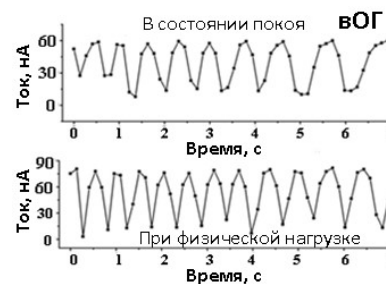


Рис. 13. Изменение тока в зависимости от времени в состоянии покоя и при физической нагрузке ткани с ВОГ.

Как видно из рисунков 12 и 13, в изменение тока имеет пульсирующий характер с частотой 85 и 103 ударов в минуту в состоянии покоя и при физической нагрузке для обеих тканей с вСОГ и ВОГ. Одновременно проводили измерение пульса человека пульсометром,

которые показали 80 и 100 ударов в минуту, соответственно. Полученные данные близки по значениям и позволяют делать вывод, что пульсации тока, наблюдаемые на запястье человека, показывают пульс сердечного биения.

### 3. Выводы

В данной работе разработан новый оригинальный метод синтеза слабо окисленного графена электрохимическим расщеплением графита в водном растворе сульфата аммония в сочетании с ультразвуковой обработкой, который позволил получить водные суспензии слабо окисленного графена с содержанием атомов кислорода 20%. Показано, что суспензия СОГ с использованием лазерного восстановления позволяет получать хорошо проводящие пленки на гибких подложках с поверхностным сопротивлением до  $\sim 7$  Ом/кв. Продемонстрировано, что пленки слабо окисленного графена и оксида графена обладают чувствительностями к влажности равными  $\sim 9\%$  и  $\sim 6\%$ , соответственно. На основе тканей, пропитанных СОГ и ОГ, созданы и исследованы сенсоры температуры, влажности, изгиба и пульса. Таким образом показано, что водная суспензия слабо окисленного графена имеет широкие возможности для создания электронных приборов на гибких подложках и на ткани.

### Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ-регион № 24-22-20035.

### 4. Литература

- [1] D.W. Johnson, B.P. Dobson, K.S. Coleman, *A manufacturing perspective on graphene dispersions*, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2015, doi: 10.1016/j.cocis.2015.11.004
- [2] W. Gao, *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*, Springer Cham, Heidelberg New York Dordrecht London, 2015, doi: 10.1007/978-3-319-15500-5
- [3] F.J. Romero, A. Toral-Lopez, A. Ohata, D.P. Morales, F.G. Ruiz, A. Godoy, N. Rodriguez, *Laser-Fabricated Reduced Graphene Oxide Memristors*, *Nanomaterials*, vol. **9**, 897, 2019, doi: 10.3390/nano9060897
- [4] Z. Wan, S. Wang, B. Haylock, J. Kaur, P. Tanner, D. Thiel, R. Sang, X. Li, M. Lobino, Q. Li, *Tuning the sub-processes in laser reduction of graphene oxide by adjusting the power and scanning speed of laser*, *Carbon*, vol. **141**, 83–91, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.09.030
- [5] J. Cui, S. Zhou, *Highly conductive and ultra-durable electronic textiles via covalent immobilization of carbon nanomaterials on cotton fabric*, *Journal of Materials Chemistry*, 45, 6, 2018, doi: 10.1039/C8TC04017F
- [6] S. Afroj, N. Karim, Z. Wang, S. Tan, P. He, M. Holwill, D. Ghazaryan, A. Fernando, K. S. Novoselov, *Engineering Graphene Flakes for Wearable Textile Sensors via Highly Scalable and Ultrafast Yarn Dyeing Technique*, *ACS Nano*, vol. **13**(4), 2019, doi: 10.1021/acsnano.9b00319
- [7] L.V. Thekkekara, M. Gu., *Large-scale waterproof and stretchable textile-integrated laser-printed graphene energy storages*, *Scientific Reports*, vol. **9**, 11822, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-48320-z.
- [8] S. Syama, P.V. Mohanan, *Safety and biocompatibility of graphene: A new generation nanomaterial for biomedical application*, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. **86**, 546–555, 2016, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.01.116