

ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНOK ПУТЕМ НАПРАВЛЕННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ОКСИДА ГРАФЕНА

Д.Ю.Корнилов

THE FORMATION OF MULTILAYER CARBON FILMS BY DIRECTED HEAT TREATMENT OF THE SURFACE WITH WATER DISPERSION OF GRAPHENE OXIDE

D.Yu.Kornilov

ООО «АкКо Лаб», Москва, akkolab@gmail.com

Представлены результаты научных исследований по разработке новой методики получения пленок из восстановленного оксида графена путем их образования при направленной термической обработке поверхности водной дисперсии оксида графена. Полученные пленки охарактеризованы современными методами анализа, исследованы морфология поверхности, структура связей, удельное поверхностное электрическое сопротивление и толщины. Представлены пленки из многослойного восстановленного оксида графена толщиной от 1 до 12,25 мкм с удельным поверхностным электрическим сопротивлением от $11,3 \times 10^6$ до $1,45 \times 10^6$ Ом/□, которые могут найти широкое применение при формировании резистивных покрытий. Результаты исследований демонстрируют возможность синтеза многослойных пленок из восстановленного оксида графена по методике, ранее не встречающейся в литературных источниках. Преимущества методики заключаются как в простоте и доступности выполнения, так и в возможности контролирования физико-химических свойств многослойных пленок восстановленного оксида графена.

Ключевые слова: оксид графена, восстановленный оксид графена, формирование слоев пленок

This article presents the results of scientific research on creation of new technique for making reduced graphene oxide multilayer films by directed heat treatment of the surface with water dispersion of graphene oxide. The obtained films are characterized by modern methods of analysis, surface morphology, bond structure, specific surface electrical resistance and thickness are investigated. Films of multilayer reduced graphene oxide with a thickness of 1 to 12.25 μm with a specific surface electrical resistance of 11.3×10^6 to 1.45×10^6 Ohm/□, which can be widely used in the formation of resistive coatings, are presented. The results of the research demonstrate the possibility of synthesis of multilayer films from reduced graphene oxide by a method not previously found in literary sources. The advantages of the technique are both in the simplicity and availability of performance, and the ability to control the physical and chemical properties of multilayer films of reduced graphene oxide.

Keywords: graphene oxide, reduced graphene oxide, multilayer film formation

Введение

Тонкопленочные технологии широко применяются в современной микро- и оптоэлектронике, сенсорной технике, фотовольтаике, создании микро-аккумуляторов [1-11]. При этом большое количество работ (рис.1) ведется в области исследования свойств пленок на основе графена — материала, представляющего собой монослой атомов углерода, соединенных посредством σ- и π-связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Стоит указать, что в соответствии с словарем ISO/TS80004-13 международной организации по стандартизации [12] к графеновым материалам (graphene and related two-dimensional (2D) materials) относятся: графен (graphene) — монослой атомов углерода; двойнослойный графен (bilayer graphene 2LG) — материал, состоящий из двух слоев углерода; трехслойный графен (trilayer graphene 3LG) — материал, состоящий из трех слоев атомов углерода; многослойный графен (few-layer graphene FLG) — материал, содержащий от 3-х до 10 слоев атомов углерода. Данная классификация согласуется с публикациями [13-16], указывающими на наличие уникальных свойств графеновых материалов, состоящих не более чем из 10 слоев ато-

мов углерода, а именно: высокая электропроводность, прочность, эластичность, теплопроводность, светопропускание, большая площадь поверхности.

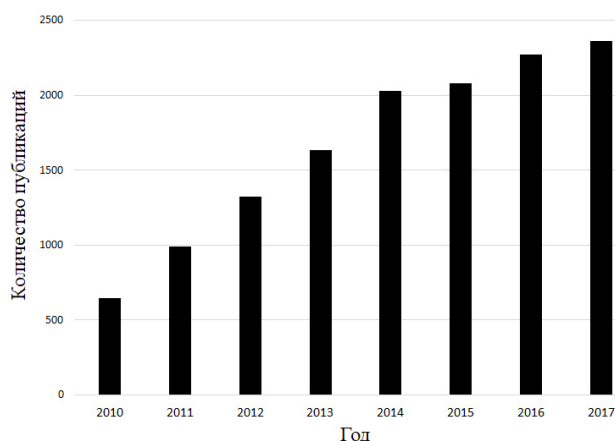


Рис.1. Количество публикаций в области применения графена в тонкопленочных технологиях в период с 2010 по 2017 гг. (поиск словосочетаний «Graphene thin-film» производился по базе данных EBSCO Discovery Service)

Таким образом, разработка технологически доступной и экономически эффективной методики

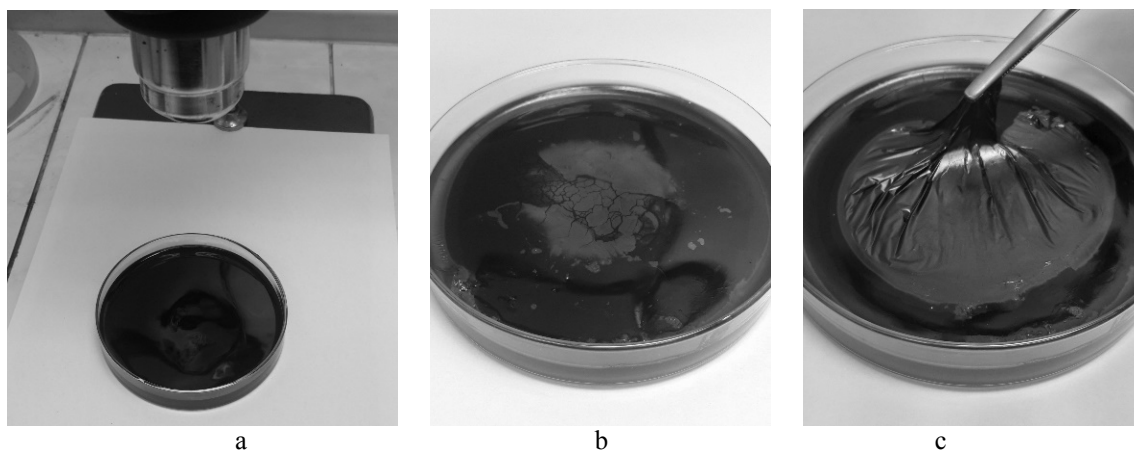


Рис.2. Этапы получения пленок из восстановленного оксида графена: а — направленный нагрев горячим воздухом дисперсии ОГ; б — образование пленки ВОГ; с — снятие пленки ВОГ

получения пленок на основе графена является весьма актуальной задачей.

Методы синтеза и анализа

Для синтеза пленок из восстановленного оксида графена использовалась водная дисперсия чешуек оксида графена (ОГ) (с концентрацией 1 мг/мл) латеральным размером от 0,1 до 4 мкм и толщиной до 1,5 нм, полученных методом Хаммерса и охарактеризованных современными физико-химическими методами анализа [17,18], результаты которых были представлены в ранее изданных публикациях [19-21].

Методика синтеза пленок из восстановленного оксида графена (ВОГ) (рис.2) заключалась в следующем: в чашку Петри на 1/2 ее объема наливалась водная дисперсия оксида графена. Далее над чашкой Петри устанавливался термофен с функцией контроля температуры и потока нагретого воздуха, направленного к поверхности водной дисперсии ОГ, после чего производился его пуск (рис.2а). По достижении заданной температуры через некоторое время на поверхности образовывалась многослойная пленка из восстановленного оксида графена, которую извлекали при помощи пинцета (рис.2б) и переносили на предметное стекло.

Исследование морфологии поверхности пленок ВОГ проводилось при помощи сканирующего электронного микроскопа SUPRA 40 Carl Zeiss (Германия). Ускоряющее напряжение при получении изображений во вторичных и обратно рассеянных электронах составляло 1-10 кВ.

Исследование структуры связей в полученных образцах проводилось методом комбинационного рассеяния света с помощью спектрометра Renishaw InVia (Великобритания), с длиной волны лазерного возбуждения 514 нм. Калибровка спектрометра проводилась на стандартном образце монокристаллического кремния с основной колебательной модой при $520,5 \text{ см}^{-1}$. Форма полос D, G и D' описана функцией Гаусса.

Удельное поверхностное сопротивление (R_s) пленок ВОГ измерялось при помощи потенциостата-гальваностата P-30J Elins четырехзондовым методом в ячейке с точечными контактами, покрытыми платиной. Расстояние между контактами — 1,6 мм.

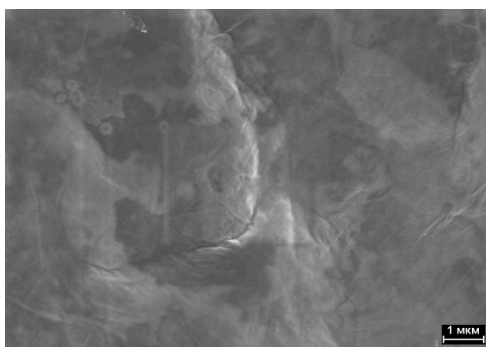
Результаты и их обсуждение

Для формирования на поверхности водной дисперсии ОГ пленок была предпринята попытка произвести нагрев поверхности потоком горячего воздуха, в результате чего первые эксперименты продемонстрировали практическую реализуемость идеи. А именно, при нагреве направляемого воздуха от 150°C на поверхности водной дисперсии ОГ проявлялись островковые образования (рис.2б), которые с увеличением времени такой термообработки сшивались в общую пленку (рис.2с). С целью эксперимента, были получены образцы пленок с различным временем поверхностной термообработки (см. табл.) и установлена степень ее влияния на электрофизические свойства многослойных пленок ВОГ.

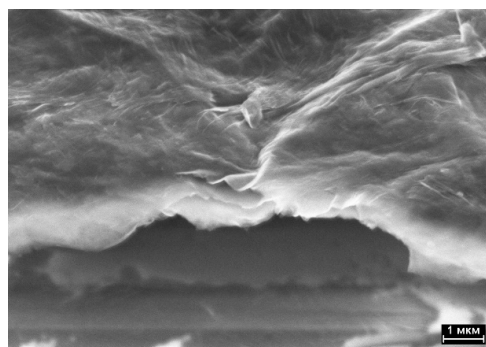
Электрофизические характеристики многослойных пленок ВОГ

№ серии образцов	Время поверхностной термообработки, мин	R_s , Ом/□	h , мкм
1	5	$11,3 \times 10^6$	1
2	10	$8,6 \times 10^6$	4,19
3	15	$6,12 \times 10^6$	6,28
4	20	$4,01 \times 10^6$	8,37
5	25	$1,8 \times 10^6$	10,1
6	30	$1,45 \times 10^6$	12,25

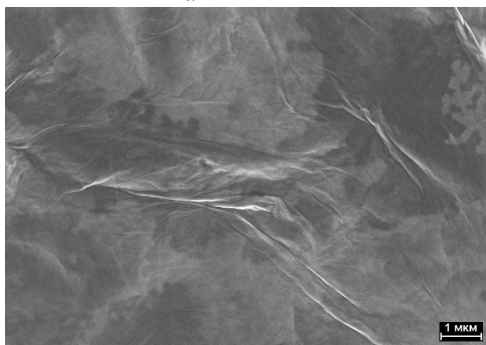
Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было установлено, что структура поверхности исследуемых образцов имеет слабо выраженный складчатый характер (рис.3), сохраняющийся по мере увеличения длительности термообработки.



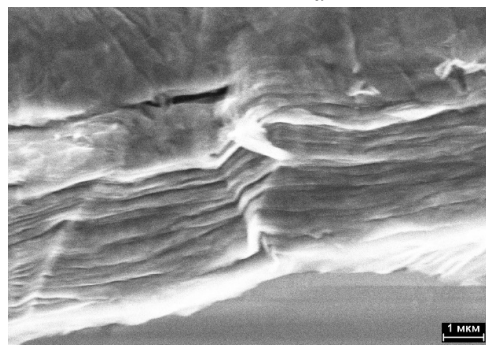
a1



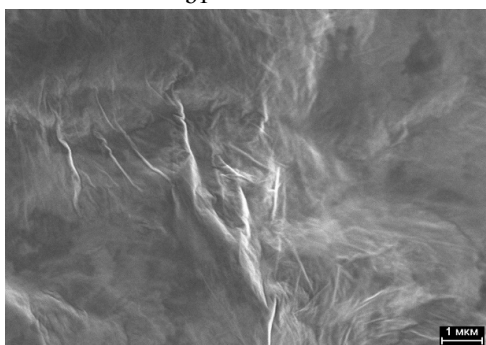
a2



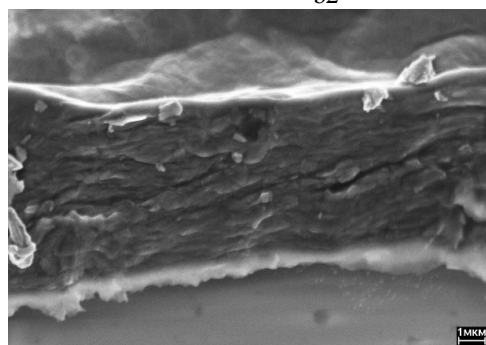
b1



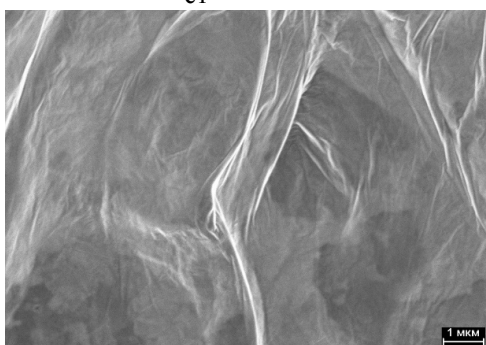
b2



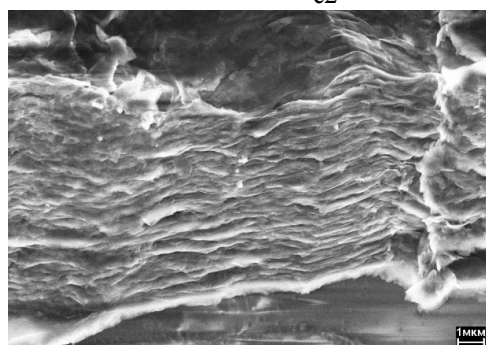
c1



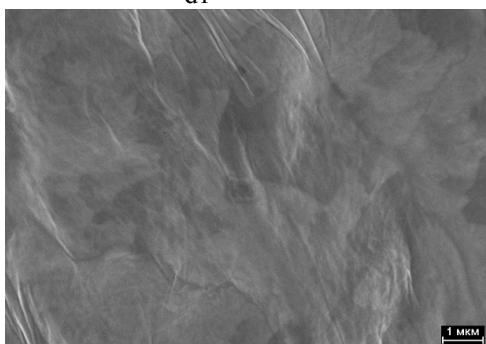
c2



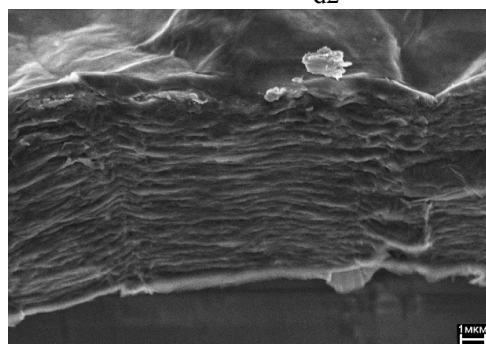
d1



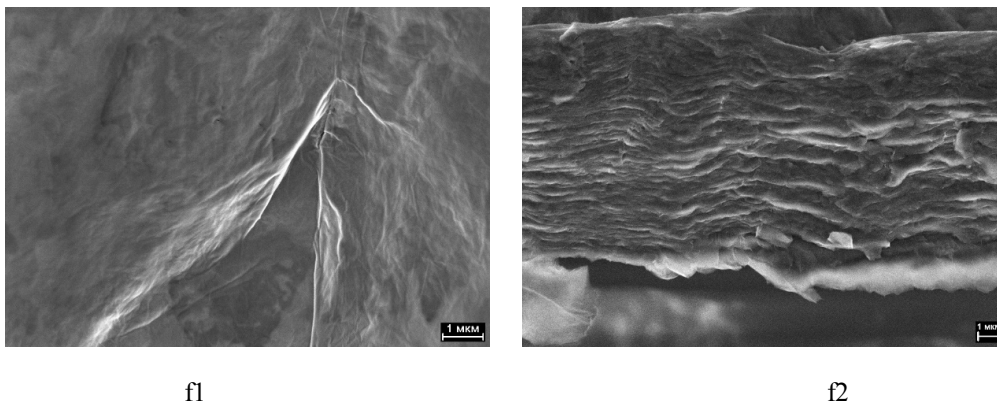
d2



e1



e2



f1

f2

Рис.3. СЭМ микрофотографии структуры поверхности многослойных пленок ВОГ, образованных при термообработке в течение: a1, a2 — 5 мин; b1, b2 — 10 мин; c1, c2 — 15 мин; d1, d2 — 20 мин; e1, e2 — 25 мин; f1, f2 — 30 мин

Толщина образующейся пленки увеличивается пропорционально времени термообработки (рис.3), от 1 мкм при поверхностной термообработке на протяжении 5 минут до 12,25 мкм при поверхностной термообработке на протяжении 30 минут, при этом пропорционально увеличению толщины пленки снижается удельное электрическое поверхностное сопротивление от $11,3 \times 10^6$ до $1,45 \times 10^6$ Ом/□. Поперечный срез образцов пленок демонстрирует слоистую структуру.

Более информативно о различии образцов свидетельствуют результаты исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). На рис.4 приведены спектры КРС многослойных пленок ВОГ, образованных при различном времени термической обработки поверхности водной дисперсии оксида графена. Спектры исследуемых образцов содержат основные полосы КР, присущие материалам на основе углерода — D при 1338 см^{-1} и G при 1582 см^{-1} . По оценке соотношения I_D/I_G видно,

что образованные пленки представляют собой многослойную структуру. В спектрах образцов имеется характерный 2D-пик, что указывает на восстановление оксида графена, при этом с увеличением времени термообработки, наблюдается изменение отношения I_D/I_G , что указывает на увеличение степени упорядоченности структуры.

Заключение

По результатам работ представлена ранее не встречающаяся в литературных источниках методика получения многослойных пленок из восстановленного оксида графена путем их образования при направленной термической обработке поверхности водной дисперсии оксида графена потоком горячего (150°C) воздуха. Установлена зависимость изменения физико-химических свойств пленок от времени термообработки, толщина образующихся пленок увеличивается пропорционально времени термообработки от 1 мкм при

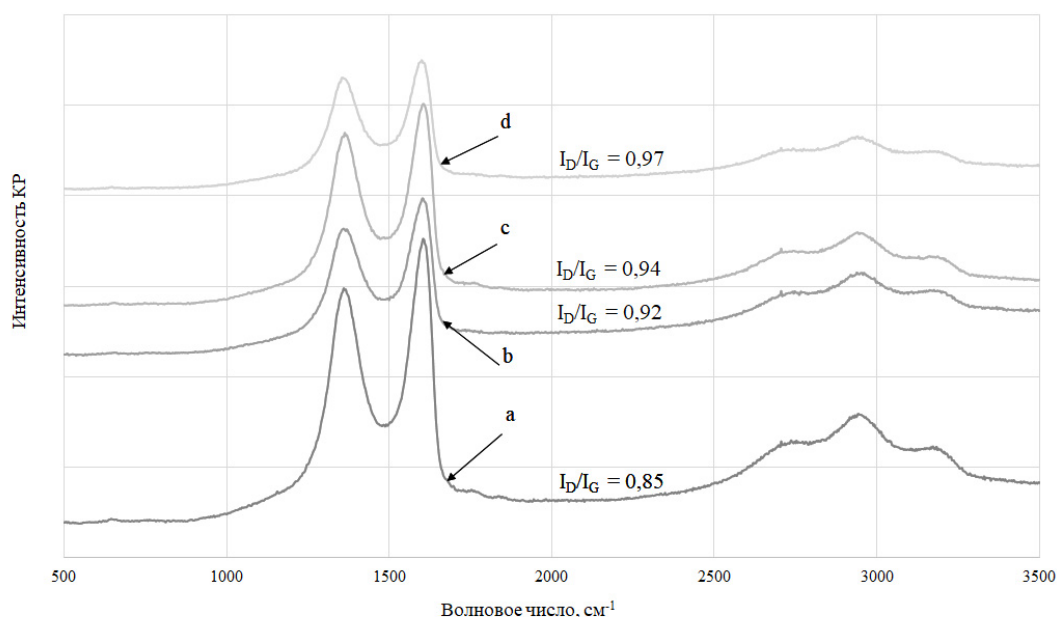


Рис.4. Результаты исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Типичный спектр КРС для образцов: а) чешуек ОГ; б) многослойных пленок из восстановленного оксида графена, образованных при термообработке в течение 5 минут; с) 10 минут; d) 20 минут; e) 30 минут

поверхностной термообработке в течение 5 мин до 12,25 мкм при поверхностной термообработке в течение 30 мин, при этом удельное электрическое сопротивление образцов уменьшается с $11,3 \times 10^6$ Ом/□ при поверхностной термообработке в течение 5 мин до $1,45 \times 10^6$ Ом/□ при поверхностной термообработке в течение 30 мин. Показано, что длительность термической обработки позволяет изменять степень упорядоченности структуры пленок. Таким образом, результаты исследований демонстрируют возможность получения многослойных углеродных пленок из восстановленного оксида графена с заданными физико-химическими характеристиками, которые могут найти применение при формировании резистивных покрытий.

Автор выражает глубокую благодарность И.В.Сапкову за помощь в исследовании морфологии поверхности пленок методом сканирующей электронной микроскопии.

1. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques / Ed. Seshan K.J. Norwich, New York: William Andrew Publishing, 2002. 629 p.
2. Frey H., Khan H.R. Handbook of Thin-Film Technology. Springer, 2015. DOI:10.1007/978-3-642-05430-3.
3. Moorthy S. Thin Film Structures in Energy Applications. Springer, 2015. DOI:10.1007/978-3-319-14774-1.
4. Piegari A., Flory F. Optical Thin Films and Coatings. Springer International Publishing, 2015. 292 p.
5. Nalwa H.S. Handbook of Thin Films Materials. Academic Press. Elsevier, 2001. 3444 p.
6. Cao Z. Thin Film Growth: Physics, materials science and applications. Woodhead Publishing, 2011. 4162 p.
7. Zheng Q., Kim J.-K. Graphene for Transparent Conductors. Synthesis, Properties and Applications. Springer-Verlag, 2015. 220 p.
8. Dimiev A.M., Eigler S. Graphene Oxide: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons., 2017. 454 p.
9. Кульчицкий Н.А., Наумов А.В. Современное состояние тонкопленочной солнечной энергетики // Нано- и микросистемная техника. 2013. №9 (158). С.29-37.
10. Кулова Т.Л., Скундин А.М. Тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы // Электрохимическая энергетика. 2009. Т.9. №2. С.57-66.
11. Кулова Т.Л., Скундин А.М. Проблемы конструкции тонкопленочных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2011. Т.11. №2. С.71-74.
12. ISO/TS 80004-13:2017 Nanotechnologies. Vocabulary. Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials. 2017. URL: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004-13:ed-1:v1:en>
13. Wick P., Louw-Gaume A.E., Kucki M., et al. Classification Framework for Graphene-Based Materials // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V.53. Issue 30. Pages 7714-7718. DOI: 10.1002/anie.201403335.
14. Bianco A., Cheng H., Enoki T. et al. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials // Carbon. 2013. Vol. 65. pp. 1-6. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.038
15. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноструктуры углерода. М.: ЛЕНАНД, 2015. 112 с.
16. Papageorgiou D.G. et al. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites // Progress in Materials Science. 2017. Vol.90. P.75-127.
17. Ferrari A.C. et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems // Nanoscale. 2015. V.7. P.4598-4810 DOI: 10.1039/C4NR01600A.
18. Ткачев С.В., Буслеева Е.Ю., Наумкин А.В. и др. Графен, полученный восстановлением оксида графена // Неорганические материалы. 2012. Т.48. №8. С.909-915.
19. Рычагов А.Ю., Губин С.П., Чупров П.Н. и др. Электрохимическое восстановление и особенности электропро-

водности плёнок оксида графена // Электрохимия. 2017. Т.53. №7. С.1-7.

20. Корнилов Д.Ю., Губин С.П., Чупров П.Н. и др. Восстановленный оксид графена в качестве защитного слоя токового коллектора катода литий-ионного аккумулятора // Электрохимия. 2017. Т.53. №6. С.69-73.
21. Губин С.П., Рычагов А.Ю., Чупров П.Н. и др. Суперконденсатор на основе электрохимически восстановленного оксида графена // Электрохимическая энергетика. 2015. Т.15. №2. С.57-63.

References

1. Seshan K. J. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques. William Andrew Publishing. Noyes, 2002.
2. Frey H., Khan H. R. Handbook of Thin-Film Technology. Springer, 2015. doi:10.1007/978-3-642-05430-3.
3. Moorthy S. Thin Film Structures in Energy Applications. Springer, 2015. doi:10.1007/978-3-319-14774-1.
4. Piegari A., Flory F. Optical Thin Films and Coating. Springer International Publishing, 2015. 292 p.
5. Nalwa H.S. Handbook of Thin Films Materials. Elsevier, "Academic Press" Publ., 2001. 3444 p.
6. Cao Z. Thin Film Growth: Physics, Materials, Science and Applications. Woodhead Publishing, 2011. 4162 p.
7. Zheng Q., Kim J.-K. Graphene for Transparent Conductors. Synthesis, Properties and Applications. Springer-Verlag, 2015. 220 p.
8. Dimiev A. M., Eigler S. Graphene Oxide: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons. Ltd., 2017. 454 p.
9. Kulchitsky N.A., Naumov A.V. Current Climate for Thin-Film Photovoltaic. Nano- i Mikrosistemnaya Tekhnika - Nano-and Microsystem Technology, 2013, vol. 9, pp. 29-37.
10. Kulova T. L., Skundin A. M. Thin-film lithium-ion batteries. Electrochemical energetics, 2009, vol. 9, no 2, pp. 57-66.
11. Kulova T. L., Skundin A. M. Problems of thin-film lithium-ion batteries construction. Electrochemical energetics, 2011, vol. 11, no 2, pp. 71-74.
12. ISO/TS 80004-13:2017 Nanotechnologies - Vocabulary - Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials, 2017. Available at: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004-13:ed-1:v1:en>.
13. Wick P., Louw-Gaume A. E., Kucki M., Krug H. F., Kostarelos K. Classification Framework for Graphene-Based Materials. doi: 10.1002/anie.201403335.
14. Bianco A. Cheng H., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R. H., Koratkar N., Kyotani T., Monthieux M., Park C., Tascon J., Zhang J. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. Carbon, 2013, vol. 65, pp. 1-6. doi: 10.1016/j.carbon.2013.08.038.
15. Gubin S. P., Tkachev S.V., Grafen i rodstvennye nanoformy ugleroda [Graphene and Related Nanoforms of Carbon]. Moscow, LENAND Publ., 2015. 112 p.
16. Papageorgiou D. G. et al. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. Progress in Materials Science, 2017, vol. 90, pp. 75-127.
17. Ferrari A. C. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. Nanoscale, 2014. doi: 10.1039/C4NR01600A.
18. Tkachev S. V., Buslaeva E. Yu., Naumkin A. V., Kotova S. L., Laure I. V., Gubin S. P. Reduced Graphene Oxide. Inorganic Materials, 2012, vol. 48, no 8, pp. 796-802.
19. Rychagov A. Iu., Gubin S. P., Chuprov P. N., Kornilov D. Yu., Karaseva A. S., Krasnova E. S., Voronov V. A., Tkachev S. V. Electrochemical Reduction and Electric Conductivity of Graphene Oxide Films. Russian Journal of Electrochemistry, 2017, vol. 53, no 7, pp. 721-727.
20. Kornilov D. Yu., Gubin S. P., Chuprov P. N., Rychagov A. Yu., Cheglakov A. V., Karaseva A. S., Krasnova E. S., Voronov V. A., Tkachev S. V., Kasharina L. A. Reduced Graphene Oxide as a Protective Layer of the Current Collector of a Lithium-Ion Battery. Russian Journal of Electrochemistry, 2017, vol. 53, no. 6, pp. 622-626.
21. Gubin S. P., Rychagov A. Yu., Chuprov P. N., Tkachev S. V., Kornilov D. Yu., Almazova A. S., Krasnova E. S., Voronov V. A., Supercapacitor based on electrochemically reduced graphene oxide. Electrochemical Energetics, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 57-63.