



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет)»
(МГТУ им. Н.Э. Баумана)

ФАКУЛЬТЕТ «СПЕЦИАЛЬНОЕ МАШИНОСТРОЕНИЕ»

КАФЕДРА «РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ КОНСТРУКЦИИ»

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА

НА ТЕМУ:

«Разработка методики создания функциональных
композиционных материалов для биосенсоров»

Студентка СМ 13-22М

(Подпись, дата)

Е.А. Оноприенко

Руководитель

(Подпись, дата)

И.А. Комаров

2019 г.

Графен и его производные

Одной из важных тенденций современной медицины является увеличение важности правильной постановки диагноза, для чего требуется оценивать множество физиологических параметров. Важным требованием к новому поколению сенсоров будет интегрируемость как с аналитическим медицинским оборудованием, применяемым в условиях стационара, так и в персональных устройствах мониторинга состояния здоровья, в частности различных новых гаджетах, таких как умные часы и браслеты, а также в перспективе в одежду. Последнее условие с большой вероятностью потребует создания сенсоров в гибком исполнении, что, в свою очередь, требует применения новых материалов [1].

Современные методы достаточно трудоемки и затратны по времени. С учетом тенденции на переход к удаленной персонализированной медицине требуются устройства, позволяющие быстро и просто проводить диагностику силами самого пациента [2].

Одним из возможных путей решения данной проблемы является разработка биологических сенсоров, чувствительных к маркерам различных заболеваний и имеющих возможность интеграции с устройством обработки и переноса данных (ПК, планшет т.п.).

Создание сенсоров с учетом вышеуказанных требований возможно при применении новых материалов. Таких как углеродные наноматериалы, а именно графен и графеноподобные материалы и углеродные нанотрубки. Наиболее перспективным представляется использование оксида графена с дальнейшим его восстановлением до графеноподобной пленки [3].

Графен, представляющий собой монослой атомов углерода, может использоваться во многих областях науки и техники благодаря его уникальным свойствам, а именно: высокой электропроводности и гибкости, прочности. Кроме того, большой интерес представляют производные графена, с помощью которых возможно получать различные

функциональные нанокompозиты. Такие материалы могут найти применение в актуальных задачах органической электроники и сенсорной техники [4].

Область применения графена и его производных достаточно широка. В первую очередь благодаря его уникальным свойствам его можно применять в электронике нового поколения. Также возможно использовать графен при хранении энергии, например, в аккумуляторах для электромобилей. А также использовать в композиционных материалах, например, для создания кузовов для тех же электромобилей. Графен уже используется в экспериментальных электромобилях. Не менее важным направлением использования производных графена является медицина. Например, восстановленный оксид графена применяется в биосенсорах [5].

Однако, существуют некоторые проблемы при создании функциональных покрытий на основе восстановленного оксида графена, например:

Несовершенство существующих методик создания сенсоров на основе графена.

Именно последней проблеме и посвящена данная работа.

Цель и задачи работы

Цель работы: разработка методики создания электропроводящих нанокompозитов методом лазерно-индуцированного восстановления оксид-графеновых пленок, отличающихся улучшенными технологическими свойствами.

Задачи:

1. Выбрать оптимальные параметры восстановления пленок оксида графена;
2. Создание образцов с сформированными областями оксида графена с разными параметрами излучения;
3. Провести исследование свойств полученных пленок восстановленного оксида графена.

Процесс создания биосенсоров

Процесс создания биосенсоров на основе графена включает в себя несколько этапов. Первый этап — нанесение суспензии оксида графена на гибкую подложку методом центрифугирования [6].

Следующим этапом является локальное восстановление оксида графена лазером.

Следующим этапом является иммобилизация аптамеров на области графена для последующей идентификации биосенсором заболеваний.

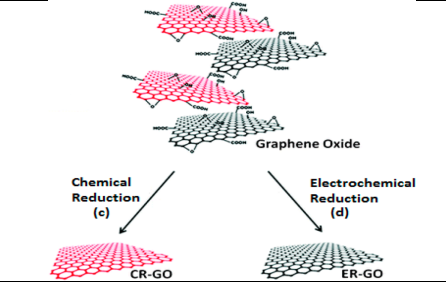
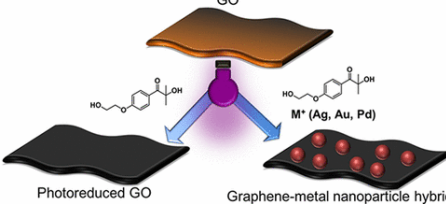
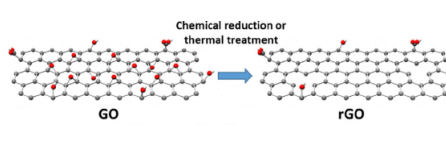
Используется не чистый графен, а его производная — восстановленный оксид графена. Чистый оксид графена обладает прекрасной электропроводностью, но на его поверхности нельзя иммобилизовать аптамеры, а значит он не пригоден для биосенсоров. Однако, восстановленный оксид графена обладает необходимыми функциональными группами, к которым можно присоединить аптамеры для будущей идентификации заболеваний, а также обладает электропроводностью, хоть и хуже, чем у чистого графена, но достаточной для биосенсора [7].

Восстановление оксида графена

Для восстановления оксида графена применяются различные подходы, которые, можно разделить по механизму, инициирующему реакцию восстановления, на следующие большие группы:

- Химическое восстановление;
- Термическое восстановление;
- Восстановление с помощью фотохимической реакции.

Таблица 1. Восстановление оксида графена

Вид восстановления	Преимущества	Недостатки	Схематическое изображение
Химическое	Отсутствие сильного нагрева при восстановлении	Опасность веществ-восстановителей как для здоровья человека, так и для окружающей среды	
Фотохимическое	Отсутствие сильного нагрева при восстановлении	Невозможность обеспечения локализации восстановления оксида графена	
Термическое	Контроль процесса восстановления оксида графена	Нагревание камеры оборудования при восстановлении	

Процедура восстановления может проводиться как в растворе, так и на подложке [8].

Большим недостатком первых двух способов является использование сильных реагентов-восстановителей, которые могут быть опасны для человека и окружающей среды.

В то же время термический способ не позволяет использовать некоторые типы подложек, например ПЭТ-подложки, так как при восстановлении камера нагревается до нескольких сотен градусов [9].

Но, помимо этого главным недостатком у всех трех методов является невозможность локального восстановления оксида графена, то есть можно восстановить раствор сразу на всей подложке. А эти локальные области необходимы для создания устройств органической электроники и сенсорной техники.

Все вышеперечисленные большие недостатки отсутствуют у одного из вариантов термического восстановления — лазерного восстановления.

Лазером можно легко получить локальные области, и при этом использовать ПЭТ в качестве подложки [10].

Лазерное восстановление

Механизм лазерного восстановления оксида графена с можно разделить на две большие группы [11]:

- Термический механизм восстановления оксида графена;
- Механизм восстановления оксида графена за счет фотохимических эффектов.

В первой группе относятся лазеры постоянного действия, а также микро – наносекундные лазеры. А ко второй пико- и фемтосекундные лазеры.

Микро – наносекундные лазеры, по сравнению с фемтосекундными лазерами, **являются существенно более дешевыми системами**. Лазеры из второй группы стоят порядка 30-40 млн рублей. По этой причине нами были использованы микросекундные лазеры и лазеры постоянного действия [12].

Оборудование

Все дальнейшие эксперименты проводились на обоих типах лазеров из первой группы: лазеры постоянного действия и микросекундные лазеры.

Для исследования пленок оксида графена и получаемых пленок графена использовались:

Сканирующий зондовый микроскоп Solver Pro для определения толщины полученных пленок;

Комбинированный АСМ/РАМАН комплекс Centaur HR для получения рамановских спектров пленок оксида графена [13].

Микросекундный лазер

Было сформировано пять областей с различными параметрами флюенса. У каждой области было определено сопротивление и спектр комбинационного рассеяния. Полученные рамановские спектры изображены на рисунке 1.

Таблица 2. Параметры лазерного излучения

Sample number	Pulse length, μs	Average power, mW	Fluence, J/cm^2	Structure resistance, kOhm
Line 1	1,05	10,23	15,2	4,16
Line 2	1,32	17,7	26,2	0,603
Line 3	1,59	25,15	37,3	0,735
Line 4	1,86	32,6	48,3	0,775
Line 5	2,14	40,1	59,4	1,175

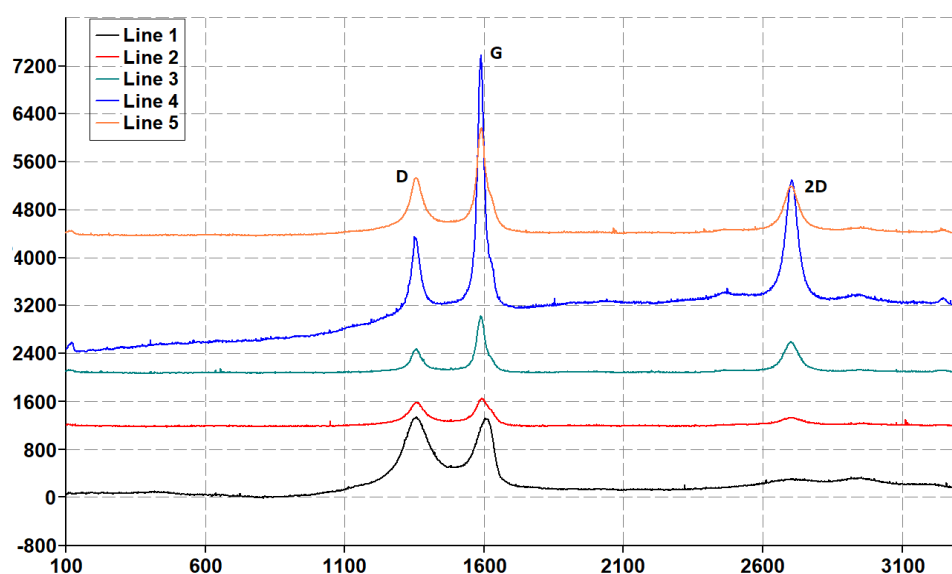


Рисунок 1. Рамановские спектры восстановленных пленок оксида графена

Стоит отметить, что даже у образца с минимальным флюенсом присутствует электрическое сопротивление, что говорит о том, что за счет лазерного воздействия сформировались электропроводящие каналы. При этом стоит отметить, что полученный график спектра данной области крайне близок к исходному спектру оксида графена, что говорит о том, что при данном флюенсе сохраняется много функциональных групп [14].

Графики полученных спектров схожи с аналогичными, взятыми из другого исследования, в котором проводились схожие эксперименты, что подтверждает правильность полученных результатов.

В данной работе восстановленный оксид графена исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и показано, что при

минимальных значениях флюенса в структуре восстановленного оксида графена наблюдается большое количество карбоксильных групп. Таким образом, с учетом близости механизма восстановления оксида графена с нашим исследованием, а именно термическим способом с помощью фемтосекундного лазера, можно предположить, что и в нашем случае при минимальном флюенсе должно наблюдаться большое количество функциональных групп [15].

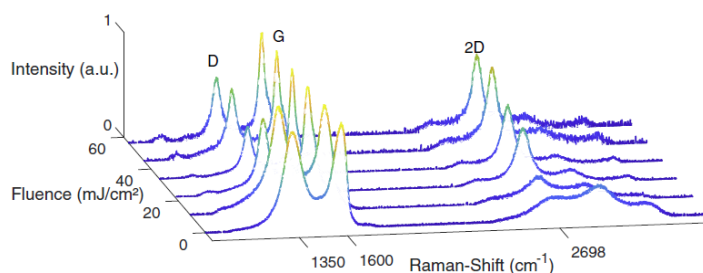


Рисунок 2. График из публикации M. Kasischke et al. «Simultaneous nanopatterning and reduction of graphene oxide by femtosecond laser pulses»

Таким образом, оптимальным параметром восстановления чувствительной области биосенсора является флюенс порядка 15 Дж/см².

Восстановление лазером постоянного действия

Кроме восстановления с помощью микросекундного лазера в работе был использован лазер постоянного действия Laser Pro Mercury III (GCC, Taiwan) [16].

Для формирования пленки оксида графена использовалась методика нанесения оксида графена центрифугированием на гибкую полимерную подложку.

Восстановление пленки оксида графена проводилась с различными параметрами. Было построено картирование соотношений интенсивности пиков ID/IG и I2D/IG.

Скорость движения, % к макс.	2	3	5	6
Мощность лазера, % к макс.				
25	13 МОм	10 МОм	27,5 кОм	77 кОм
40	6 МОм	8,2 МОм	41,5 кОм	40,3 кОм
60	1,50 МОм	4,78 МОм	198 кОм	548 кОм
80	69,8 кОм	891 кОм	108,1 кОм	674 кОм
100	10,4 МОм	1,4 МОм	755 МОм	3.34 МОм

Рисунок 3. Сопротивление областей восстановленного оксида графена в зависимости от мощности лазера и скорости движения лазера

Первое картирование соответствует наличию дефектов в восстановленных пленках оксида графена. Можно заметить максимальное число дефектов, а значит и максимальное количество функциональных групп наблюдается при мощности порядка 5-6% от максимальной мощности лазера и скоростях движения в пределах 40% и от 80 до 100% от максимальной скорости движения лазера. Значит, в данном случае можно сделать вывод о том, что данные параметры и будут являться оптимальными для восстановления оксида графена на данном типе лазера.

Что также коррелирует с графиком интенсивности I2D/IG пика. Здесь видно, что аналогичные области на данном графике соответствуют областям с низкой структурированности восстановленной пленки оксида графена, что также косвенно влияет на количество функциональных групп, в этом случае оно должно быть максимально [17].

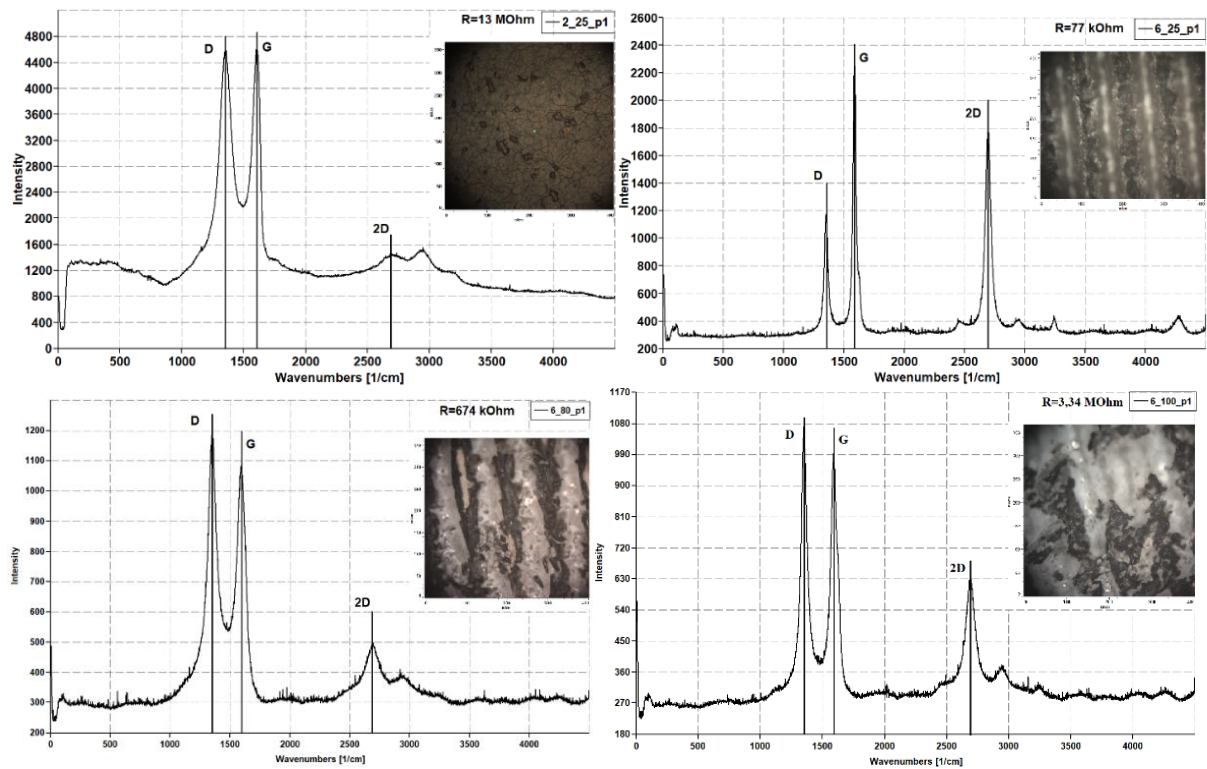


Рисунок 4. Спектры комбинационного рассеяния, полученные для разной скорости движения лазера и различной мощности

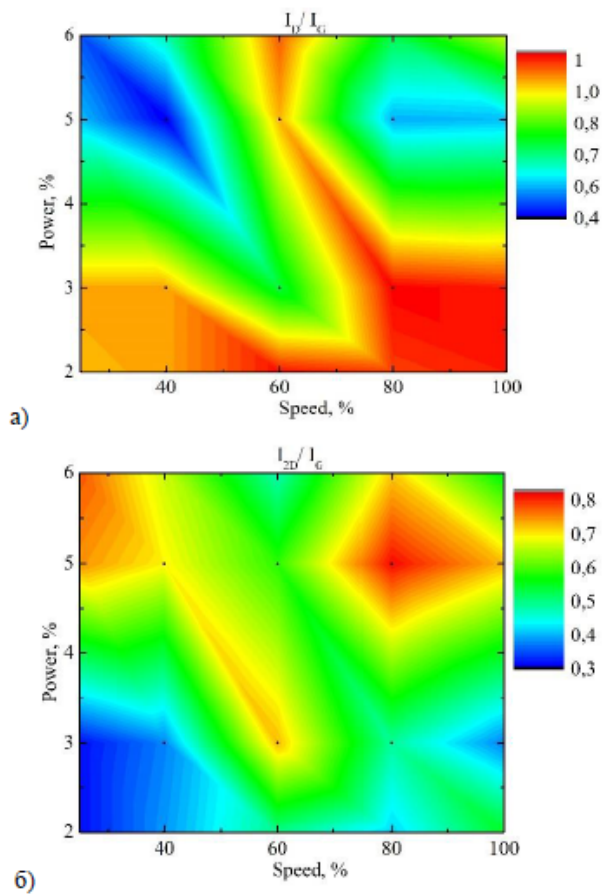


Рисунок 5. Соотношения интенсивностей пиков I_D/I_G (а) и I_{2D}/I_G (б) от мощности лазера и скорости движения лазера

Выводы

- Были получены параметры восстановления оксида графена для каждого из типов лазера;
- Было показано, что характер восстановленной пленки не сильно зависит от типа лазера, так как этот способ восстановления всё равно является термическим;
- Было показано, что мощность лазерного излучения влияет не только на получаемую степень восстановления ОГ, но и на проводимость ВОГ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,” *Carbon* 45(7), 1558-1565 (2017);
2. R. Larciprete et al. Dual path mechanism in the thermal reduction of graphene oxide // *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol.133, pp.17315–17321;
3. G. Eda, J. Ball, C. Mattevi, M. Acik, L. Artiglia, G. Granozzi, Y. Chabal, T. D. Anthopoulos, and M. Chhowalla, “Partially oxidized graphene as a precursor to graphene,” *J. Mater. Chem.* 21, 11217 (2017);
4. L. J. Cote, R. Cruz-Silva, and J. Huang. Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and Its Polymer Composite // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol.131, pp.11027;
5. C. Petridis, Y.-H. Lin, K. Savva et.al. Post-fabrication, in situ laser reduction of graphene oxide devices // *Applied Physics Letters*, 2017, Vol.102, 093115;
6. Y. Zhou, Q. L. Bao, B. Varghese et al. Microstructuring of graphene oxide nanosheets using direct laser writing // *Adv. Mater.* 2015, vol.22, pp.67-71;
7. S. A. Wang, P. K. Ang, Z. Q. Wang, et al. High mobility, printable, and solution-processed graphene electronics // *Nano Lett.*, 2016, vol. 10, pp. 92-98;
8. C.-Y. Su, Y. Xu, W. Zhang, J. Zhao, A. Liu, X. Tang, C.-H. Tsai, Y. Huang, and L.-J. Li, *ACS Nano* 4(9), 5285 (2015);
9. L. J. Cote, R. Cruz-Silva, and J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 11027 (2018);
10. H. K. Jeong, Y. P. Lee, M. H. Jin, E. S. Kim, J. J. Bae, and Y. H. Lee, *Chem. Phys. Lett.* 470, 255 (2017).; R. Bissessur, P. K. Y. Liu, W. White, and S. F. Scully, *Langmuir* 22, 1729 (2016);

11. Y. Zhou, Q. L. Bao, B. Varghese, L. A. Tang, C. K. Tan, C. H. Sow, and K. P. Loh, *Adv. Mater.* 22, 67 (2018);
12. Hao Fatt Teoh,¹ Ye Tao,² Eng Soon Tok,² Ghim Wei Ho,³ and Chorng Haur Sow. Direct laser-enabled graphene oxide–Reduced graphene oxide layered structures with micropatterning. *Journal of Applied Physics* 112, 064309 (2018);
13. D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice, and R. S. Ruoff, *Carbon* 47, 145–152 (2014);
14. A. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* 61, 14095 (2015);
15. Anagh Bhaumik and Jagdish Narayan. Conversion of p to n-type reduced graphene oxide by laser annealing at room temperature and pressure // *Journal of Applied Physics*, 2017, Vol.121, 125303;
16. Y. C. Guan^{1,2}, Y. W. Fang², G. C. Lim², H.Y. Zheng² & M. H. Hong. Fabrication of Laser-reduced Graphene Oxide in Liquid Nitrogen Environment. *Scientific RepoRts*, 2016, vol.6, pp.28913
17. T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Science* 313, 951 (2016).