

**ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΧΗΜΙΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΕΚΤΥΠΩΤΙΚΩΝ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΜΕΛΑΝΙΩΝ****Α. Κουτσιούκης^{1*}, Σ. Γεωργιτσοπούλου¹, Β. Μπέλεση^{2,3}, Β. Γεωργακίλας¹**¹Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ρίο 26200, Ελλάδα² Τμήμα Γραφιστικής και Οπτικής Επικοινωνίας, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, Αιγάλεω 12243
Αθήνα, Ελλάδα³Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ", Πατρ. Γρηγορίου Ε' &
Νεαπόλεως 27, Τ.Κ. 153 10, Αγία Παρασκευή, Ελλάδα[\(*up1057091@upatras.gr\)](mailto:*up1057091@upatras.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Το γραφένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα με εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες. Λόγω αλληλεπιδράσεων Van Der Waals, οι νανοδομές του άνθρακα δε διασπείρονται εύκολα σε διαλύτες. Η χημική τροποποίηση της επιφάνειας των νανοδομών άνθρακα ενισχύει τη διασπορά τους τόσο σε οργανικούς διαλύτες όσο και το νερό, ανάλογα κάθε φορά με την επιλογή των ομάδων με τις οποίες έχουν εμπλουτιστεί. Με αυτόν τον τρόπο τα νανοϋλικά του άνθρακα μπορούν να συνδυαστούν με άλλα υλικά, όπως πολυμερή και ρητίνες που αποτελούν βασικά συστατικά των εκτυπωτικών μελανιών. Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της χημικής τροποποίησης των νανοϋλικών του άνθρακα (γραφένιο, νανοσωλήνες άνθρακα) στην ηλεκτρική τους αγωγιμότητα για τη χρήση τους σε εφαρμογές στην τεχνολογία εκτυπωτικών αγωγίμων μελανιών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εξέλιξη της νανοτεχνολογίας έχει δώσει αναμφισβήτητα νέες δυνατότητες στον τομέα της Επιστήμης των Υλικών, για τη δημιουργία καινοτόμων υλικών και την ανάπτυξη νέων προϊόντων με καλύτερες προδιαγραφές και ιδιότητες. Ένας τομέας που έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία είναι αυτός των τυπωμένων ηλεκτρονικών (printed electronics) που συμπαρασύρει την ταυτόχρονη ανάπτυξη αγωγίμων μελανιών και αντιστρόφως.

Ένα αγωγήμο μελάνι στη βασική του δομή περιέχει τον αγωγήμο φορέα, τη ρητίνη που αποτελεί μέσο διασποράς και σύνδεσης του αγωγήμου φορέα και του υποστρώματος και άλλα πρόσθετα (υπεύθυνα για τη ρύθμιση του pH, του ιξώδους κ.τ.λ) απαραίτητα για τη βέλτιστη απόδοση της εκτυπωτικής διαδικασίας.^[2]

Μέχρι στιγμής, τα υλικά που χρησιμοποιούνται στα μελάνια ως αγωγήμοι φορείς προέρχονται από αγωγήμο πολυμερή, μεταλλικά νανοσωματίδια (Ag, Cu), άμορφο άνθρακα (carbon black), γραφίτη ή και μίγματά τους σε κατάλληλες ρητίνες. Τα μετεκτυπωτικά στάδια που απαιτούνται όμως (π.χ θέρμανση) για τη χρήση τους σε συνδυασμό με το απαγορευτικό τους κόστος καθιστούν αναγκαία τη χρήση υλικών χαμηλότερου κόστους. Ως εναλλακτική επιλογή υλικών ενίσχυσης αγωγιμότητας έχουν προταθεί τα νανοδομημένα υλικά του άνθρακα (γραφένιο, νανοσωλήνες άνθρακα, νανογραφένια, νανολωρίδες) λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν (ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου 10^4 - 10^5 S/m, χημική και θερμική σταθερότητα).^[1-2]

Να σημειωθεί ότι η διασπορά των νανοϋλικών του άνθρακα είναι καθοριστικής σημασίας για την χρήση τους σε εκτυπωτικά μελάνια. Ταυτόχρονα, όμως ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα των νανοδομών άνθρακα που σχεδιάζεται να βρουν εφαρμογή ως νανοσύνθετα υλικά αποτελεί η προβληματική διασπορά τους μέσα σε πολυμερικές μήτρες. Η κακή διασπορά τους είναι συνέπεια είτε των αλληλεπιδράσεων Van Der Waals, είτε των π-π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των νανόφυλλων γραφενίου, με αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση και καθίζησή τους μετά από μερικές ώρες καθώς και την υποβάθμιση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των σύνθετων υλικών. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοϋλικών του άνθρακα οφείλεται στον αρωματικό τους χαρακτήρα και κυρίως στους μηχανισμούς αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων εξαιτίας αυτού (διασπορά/συγκέντρωση φορέων, πολικότητα, μηχανισμοί μεταφοράς και υβριδισμός μεταξύ των ενεργειακών ζωνών). Ωστόσο, ο εμπλουτισμός της γραφενικής επιφάνειας με οργανικές

ομάδες με στόχο τη βελτίωση της διασποράς φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των υλικών αυτών, ιδιαίτερα στη περίπτωση που η χημική τροποποίηση καταστρέφει ένα μεγάλο μέρος του αρωματικού χαρακτήρα τους.^[2-6]

Στην περίπτωση των γραφενικών νανοσύνθετων, η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα είναι συνάρτηση α) της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των ίδιων των νανοδομών άνθρακα β) της αποτελεσματικής διασύνδεσης μεταξύ των νανοδομών άνθρακα μέσα στην πολυμερική μήτρα και γ) της συνολικής ηλεκτρικής αντίστασης που παρουσιάζεται στις διασυνδέσεις μεταξύ αυτών. Σε κάθε περίπτωση όμως απαιτείται επιπλέον, σταθερότητα των ομογενών διασπορών των χημικά τροποποιημένων νανοϋλικών του άνθρακα, σε οργανικούς διαλύτες ή το νερό, συναρτήσει του χρόνου. Τυχόν σχηματισμός ιζήματος υποδηλώνει ότι οι νανοδομές άνθρακα συσσωματώθηκαν λόγω ή π-π, Van Der Waals αλληλεπιδράσεων^[7-10].

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Σε αυτό το άρθρο παρουσιάζεται η επίδραση της χημικής τροποποίησης στην ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοδομών άνθρακα πριν και μετά τη χημική τους τροποποίηση με υδρόφιλες ή οργανόφιλες ομάδες στην επιφάνειά τους με στόχο την ενσωμάτωσή τους σε κοινές ακρυλικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία παραγωγής εκτυπωτικών μελανιών φλεξογραφίας ή βαθυτυπίας. Η μέτρηση της επιφανειακής αντίστασης πραγματοποιείται με τη μέθοδο αναφοράς των τεσσάρων ηλεκτροδίων (four point method, Keithley 2400 Source Meter) μετά από εναπόθεση σε χαρτί. Όλα τα δείγματα συμπίεστηκαν σύμφωνα με προηγούμενη εργασία^[4].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα (pristine MWNTs) πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα διμεθυλοφορμαμίδιου (DMF) με 3,4 διυδροξυβενζαλδεΐδη και σαρκοσίνη υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση και θέρμανση με επαναροή, στους 160 °C, θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο σημείο ζέσεως του διαλύτη για περίπου 5 ημέρες^[7]. Έπειτα ακολούθησε φυγοκέντριση του διαλύματος (12000rpm για 6 min), και στο ιζήμα έγιναν πλύσεις με νερό και αιθανόλη με τελική διασπορά του ιζήματος σε νερό. Με αυτόν τρόπο, οι νανοσωλήνες άνθρακα (MWNTs-f-OH) έχουν διασπορά σε νερό. Με τον ίδιο τρόπο έγινε και η τροποποίηση του γραφενίου (G-f-OH). Το γραφένιο παρασκευάστηκε με υγρή αποφλοιοποίηση γραφίτη σε DMF.

Για το post functionalization των νανοσωλήνων άνθρακα, χρησιμοποιήθηκε η αντίδραση Michael. Χρησιμοποιήθηκε διασπορά νανοσωλήνων άνθρακα (MWNTs-f-OH) σε υδατικό βασικό περιβάλλον (pH=9) με 4 διαφορετικές αμίνες, διαιθανολαμίνης (DEA), τριαιθυλενοτετραμίνη (TETA), αιθυλενοδιαμίνης (EDA) και οκταδεκυλαμίνης (ODA), μαγνητική ανάδευση για 24h, έκπλυση με αιθανόλη και τελική διασπορά των προϊόντων MWNTs-f-OH_{DEA}, MWNTs-f-OH_{TETA}, MWNTs-f-OH_{EDA} σε νερό και χλωροφόρμιο αντίστοιχα για το προϊόν MWNTs-f-OH_{ODA}.

Πίνακας 1. Η επιφανειακή αντίσταση των νανοδομών άνθρακα πριν και μετά τη χημική τροποποίηση (Rs_1 πριν τη συμπίεση και μετά Rs_2 μετά τη συμπίεση)

Νανοδομές Άνθρακα	Περιεκτικότητα (μg)	Rs_1 (Ω/sq)	Rs_2 (Ω/sq)
pG (in DMF)	42	6000	550
G-f-OH (in H ₂ O)	100	3500	30
Pristine MWNTs (in DMF)	60	6000	550
MWNTs-f-OH (in H ₂ O)	50	3500	400

Πίνακας 1. Η επιφανειακή αντίσταση των νανοδομών άνθρακα πριν και μετά τη χημική τροποποίηση (post functionalization) (Rs_1 πριν τη συμπίεση και μετά Rs_2 μετά τη συμπίεση)

Νανοδομές Άνθρακα	Περιεκτικότητα (μg)	Rs_1 (Ω/sq)	Rs_2 (Ω/sq)
MWNTs-f-OH _{DEA} (H ₂ O)	100	4500	600
MWNTs-f-OH _{TETA} (H ₂ O)	100	2500	280

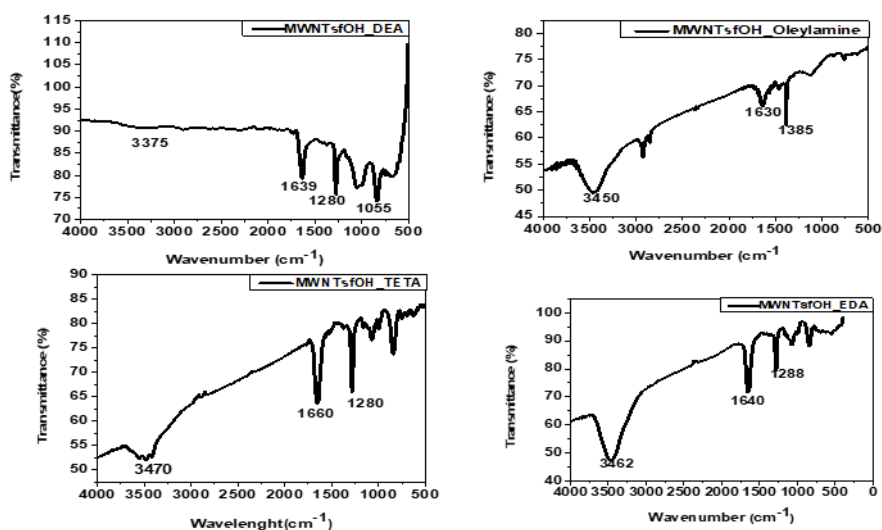
MWNTs- <i>f</i> -OH _{EDA} (H ₂ O)	100	4000	550
MWNTs- <i>f</i> -OH _{ODA} (CHCl ₃)	100	7000	1500

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι νανοδομές άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία ήταν το καθαρό γραφένιο (pG), νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (pMWNTs) και τα χημικά τροποποιημένα παράγωγα τους (G-*f*-OH, MWNTs-*f*-OH, MWNTs-*f*-OH_{DEA}, MWNTs-*f*-OH_{TETA}, MWNTs-*f*-OH_{EDA}, MWNTs-*f*-OH_{ODA})

Τα μη χημικά τροποποιημένα νανοϋλικά του άνθρακα έχουν κακή διασπορά σε οργανικούς διαλύτες ή στο νερό, λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των γραφενικών φύλλων. Αυτό ευνοεί την δημιουργία συσσωματωμάτων με αποτέλεσμα των σχηματισμό νησίδων (coffee rings) μετά την εναπόθεση τους επάνω στο χαρτί. Η παρουσία αυτών των νησίδων δεν ευνοεί την ροή ηλεκτρονίων, κάτι που δικαιολογείται και από τη συνολική ηλεκτρική αντίσταση που παρουσιάζουν. Αντιθέτως ο εμπλουτισμός της επιφάνειας τους με υδροξύλια ενισχύει τη διασπορά και τη σταθερότητα τους σε νερό με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας. Αυτό συμβαίνει διότι κατά την εναπόθεση, σχηματίζονται περισσότεροι αγώγιμοι δρόμοι μεταξύ τους άρα υπάρχει μεγαλύτερη κίνηση των ηλεκτρονίων.

Σε δεύτερο στάδιο, έγινε μελέτη της περαιτέρω τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα (post functionalization) με διαφορετικές αμίνες (διαιθανολαμίνης, τριαιθυλενοτετραμίνης, αιθυλενοδιαμίνης) με στόχο με ακόμη περισσότερο την ενίσχυση του υδρόφιλου χαρακτήρα τους και οκταδεκυλαμίνη για οργανόφιλους νανοσωλήνες. Η προσθήκη υδρόφιλων ομάδων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων ενισχύει τη σταθερότητα των διασπορών στο νερό. Στη περίπτωση των MWNTs-*f*-OH_{TETA} φαίνεται ότι η καλύτερη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στο νερό επιδρά και στη μείωση της ηλεκτρικής τους αντίστασης 400 Ω/sq για τους MWNTs-*f*-OH σε σχέση με 280 Ω/sq για το προϊόν MWNTs-*f*-OH_{TETA}.



Εικόνα 1. Φασματοσκοπία Υπερύθρου για το post functionalization α) MWNTs-*f*-OH_{DEA} β) MWNTs-*f*-OH_{ODA} γ) MWNTs-*f*-OH_{TETA} δ) MWNTs-*f*-OH_{EDA}

Οι περαιτέρω χημικές τροποποιήσεις των νανοσωλήνων άνθρακα με αμίνες (εικόνα 1) επιβεβαιώνονται και από τα FT-IR φάσματα των νανοσωλήνων άνθρακα. Στην περιοχή άνω των 3.000 cm⁻¹, εμφανίζονται κορυφές κοντά στα 3.400 – 3500 cm⁻¹, που οφείλονται σε αμινομάδες, όπως επίσης και κοντά στα 1630-1640 cm⁻¹. Όπως προκύπτει από την σύγκριση των τεσσάρων φασμάτων, το φάσμα των οργανόφιλων/υδρόφιλων νανοσωλήνων άνθρακα εμφανίζει τις χαρακτηριστικές ταινίες ανάκλασης-απορρόφησης των ενεργών ομάδων των διαφορετικών αμινών, γεγονός που επιδεικνύει την επιτυχή τους πρόσδεση.

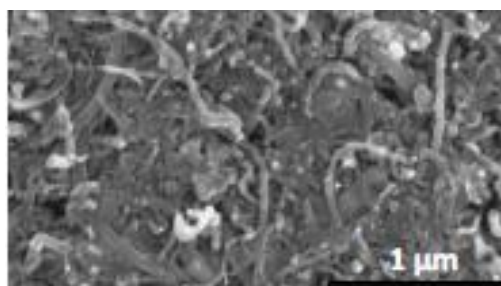
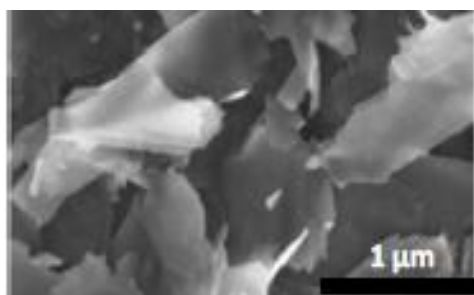
Για το οργανόφιλο παράγωγο νανοσωλήνων άνθρακα MWNTs-*f*-OH_{ODA} σε χλωροφόρμιο η

ηλεκτρική του αντίσταση είναι στα 1500 Ω/sq. Σε σύγκριση μεταξύ υδρόφιλων και οργανόφιλων παραγώγων του άνθρακα, οι τιμές της αντίστασης για τους οργανόφιλους νανοσωλήνες του άνθρακα είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από αυτήν των υδρόφιλων μελανιών. Αυτό δικαιολογείται τόσο από τη σταθερότητα των διαλυμάτων αφού το νερό ως πολικός διαλύτης δημιουργεί πολύ ισχυρούς δεσμούς, άρα το διάλυμα είναι πιο σταθερό σε σχέση με έναν οργανικό διαλύτη (Van der Waals δυνάμεις) και επίσης, κατά την εναπόθεση του μελανιού, η πολύ πιο αργή αξάτμιση του νερού ως διαλύτης δίνει αρκετό χρόνο στην οργάνωση των νανοδομών άνθρακα, ώστε να φτιάξουν αγωγίμους δρόμους σε σχέση με το χλωρόφορμιο που ως πιο πτητικός διαλύτης απομακρύνεται πιο σύντομα.

Ως προς τη σταθερότητα των διαλυμάτων, φαίνεται ότι μετά από 64 ώρες οι διασπορές που είναι σταθερές είναι MWNTs-f-OH, MWNTs-f-OH_{EDA}, MWNTs-f-OH_{TETA}.



Εικόνα 2. Διασπορά νανοδομών άνθρακα από αριστερά προς τα δεξιά μετά από 64h MWNTs-f-OH, MWNTs-f-OH_{EDA}, MWNTs-f-OH_{TETA}.



Εικόνα 3. Εικόνες SEM γραφενίου (G/DMF), των νανοσωλήνων άνθρακα (MWNTs-f-OH)

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα των γραφενικών φύλλων και των υδρόφιλων παραγώγων νανοσωλήνων άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ικανοποιητικά σε συνδυασμό ή όχι και να ενσωματωθούν σε διάφορα πολυμερή και ακρυλικές ρητίνες δημιουργώντας υδρόφιλα παράγωγα κατάλληλα τις μεθόδους εκτύπωσης στη βιομηχανία εκτυπώσεων.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

«Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ - ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνεΚ) (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-02093)»



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] V. Georgakilas, J.A. Perman, J. Tucek, R. Zboril, Chem. Rev., 2015, 115, 4744–4822.
- [2] Hu, G., Kang, J., Ng, L. W., Zhu, X., Howe, R. C., Jones, C. G., Hasan, T. Chemical Society Reviews, 47(9), 2018, 3265-3300.
- [3] D. Finn, M. Lotya, G. Cunningham, R. Smith, D. McCloskey, J. Donegan, J.N. Coleman, J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 925–932.
- [4] Tran, Tuan Sang, Naba Kumar Dutta, and Namita Roy Choudhury. Advances in colloid and interface science (2018).
- [5]] V. Georgakilas, A. Koutsioukis, M. Petr, J. Tucek, R. Zboril, Nanoscale 2016, 8, 11413
- [6] E.B. Secor, M.C. Hersam, J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 620–626
- [7] V. Georgakilas, A. Demeslis, E. Ntararas, A. Kouloumpis, K. Dimos, D. Gournis, M. Kocman, M. Otyepka, R. Zboril, Adv. Funct. Mater. 2015, 25, 1481–1487
- [8] E.B. Secor, P.L. Prabhumirashi, K. Puntambekar, M.L. Geier, M.C. Hersam, J. Phys. Chem. Lett., 2013, 4, 1347–1351
- [9] Tran, Tuan Sang, Naba Kumar Dutta, and Namita Roy Choudhury. Advances in colloid and interface science (2018).
- [10] E.B. Secor, M.C. Hersam, J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 620–626.