УДК 539.23

# Влияние движения воды вблизи графена на его электропроводность<sup>\*</sup>

Д.В. Сорокин<sup>1,2</sup> Д.А. Шатилов<sup>1,2</sup>, В.А. Андрющенко<sup>1</sup>, М.С. Макаров<sup>1</sup>, В.С. Наумкин<sup>1</sup>, Д.В. Смовж<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск <sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

E-mail: d.sorokin@g.nsu.ru

Работа посвящена исследованию электросопротивления графенового слоя, омываемого жидкостью с различными расходными параметрами. Показано, что при погружении композита — графена на полимерной подложке (ПЭТ/ЭВА) — в дистиллированную воду его сопротивление увеличивается на 120 %. При движении жидкости вблизи графенового слоя её влияние на изменение электропроводности графенового слоя ослабевает. Предложено принципиальное устройство датчика для измерения потока жидкости с использованием графенового слоя в качестве чувствительной матрицы. Установлено, что в предложенной конфигурации графеновый датчик расхода дистиллированной воды характеризуется линейной зависимостью сопротивления от расхода.

Ключевые слова: графен, химическое осаждение из газовой фазы, углерод, сенсор, датчик потока.

#### Введение

Сенсорные свойства графеновых материалов привлекают исследователей из-за уникальной двухмерной структуры, высокой проводимости и большой удельной поверхности [1-3]. Все атомы однослойного графенового листа можно рассматривать как поверхностные, что обеспечивает теоретическую удельную площадь поверхности (в настоящей работе она составляет 2630 м<sup>2</sup>/г). Углеродные атомы, составляющие графен, способны адсорбировать молекулы газа, обеспечивая большую зону зондирования и высокую чувствительность [3]. Взаимодействие графена с адсорбатами может варьироваться от слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий до сильного ковалентного связывания. Все эти взаимодействия будут нарушать электронную систему графена, что можно легко определить с помощью различных измерительных методов. В работе [4] была продемонстрирована возможность детектирования единичных молекул с помощью графенового сенсора.

При контакте с жидкими средами свойства графенового покрытия также могут изменяться. Наиболее популярным направлением, изучаемым в современной научной литературе, является генерация электроэнергии за счет движения жидкости вдоль графеновой поверхности [5]. В этом случае рассматриваются различные механизмы возбуждения

<sup>\*</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (код проекта 22-29-20225).

<sup>©</sup> Сорокин Д.В., Шатилов Д.А., Андрющенко В.А., Макаров М.С., Наумкин В.С., Смовж Д.В., 2022

электрического тока в графеновой плоскости за счет кулоновского взаимодействия с зарядами и диполями в жидкости и за счет гидродинамического трения с жидкостью. Механизмы, определяющие эффективность преобразования энергии движения жидкости в электрическую, в настоящее время не изучены и составляют предмет интенсивных дискуссий.

В работе [6] было показано, что при погружении в дистиллированную воду графена на полимерной подложке, изготовленной из полиэтилентерефталата (ПЭТ) с адгезионным слоем из этиленвинилацетата (ЭВА), происходит изменение электронной структуры графена и рост его сопротивления. Авторы объяснили полученный эффект структурированием молекул воды вблизи графенового слоя, что приводит к возникновению электрических полей, изменяющих зонную структуру последнего. Подобное структурирование наблюдается вблизи любых поверхностей, погруженных в жидкость. Стратификация плотности жидкости существенно зависит от лиофильности поверхностей, что является причиной возникновения зависимости гидродинамических параметров течения в микро- и наноканалах от смачиваемости их поверхности рабочей жидкостью. Кроме того, согласно данным молекулярно-динамического моделирования, возникновение течений и изменение их скорости приводит к изменению структурирования молекул жидкости вблизи поверхности наноканалов [7, 8]. В связи с этим следует ожидать и изменения степени коллективного влияния молекул жидкости на свойства графеновой поверхности. Настоящее исследование посвящено определению влияния движения воды вблизи графена на его электропроводность.

## Описание эксперимента

Синтез однослойного графена на медной подложке проводился на экспериментальной установке, подробно описанной в работах [7, 9]. В качестве углеродсодержащего прекурсора использовался метан. Перед стадией синтеза медная подложка размером  $15 \times 18$  мм промывалась в ацетоне, этиловом спирте и дистиллированной воде под воздействием ультразвука. После этого образец сушился и помещался в газовую камеру. Отжиг образца выполнялся в протоке водорода 100 ст. см<sup>3</sup> при 1343 К. Синтез проводился в смеси Ar (90 ст. см<sup>3</sup>) + H<sub>2</sub> (20 ст. см<sup>3</sup>) + CH<sub>4</sub> (0,2 ст. см<sup>3</sup>), время синтеза составляло 10 минут, температура — 1343 К. Выращенный на поверхности меди графен переносился на полимер ПЭТ/ЭВА методом термического прессования. Образцы изготавливались по схеме, приведенной на рис. 1. Медную подложку с полимерным покрытием выдерживали при температуре 463 К в течение 10 минут. Затем на образец наносилась маска из поливинилхлорида (ПВХ) с графеном, защищающая от травления части медной подложки, которые в дальнейшем использовались в качестве контактов. Затем металлическая подложка протравливалась в 40 %-ом растворе азотной кислоты. Полученный композит графен-полимер тщательно промывался дистиллированной водой и сушился.

Анализ синтезированного графенового покрытия на медной поверхности и перенесенного на поверхность кремния проводился с помощью оптической микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре LabRam HR Evolution (JOBIN YVON Technology HORIBA Scientific) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на JSM-6700F (JEOL).

Для измерения чувствительности графенового покрытия к параметрам потока жидкости был изготовлен канал квадратного поперечного сечения (3×3 мм) длиной 60 мм с открытой верхней стенкой. Форма канала и схема расположения графена показаны



Теплофизика и аэромеханика, 2022, том 29, № 6

Рис. 1. Изготовление графен-полимерных композитов.

*а* — отжиг медной подложки, *b* — синтез графена, *c* — перенос графена на ПЭТ/ЭВА, нанесение защитной маски из ПВХ на медные контакты, *d* — травление медной подложки в азотной кислоте и промывание водой.

на рис. 2. Для обеспечения достаточной прочности и высокой плоскостности стенки канала, сопрягающейся с графеном, в качестве технологии изготовления была выбрана 3D-печать на SLA-принтере Anycubic Photon mono X 6K. Канал выращивался из полимера высокой жесткости Litliq K. Точность изготовления канала (шероховатость боковых поверхностей) составляла 0,01 мм. Формирование открытой стенки канала при засвечивании полимера без контакта с подложкой обеспечивает высокую плоскостность и чистоту поверхности, сопрягающейся с графеном. После выращивания канал в целях удаления остатков жидкого полимера промывался в ультразвуковой ванне в среде этилового спирта в течение двух минут. Окончательная полимеризация материала и набор прочности проходили под действием ультрафиолета окружающей среды.

Пленка ПЭТ/ЭВА-графен наносилась на стеклянную поверхность, которая прижималась к каналу. Межэлектродное расстояние в графеновом чипе соответствовало ширине канала (указано стрелками на рис. 2).

Электрическое сопротивление графена определялось путем измерения вольт-амперных характеристик. Для измерений использовалось напряжение 2 В и измерялся ток, протекающий в образце. Погрешность определения электрического сопротивления образца не превышала 1 %. Кроме того, исследовалась однородность электрического сопротивления образцов. Для этого к графену прикладывались дополнительные электроды из токопроводящей ленты, после чего измерялась зависимость электрического сопротивления от расстояния между нанесенными электродами. В результате авторами получена линейная зависимость электрического сопротивления от расстояния между электродами. Отклонение от линейной зависимости составило не более 5 %, что в основном связано с точностью позиционирования электродов.

Расход жидкости задавался перепадом давления 115 мм рт. ст. и регулировался с помощью игольчатого вентиля. Средняя расходная скорость течения в канале определялась путем измерения объема вытекшей жидкости

*Рис. 2* Форма канала и схема расположения графена.





Рис. 3. СЭМ-изображения графена на кремнии (*a*), спектры КРС графена на кремнии (*b*) и спектры КРС графена на меди (*c*). *1* — монослойный графен, 2 — несколькослойный графен.

за время 2 минуты. Анализ зависимости расхода от времени показал, что стабильное значение расхода устанавливалось в течение 5 секунд, погрешность его измерения составила 5 %.

# Результаты и обсуждение

Изготовленные образцы имели геометрические характеристики, приведенные на рис. 1, и электрическое сопротивление около 1 кОм на единицу площади. Они представляли собой поликристаллическую графеновую пленку со средним размером кристаллов графена около нескольких микрон, что также видно на рис. 1. На рис. 3 показаны СЭМ-изображение и данные комбинационного рассеяния света для графенового покрытия на меди и перенесенного на кремниевую подложку. В графеновом покрытии наблюдается большое количество складок, что связано с деформациями при охлаждении изза значительной разницы в коэффициентах теплового расширения меди и графена. Анализ, выполненный методом КРС, показал, что образец содержит области однослойного графенового покрытия, в которых отношение интенсивности 2D-пика (расположен около 2700 см<sup>-1</sup> рамановского сдвига) к интенсивности G-пика (расположен около 2700 см<sup>-1</sup> раво двум:  $I_{2D}/I_G \approx 2$ , и многослойного, в которых  $I_{2D}/I_G \approx 1$ .

При затоплении канала дистиллированной водой сопротивление образца изменялось. Временная зависимость изменения сопротивления графена в канале при затоплении представлена на рис. 4. За время около 15 минут сопротивление стабилизировалось и далее изменялось в пределах погрешности измерения. Характерное время изменения сопротивления может быть связано с проникновением жидкости в области графеновых



складок и растворением газовых пузырьков на поверхности графена. При сушке канала сопротивление возвращалось к первоначальному.

Рис. 4. Изменение сопротивления (R) графенового сенсора во времени при затоплении канала.

При измерении зависимости сопротивления графена от расхода жидкости канал затоплялся и выдерживался в затопленном состоянии в течение 30 минут для стабилизации сопротивления графенового сенсора. График изменения сопротивления сенсора при циклической подаче расхода жидкости со средней скоростью 0,33 м/с представлен на рис. 5. На графике виден характерный быстрорастущий отклик в момент запуска потока, отмеченного штриховой линией. За время порядка 15 с сопротивление изменяется на 5 % относительно установившегося в канале до запуска воды, при этом дальше оно выходит на стабильное значение. При остановке потока воды сопротивление резко повышается за время порядка 10 минут и сопротивление возвращается в исходное состояние. На рис. 5*b* представлена зависимость разности сопротивлений в невозмущенной и движущейся жидкости от средней скорости дистиллированной воды в канале.

Классическое описание взаимодействия жидкости с твердой стенкой основано на представлении твердого тела как статического периодического потенциала, который действует на молекулы жидкости. Современные исследования показывают, что в случае регулярной наноструктурированной поверхности возможны новые эффекты, связанные с влиянием течения жидкости на электронные свойства поверхности. В результате этого влияния возможно перераспределение зарядов на поверхности, возбуждение электрического тока в поверхностном слое и возникновение новых квантовых эффектов, определяющих трение в системе твердое тело-жидкость [8, 10]. Механизмы взаимодействия жидкосто слоя [5], однако в случае неионных жидкостей также возможно структурирование полярных молекул жидкости вблизи поверхности, кроме того, влияние наблюдается и для неполярных жидкостей [9, 11], что в настоящий момент не имеет теоретического объяснения. Благодаря своей двумерной природе графен обладает высокой чувствительностью к внешним электрическим полям. Взаимодействие в системе жидкость – графен подложка существенно влияет на электронные свойства графенового покрытия.

Можно предположить, что основной механизм, обуславливающий полученную зависимость, связан с нарушением порядка расположения молекул или ионов вблизи графеновой поверхности. При этом возможны различные эффекты, приводящие к изменению свойств поверхности и структуры двойного электрического слоя вблизи графена. Десорбция с графеновой поверхности адсорбированных из атмосферы примесей и их растворение в жидкости может изменять его свойства. Сопротивление графеновой пленки после удаления меди и промывки изменялось в течение суток и выходило на постоянное значение. Именно это значение сопротивления приобретала пленка после циклической



Рис. 5. Зависимость сопротивления (R) графенового сенсора от времени при последовательных вкл./выкл. потока воды со скоростью 33 см/с (a) и зависимость амплитуды измеряемого сигнала от скорости протока жидкости, приведенной в контакт с графеновым сенсором (b).
ΔR<sub>tot</sub> — разность сопротивлений графена в невозмущенной и движущейся жидкости.

## Сорокин Д.В., Шатилов Д.А., Андрющенко В.А., Макаров М.С., Наумкин В.С., Смовж Д.В.

сушки в течение характерного времени 1 час. Таким образом, процессы сорбции примесей из атмосферы имеют больший временной масштаб. Второй возможной причиной может быть селективная сорбция ионов на поверхности графена. В работе [12] было показано, что графен в течение 1 часа после синтеза взаимодействует с парами воды, вследствие чего происходит изменение его смачиваемости. Вероятно, данный эффект должен приводить также к изменению его электронной структуры и сопротивления, измерить которое на меди непосредственно после синтеза затруднительно. При этом, как было показано в исследовании [12], скорость взаимодействия графена с водой не изменяется при выдержке его в атмосфере с естественной влажностью или в дистиллированной воде и составляет характерное время 1 час. Десорбция связанных с графеном молекул воды или продуктов их деструкции происходит только при прогреве до 600 °C. Однако в настоящий момент для прямого сопоставления динамики изменения смачиваемости графеновой поверхности и его сопротивления основания отсутствуют, поэтому нельзя исключить взаимодействие графена с ионами либо молекулами воды. Третьей возможной причиной может являться переструктурирование дипольных молекул воды вблизи поверхности канала с нанесенным графеном. Так, в работах [7, 8] было показано, что увеличение скорости жидкости приводит к перераспределению молекул в приповерхностной зоне. В работе [6] было установлено, что подобное перераспределение приводит к уменьшению напряженности электрического поля, порожденного молекулами жидкости в плоскости графеновой пластины, что, в свою очередь, уменьшает изменение ширины запрещенной зоны. При уменьшении ширины запрещенной зоны наблюдается и соответствующее уменьшение сопротивления графенового образца.

Независимо от механизма, определяющего изменение сопротивления графена, наличие течения, влияя на распределение молекул или ионов в приповерхностной зоне, уменьшает эффект влияния жидкости на сопротивление графена, то есть сдвигает его в область меньших значений, приближая к сопротивлению на воздухе. При увеличении скорости течения жидкости уменьшение сопротивления образца должно проявляться сильнее, что и наблюдалось в эксперименте.

Таким образом, продемонстрировано, что графеновый слой может использоваться в качестве сенсорного покрытия, чувствительного к сдвиговым напряжениям в жидкости. Это свойство может использоваться для мониторинга параметров течения в различных микроканальных системах, где применение традиционных систем измерения вносит существенные возмущения в поток. Отметим также, что данная система должна быть чувствительна к наличию газовой фазы и может использоваться для анализа многофазных течений, так как очевидно, что покрытие будет чувствительно к составу окружающей среды. Конечно, остаются вопросы, требующие дальнейшего изучения относительно влияния свойств жидкости и примесей на чувствительность графенового сенсора; определения характерных времен изменения свойств и процессов, вызывающих данные изменения. Однако в работе продемонстрирована принципиальная возможность измерения параметров потока жидкости с использованием графенового слоя с характерной толщиной 0,34 нм, нанесенного на диэлектрическую поверхность.

### Выводы

Обнаружено, что движение жидкости вблизи графенового слоя приводит к уменьшению сопротивления последнего. Исследования проводились с использованием канала квадратного сечения с графеновым чипом, расположенным на одной из стенок канала. Показано, что при затоплении канала водой происходит рост сопротивления графена. Этот эффект связан с формированием двойного электрического слоя из молекул или ионов воды вблизи графеновой плоскости. При изменении расхода жидкости через канал наблюдается изменение сопротивления графенового слоя, что объясняется нарушением порядка распределения молекул или ионов вблизи поверхности при наличии потока. Измерены характерные времена изменения свойств графена, показана линейная зависимость сопротивления графенового покрытия от расхода дистиллированной воды.

## Список литературы

- He Q., Wu S., Yin Z., Zhang H. Graphene-based electronic sensors // Chemical Sci. 2012. Vol. 3, No. 6. P. 1764– 1772.
- Liu Y., Dong X., Chen P. Biological and chemical sensors based on graphene materials // Chemical Society Reviews. 2012. Vol. 41, No. 6. P. 2283–2307.
- Pumera M., Ambrosi A., Bonanni A., Chng E.L. K., Poh H.L. Graphene for electrochemical sensing and biosensing // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2010. Vol. 29, No. 9. P. 954–965.
- Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // Nature Materials. 2007. Vol. 6, No. 9. P. 652–655.
- Xu W., Song Y., Xu R. X., Wang Z. Electrohydrodynamic and hydroelectric effects at the water–solid interface: from fundamentals to applications // Advanced Materials Interfaces. 2021. Vol. 8, No. 2. P. 2000670-1–2000670-19.
- 6. Andryushchenko V., Sorokin D., Morozova M., Solnyshkina O., Smovzh D. Graphene-polymer composite conductivity in air and water // Applied Surface Sci. 2021. Vol. 567. P. 150843-1–150843-8.
- Alipour P., Toghraie D., Karimipour A., Hajian M. Molecular dynamics simulation of fluid flow passing through a nanochannel: effects of geometric shape of roughnesses // J. Molecular Liquids. 2019. Vol. 275. P. 192–203.
- Yoshioka T., Kunimori R., Hisaoka I., Nagasawa H., Kanezashi M., Tsuru T. Molecular dynamics simulation study on the mechanisms of liquid-phase permeation in nanopores // Separation and Purification Technology. 2019. Vol. 220. P. 259–267.
- 9. Смовж Д.В., Костогруд И.А., Бойко Е.В., Маточкин П.Е., Безруков И.А., Кривенко А.С. Синтез графена методом химического осаждения из газовой фазы и его перенос на полимер // Прикл. механика и техн. физика. 2020. Т. 61, № 5. Р. 235–245.
- Kavokine N., Bocquet M.L., Bocquet L. Fluctuation-induced quantum friction in nanoscale water flows // Nature. 2022. Vol. 602, No. 7895. P. 84–90.
- Lee S.H., Jung Y., Kim S., Han C.S. Flow-induced voltage generation in non-ionic liquids over monolayer graphene // Applied Physics Letters. 2013. Vol. 102, No. 6. P. 063116-1–063116-5.
- Misyura S.Y., Andryushchenko V.A., Smovzh D.V., Morozov V.S. Graphene wettability control: Texturing of the substrate and removal of airborne contaminants in the atmosphere of various gases // J. Molecular Liquids. 2022. Vol. 349. P. 118116-1–118116-10.

Статья поступила в редакцию 24 июня 2022 г., после доработки — 13 июля 2022 г., принята к публикации 2 сентября 2022 г.