

## Tisak grafena za tekstroničke uređaje

Michał Puchalski<sup>1</sup>  
Ewa Skrzetuska<sup>1</sup>  
Zbigniew Draczyński<sup>1</sup>  
Izabella Krucińska<sup>1</sup>  
Ludwika Lipińska<sup>2</sup>  
Joanna Jagiełło<sup>2</sup>  
Magdalena Aksienionek<sup>2</sup>  
Włodzimierz Stupiński<sup>2</sup>  
Paweł Dąbrowski<sup>2</sup>  
Zbigniew Sieradzki<sup>3</sup>  
Igor Własny<sup>4</sup>  
Maciej Rogala<sup>4</sup>  
Zbigniew Klusek<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Material and Commodity Sciences and Textile Metrology, Lodz University of Technology, Centre of Advanced Technologies of Human-Friendly Textiles 'Pro Humano tex', Lodz, Poljska

<sup>2</sup>Institute of Electronic Materials Technology, Varšava, Poljska

<sup>3</sup>Electrotechnological Company QWERTY Ltd., Lodz, Poljska

<sup>4</sup>Department of Solid State Physics, Faculty of Physics and Applied Informatics, University of Lodz, Lodz, Poljska

e-mail: [michal.puchalski@p.lodz.pl](mailto:michal.puchalski@p.lodz.pl)

Prispjelo 18.9.2015.

UDK 677.027.5:667.526.3

Izvorni znanstveni rad\*

*Grafen se dokazao kao izvrstan nanomaterijal za suvremene elektroničke namjene kao što su biosenzori, tranzistori ili grijači. Nastojanja su da se ovaj novi nanomaterijal upotrebljava za razvoj jedinstvenih tekstroničkih uređaja. Trenutno stanje znanosti o materijalima pokazuje mogućnosti dizajna pametnih tekstila s grafenom. Autori iznose rezultate primjene 2D ugljikove strukture u tekstroničkim uređajima. Primjena novorazvijenih tinti i pasta daju zanimljiva svojstva tekstilu kao što su električna vodljivost i osjetljivost na hlapljive organske spojeve.*

**Ključne riječi:** grafen, tektronika, tisak mlazom tinte, filmski tisak

### 1. Uvod

Posljednjih godina grafen predstavlja značajno postignuće na području znanosti. Tako su nastali novi izazovi i na području suvremene elektronike

\*Izlaganje na konferenciji CEC 2015 – 8<sup>th</sup> Central European Conference on Fiber-Grade Polymers, Chemical Fibers and Special Textiles, Zagreb, 16.–18. rujna 2015.

uključujući i tekstroniku. Grafen je dvodimenzionalna (2D) plošna struktura od ugljikovih atoma heksagonalne konfiguracije s atomima koji su povezani sp<sup>2</sup> vezama. Ove veze i elektronska konfiguracija su razlozi jedinstvenih svojstava grafena koja uključuju vrlo veliku površinu, veliku električnu i toplinsku vodljivost, veliku optičku prozirnost u vidljivom spektru svjetlosti, veliku mehaničku

čvrstoću (200 puta veću od čelika) i fleksibilnost [1].

Geim i Novoselov (2004.) opisali su u svom prvom radu ovu temu čime se potvrđuje proizvodnja ovog novog oblika ugljika za potrebe elektronike za što su dobili Nobelovu nagradu za fiziku 2010. godine. Grafen brzo postaje predmet zanimanja mnogih skupina znanstvenika različitih znanstvenih područja, od kvantne mehanike

[2] do bioinženjerstva [3]. Jedinstvena svojstva grafena razlog su što je najtraženiji materijal za primjenu u suvremenoj elektronici i tekstronici. Grafen se također koristi za razvoj novih tinti i pasta za tiskanje elektrovodljivih i senzornih staza na površini tekstilnih materijala.

Elektrovodljive tinte za proizvodnju tekstroničkih materijala također se pripremaju pomoću metalnih nanočestica, ugljikovih nanocjevčica, ugljikovih crnih ili električno vodljivih polimera [4, 5]. Razvijene otopine imaju mnoge prednosti, ali i nedostatke kao što su:

- mala optička prozirnost u vidljivom spektru svjetlosti i
- mala električna vodljivost proizvedenih materijala.

Mala električna vodljivost tekstroničkih materijala nadoknađuje se povećanjem sadržaja korištenog nanopunila. Zbog visokih troškova proizvodnje nanomaterijala visoke kvalitete, proizvodnja u industrijskim razmjerima aktualnih tekstroničkih materijala ne može biti profitabilna. Zato je razvoj novih materijala za dizajn pametnih tekstila još uvijek važan.

Grafen može zbog svojih izvrsnih svojstava kao što su vrlo dobra električna vodljivost, fleksibilnost i velika optička prozirnost u vidljivom spektru svjetlosti zamijeniti nanomaterijale koji se danas upotrebljavaju. Suvremena tehnologija potvrđuje mogućnost primjene grafena za proizvodnju novih elektrovodljivih tinti. Prema odgovarajućim radovima grafen ima manji perkolacijski prag unutar polimerne matrice nego što je kod ugljikovih nanočestica [6] i velika električna vodljivost tiskanih grafenskih slojeva kod upotrebe postupka tiskanja mlazom tinte [7].

U okviru projekta „Proizvodnja tinti i pasta na bazi grafena i razvoj tehnologije tiska za fleksibilnu elektroniku – GRAPH-PRINT“ koji je realiziran u programu GRAF-TECH uz potporu Nacionalnog centra za istraživanje i razvoj Poljske, razvijene su nove tinte i paste s grafenom.

Pripremljen kemijski sastav mogao bi modificirati površinska svojstva

tekstilnih plošnih proizvoda koji se proizvode od pamuka, poliestera i para-aramida i stvoriti jedinstvena svojstva kao što su površinska elektrovodljivost i osjetljivost na hlapljive organske spojeve (VOC).

## 2. Filmski tiskani senzori hlapljivih organskih spojeva

### 2.1. Osnovna ideja

Filmski tisak je jedan od najbržih i najpopularnijih postupaka površinske modifikacije tekstilnih plošnih proizvoda i popularan je postupak za tisak na elektroničkim napravama kao što su tiskane pločice ili dodirni zasloni. Elektroničke naprave se obično tiskaju pastama na bazi srebra ili grafita. Tijekom razvoja elektroničkih sustava u fleksibilnu elektroniku, paste se također pripremaju pomoću elektrovodljivih polimera kao što su polianilin, te nanomaterijala kao što su ugljikove nanocjevčice. Novi poluvodljivi materijali bili su temelj za pripremu prvih senzora i drugih jedinstvenih materijala.

Fleksibilni tiskani materijali visoke kvalitete imaju više specifičnih svojstava, ne samo električnu vodljivost. Oni daju inspiraciju za pripremu pametnih tekstilnih materijala. Izrada udobnih tekstilnih materijala koji sa-

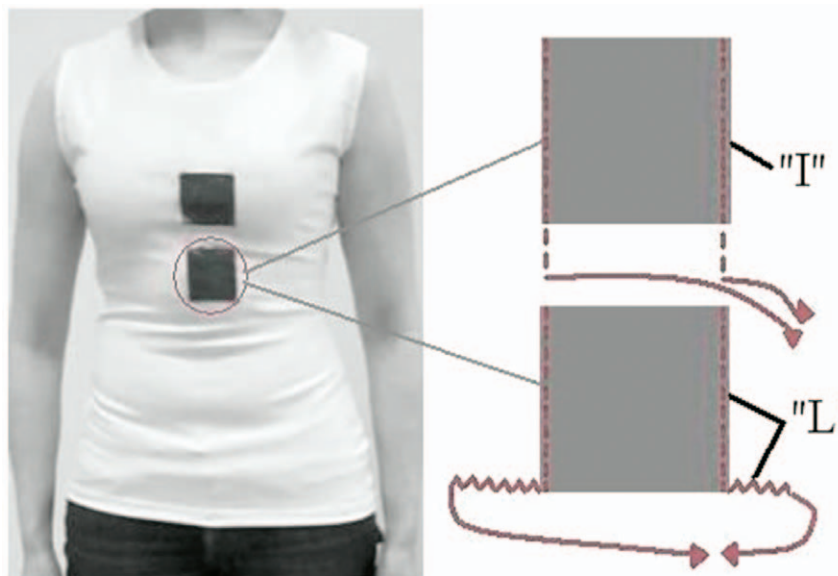
drže elektroničke uređaje, tzv. tekstroničke uređaje, rezultirala je razvojem tekstila za nadziranje okoliša i ljudskih vitalnih funkcija.

U jednom od prijašnjih radova, koji je izrađen na Lodz University of Technology (TUL), odnosno Tehničkom sveučilištu u Lodzu, Poljska, obrađuje se primjena ugljikovih nanocjevčica za izradu jedinstvenih tekstroničkih materijala. Uspješno su razvijeni prototipovi filmski tiskanih elektroda za nadziranje disanja (sl.1) kao i kemijski senzori [8]. Dobiveni su pomoću komercijalno dostupnih ugljikovih nanocjevčica s više stijenki (MWCNT). Kemijski senzori su karakteristični po velikoj osjetljivosti na organska tekuća otapala kao što su metanol, toluen i aceton kao i njihov hlapljivi oblik.

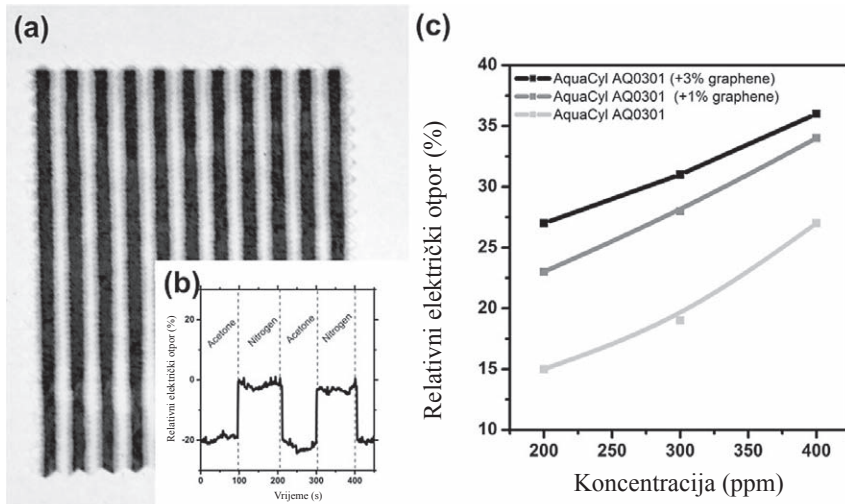
Uspjeh prvih radova bio je inspiracija za daljnje laboratorijske radove i izradu novih materijala primjenom drugih alotropa iz ugljika - grafena. Dio rada prema E. Skrzetuska i sur. (2014.) predstavlja se u nastavku [9].

### 2.2. Filmski tiskani senzori s grafenom

Tiskarska pasta pripremljena je miješanjem komercijalno dostupnih nanomaterijala, grafena u prahu od tvrtke Graphen Supermarket (SAD) i vodene disperzije ugljikovih nano-



Sl.1.1 Senzor disanja koji sadrži ugljikove nanocjevčice s više stijenki MWCNT razvijen na Tehničkom sveučilištu u Lodzu [8]



Sl.2 Senzor hlapljivih organskih spojeva: a) tiskan postupkom filmskog tiska, b) ciklička reakcija na isparavanje acetona i c) osjetljivost na različite koncentracije acetona [9]

cjevčica s više stijenki od tvrtke Nanocyl (Belgija). Alifatski uretanski akrilat i fotoinicijator dodani su za poprečno umrežavanje (i vezivanje) nanomaterijala s tekstilnom površinom. Za postupak tiska na pamučnoj keper tkanini korišten je stroj za filmski tisak s automatskim rastiračem tvrtke PrintingMachine (Poljska). Uzorci formata A4 tiskani su pomoću šablone od 49 mesha/cm<sup>2</sup>. Dobiveni tiskani uzorci su fiksirani procesom umrežavanja izlaganjem infracrvenom zračenju (250 W) u vremenu od 30 min (sl.2b).

### 2.3. Rezultati i rasprava

U prvoj analizi uspoređivana su električna svojstva uzoraka senzora otisnutih na pamučnoj tkanini koje su sadržavale ugljikove nanocjevčice s više stijenki engl. multi-walled nanotubes (MWNT) i MWNT s dodatkom 1 i 3 mas. % grafena u prahu. Površinski električni otpor tiskanih uzoraka pamučnih tkanina izmjeren je prema normi EN 1149-1:2008 Zaštitna odjeća – elektrostatička svojstva, dio 1: Površinski električni otpor (Postupak ispitivanja i zahtjevi). Dobiveni rezultati pokazuju povećanje elektrovodljivosti površine kod povećanja koncentracije grafena. Površinski električni otpor se smanjio s 13 k $\Omega$  kod ugljikovih nanocjevčica na 4,7 k $\Omega$  kod uzo-

raka koji sadrže 3 mas. % grafena u prahu.

Zanimljiviji rezultati su dobiveni kod ispitivanja osjetljivosti uzoraka na hlapljive organske spojeve. Za ispitivanje osjetljivosti na pare odabrana su dva otapala (acetone i metanol prema normi EN 14605+A1:2010). Mjerenja su provedena pomoću laboratorijskog mjernog sustava. Osjetljivost svakog otisnutog uzorka tkanine na odabrane pare ocijenjena je promatranjem promjena električnog otpora koji je uzrokovan kemijskim podražajima. Promjene su registrirane pomoću specijalnog sustava koji uključuje Keitley digitalni multimetar i sustav koji se koristi za otkrivanje kemijskih para. Konstruiran je u Odjelu za znanost o materijalima i robama te mjeriteljstvo u tekstilu (Department of Material and Commodity Sciences and Textile Metrology) [10]. Dodatak samo 1 mas. % grafena u prahu uzrokuje dvostruko povećanje reakcije na odabrane pare (sl.2c). Miješanje dviju vrsta ugljikovih nanomaterijala povećava reakciju na odabrane hlapljive organske spojeve.

### 3. Tisak mlazom tinte senzora hlapljivih organskih spojeva

#### 3.1. Osnovna ideja

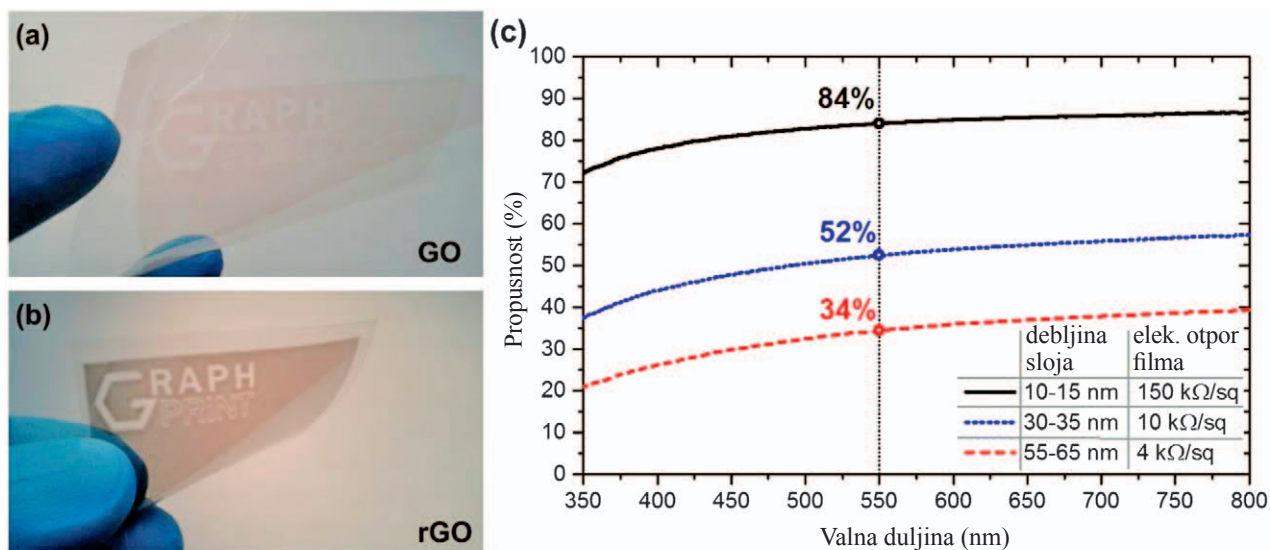
Nova koncepcija fleksibilne elektronike je upotreba postupka tiska mla-

zom tinte (ink-jet tiska). Ovaj postupak ima veću rezoluciju i učinkovitiji je od postupka filmskog tiska. Postupak tiska mlazom tinte uspješno je upotrijebljen za izradu preciznih malih elektrovodljivih staza, tranzistora, dioda OLED i drugih uređaja. Komercijalno dostupne tinte uglavnom se temelje na srebrnim nanočesticama, ugljikovim nanocjevčicama i elektrovodljivom polimeru kao što je poli(2,3-dihidrotieno-1,4-dioksin)-poli(stirensulfonat) (PEDOT:PSS). Tisak mlazom tinte savršen je za razvoj jedinstvenih elektroničkih uređaja s mikrometarskom preciznošću. Postupak tiska mlazom tinte je perspektivna tehnika za modifikaciju tkanina. Prijašnji radovi autora ovog članka bili su usredotočeni na izradu tinte pomoću u komercijalno dostupnih ugljikovih nanočestica s više stijenki [10]. Razvijena tinta omogućuje modifikaciju pamučnih tkanina i dobivanje novih svojstava kao što su antistatička i antibakterijska svojstva. U okviru projekta GRAPH-PRINT ocijenjena je modifikacija tekstilne površine primjenom postupka tiska mlazom tinte. Razvijene tinte na bazi grafenovog oksida (GO) namijenjene su za fleksibilnu elektroniku, a također su perspektivne i za izradu senzora hlapljivih organskih spojeva koji se mogu nositi. O tome izvještavaju M. Rogala i sur. (2015.) [11].

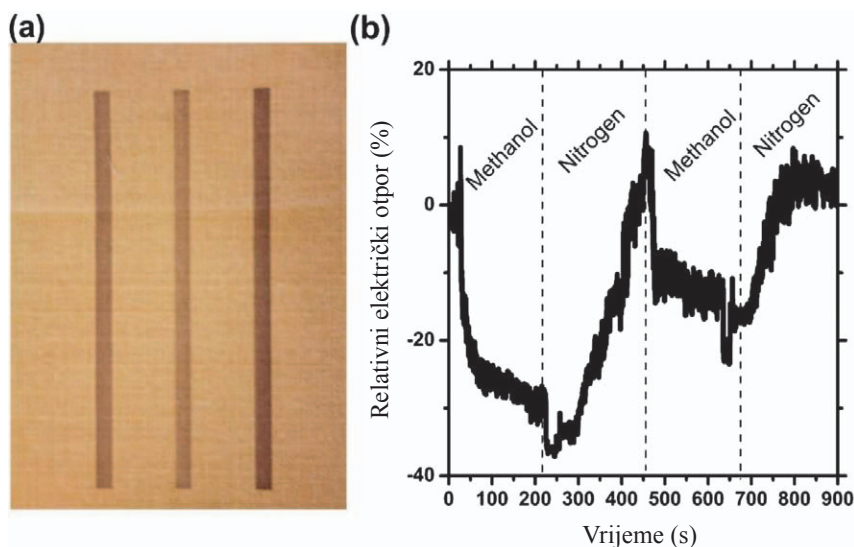
#### 3.2. Senzori s grafenom za tisak mlazom tinte

Grafenov oksid je pripremljen iz grafitnih pahuljica prema modificiranoj Hummersovoj metodi. Vodena disperzija grafena koncentrirana je do 10 mg/ml. Pripremljena tekućina bila je osnovica tinte. Razvijena je tinta na bazi mješavine vodene otopine grafena oksida i propilen glikola. Takva tekućina je karakteristična po optimalnim svojstvima kao što su viskoznost, površinska napetost i gustoća. Izračunati Ohnesorgeov broj (Oh) iznosi skoro 0,4 i daje faktor 1/Oh na razini 2,3 i nalazi se u području kako je spomenuto u prijašnjim radovima o tinti te je između 1 i





Sl.3 Tisak grafenovog oksida na PET foliji: a) prije i b) nakon kemijske redukcije te c) spektrofotometrijski spektri transmitivnosti reduciranog otiska grafenovog oksida [11]



Sl.4 Tisak grafenovog oksida na tkanini Zylon®: a) nakon kemijske redukcije i b) pri cikličkoj reakciji na isparavanje metanola

14. Postupak tiska na PET foliji i Zylon® tkanine proveden je na stroju za tisak mlazom tinte LP20 proizvođača PixDro (Belgija). Nakon postupka tiska tiskani GO sloj reduciran je u HBr kupelji na 80 °C u vremenu od 60 min.

### 3.3. Rezultati i rasprava

Prvo je analiziran tisak na PET foliji. Razvijena tinta i odabrani postupak reduciranja pokazuje zanimljive rezultate. Nakon reduciranja debljina tiskanog sloja do 65 nm bila je prozirna za vidljivu svjetlost. Sloj je bio

također vodljiv i izmjerena otpornost pomoću postupka s elektrodom bila je 4 kΩ/kvadrat za sloj tiska od 60 nm, 10 kΩ/kvadrat za 30 nm i 150 kΩ/kvadrat za sloj tiska debljine 15 nm. Rezultati ovog ispitivanja prikazani su na sl.3.

Mjerenja osjetljivosti na isparavanje metanola provedena su na laboratorijskom uređaju (sl.4b). Osjetljivost svake tiskane tkanine na odabrano isparavanje ocijenjena je promatranjem promjena električnog otpora koji je izazvan kemijskim podražajima. Najznačajnija je koncentracija

nanomaterijala koja je bila manja u slučaju tiska mlazom tinte (do 1 mas. %) nego kod filmskog tiska (veća od 1 mas. %).

### 4. Zaključak

Predstavljen je filmski tisak mreža od MWNT i MWNT koji sadrži grafenske nanožice iz paste izrađene miješanjem komercijalno dostupnih nanomaterijala, grafena u prahu i vodene disperzije MWNT. Provedena ispitivanja su pokazala povećanje površinske elektrovdljivosti kod povećanja koncentracije grafena. Površinski otpor se smanjio s 13 kΩ za ugljikove nanocjevčice na 4,7 kΩ za uzorke koji sadrže 3 mas. % grafena u prahu.

Dobiveni materijali imaju jedinstvena svojstva kao što je osjetljivost na hlapljive organske spojeve (VOC). Dodatak samo 1 mas. % grafena u prahu tiskanoj žici uzrokuje da povećanje reakcije na isparavanje acetona bude dva puta veće.

Ustanovljeno je da je postupak tiska mlazom tinte prikladan za tisak senzora hlapljivih organskih spojeva koji sadrže grafen. Tinta za tisak bila je sastavljena od disperzije grafenovog oksida u vodi i propilen glikola. Kod tog postupka potreban je postupak reduciranja pomoću HBr otopine na visokoj temperaturi. Dobiveni senzori kao sloj debljine do 65 nm bili su

prozirni i imaju dobru osjetljivost na hlapljive organske spojeve, odnosno na metanol. (Preveo M. Horvatić)

#### Literatura:

- [1] Geim A.K., K.S. Novoselov: The rise of graphene, *Nature* 6 (2007) 183-191, ISSN: 1476-1122
- [2] Jing L., Jr. J. Velasco, P. Kratz, G. Liu, W. Bao, M. Bockrath, C.N. Lau: Quantum Transport and Field-Induced Insulating States in Bilayer Graphene pnp Junctions, *NanoLetters* 10 (2010) 4000-4004, ISSN 1530-6984
- [3] Wang Y., Y. Shao, D.W. Matson, J. Li, Y. Lin: Nitrogen-Doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing, *ACS Nano* 4 (2010) 790-798, ISSN 1936-0851
- [4] Gniotek K., I. Krucinska: The Basic Problems of Textronics Fibres & Textiles in Eastern Europe 12 (2004) 13-20, ISSN 1230-3666
- [5] Krucińska I., E. Skrzetuska, W. Urbaniak-Domagala: The Use of Carbon Nanotubes in Textile Printing, *Journal of Applied Polymer Science* 121 (2011) 483-490, ISSN 1097-4628
- [6] Wang J., X. Wang, C. Xu, M. Zhanga, Y. Shanga: Preparation of graphene/poly(vinyl alcohol) nanocomposites with enhanced mechanical properties and water resistance, *Polymer International* 60 (2011) 816-822, ISSN 1097-012
- [7] Torrisi F., T. Hasan, W. Wu, Z. Sun, A. Lombardo, T.S. Kulmala, G.W. Hsieh, S. Jung, F. Bonaccorso, P.J. Paul, D. Chu, A.C. Ferrari: Inkjet-Printed Graphene Electronics, *ACS Nano* 6 (2012) 2992-3006, ISSN 1936-0851
- [8] Furtak N.T., E. Skrzetuska, I. Krucińska: Development of Screen-Printed Breathing Rate Sensors, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 21 (2013) 83-88, ISSN 1230-3666
- [9] Skrzetuska E., M. Puchalski, I. Krucińska: Chemically Driven Printed Textile Sensors Based on Graphene and Carbon Nanotubes, *Sensors* 14 (2014) 16816-16828, ISSN 1424-8220
- [10] Skrzetuska E., W. Urbaniak-Domagala, B. Lipp-Symonowicz, I. Krucińska: Giving Functional Properties to Fabrics Containing Polyester Fibres from Poly (Ethylene Terephthalate) with the Printing Method, In *Polyesters*, In Tech, ISBN 978-953-51-0770-5, (2012), pp. 339-356.
- [11] Rogala M., I. Wlasny, P. Dabrowski, P.J. Kowalczyk, A. Busiakiewicz, W. Kozlowski, L. Lipinska, J. Jagiello, M. Aksienionek, W. Strupinski, A. Krajewska, Z. Sieradzki, I. Krucinska, M. Puchalski, E. Skrzetuska, Z. Klusek: Graphene oxide overprints for flexible and transparent electronics, *Applied Physics Letters* 106 (2015) 041901, ISSN: 1077-3118

## SUMMARY

### Graphene printing for textronic devices

*M. Puchalski<sup>1</sup>, E. Skrzetuska<sup>1</sup>, Z. Draczyński<sup>1</sup>, I. Krucińska<sup>1</sup>, I. Lipińska<sup>2</sup>, J. Jagiello<sup>2</sup>, M. Aksienionek<sup>2</sup>, W. Stupiński<sup>2</sup>, P. Dąbrowski<sup>2</sup>, Z. Sieradzki<sup>3</sup>, I. Wlasny<sup>4</sup>, M. Rogala<sup>4</sup>, Z. Klusek<sup>4</sup>*

Graphene has been proved to be an excellent nanomaterial for modern electronic applications such as biosensors, transistors or heaters. The natural point of view is to use this new nanomaterial for the development of unique textronic devices. The current state of the art of the materials science shows design possibilities of the smart textiles with graphene. The authors show the results of implementation of 2D carbon structure into the textronic devices. The development inks and pastes give interesting properties of textile such as electro conductivity and sensitive to the volatile organic compounds.

**Key words:** graphene, textronic, ink-jet printing, screen printing

<sup>1</sup> *Department of Material and Commodity Sciences and Textile Metrology, Lodz University of Technology, Centre of Advanced Technologies of Human-Friendly Textiles 'Pro Humano tex', Lodz, Poland*

<sup>2</sup> *Institute of Electronic Materials Technology, Warsaw, Poland*

<sup>3</sup> *Electrotechnological Company QWERTY Ltd., Lodz, Poland*

<sup>4</sup> *Department of Solid State Physics, Faculty of Physics and Applied Informatics, University of Lodz, Lodz, Poland*  
*e-mail: michal.puchalski@p.lodz.pl*

*Received September 18, 2015*

### Graphen-Druck für Textronic Geräte

Graphen hat sich als ein ausgezeichnetes Nanomaterial für moderne elektronische Anwendungen wie Biosensoren, Transistoren oder Heizungen bewährt. Ziel ist es, dieses neue Nanomaterial für die Entwicklung von einzigartigen Textronic Geräten zu nutzen. Der aktuelle Stand der Technik der Werkstoffkunde zeigt Gestaltungsmöglichkeiten von Smart Textiles mit Graphen. Die Autoren zeigen die Ergebnisse der Umsetzung von 2D Carbon-Struktur in die Textronic Geräte. Die Entwicklung von Tinten und Pasten hat interessante Eigenschaften von Textilien wie elektrische Leitfähigkeit und Empfindlichkeit gegen flüchtige organische Verbindungen ergeben.