

## ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНСОДЕРЖАЩИХ СУСПЕНЗИЙ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ

Кульметьева В.Б.<sup>1</sup>, Поносова А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия, e-mail: [keramik@pm.pstu.ac.ru](mailto:keramik@pm.pstu.ac.ru)

Методами турбидиметрии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и атомно-силовой микроскопии исследован процесс диспергирования графита в водных растворах ПАВ под воздействием ультразвука для получения суспензии малослойных графеновых частиц. Установлено, что терморасширенный графит является более перспективным предшественником, так как при одинаковых условиях диспергирования позволяет получать более устойчивые суспензии. Проведенная оценка устойчивости полученных суспензий частиц графена по изменению оптической плотности показала, что в водных растворах ОП-10 и додецилсульфата натрия диспергирование ТРГ протекает более эффективно. Изучено влияние продолжительности ультразвуковой обработки терморасширенного графита в водных растворах ПАВ на характеристики графеносодержащих суспензий. Установлено, что оптимальное время диспергирования в исследованных растворах ПАВ составляет 30 мин и не зависит от вида ПАВ.

Ключевые слова: графен, терморасширенный графит, поверхностно-активные вещества, ультразвуковая обработка

## PREPARATION OF GRAPHENE DISPERSIONS BY EXFOLIATION IN WATER-SURFACTANT SOLUTIONS

Kulmeteva V.B.<sup>1</sup>, Ponosova A.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Perm national research polytechnic university, Russia, Perm, 614990, Komsomolsky Av. 29, e-mail: [keramik@pm.pstu.ac.ru](mailto:keramik@pm.pstu.ac.ru)

To produce dispersions of few layer graphene sheets ultrasonically-assisted graphite exfoliation process in water-surfactant solutions was researched using turbidimetric analysis, Raman-scattering spectroscopy and atomic-force microscopy. It is investigated that thermally expanded graphite is more promising graphene raw material versus colloidal graphite, as it provides to produce more stable graphene dispersions under identical exfoliation modes. The evaluation of graphene dispersions stability, providing by measurement of optical density changing showed that expanded graphite exfoliation is more effectively in water solutions of OP-10 and sodium dodecyl sulfate. The influence of ultrasonic treatment's time of expanded graphite on the characteristics of graphene suspension in aqueous solutions was investigated. It is shown that optimal exfoliation duration is equal to 30 min and is not dependent on surfactant type.

Keywords: graphene, thermally expanded graphite, surfactant, ultrasonic exfoliation

Значительное количество работ последних лет посвящено свойствам и методам получения графена, которые можно подразделить на несколько групп [3, 4]:

- 1) механическое отщепление слоев графена от высокоориентированного пиролитического графита;
- 2) химическая эксфолиация (интеркаллирование графита);
- 3) выращивание на подложке;
- 4) органический синтез;
- 5) химический метод с использованием коллоидных дисперсий на основе соединений, содержащих графеновые слои.

Каждый из методов имеет свои достоинства и недостатки.

Получение графена в органических растворителях или в водных растворах в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) под воздействием ультразвука является одним из перспективных методов, так как он относительно несложен и может быть масштабирован для производства [7, 8]. Получаемые дисперсии, содержащие в основном двух- и трехслойные графеновые частицы, необходимы для самых разных технологических операций: смешения, нанесения, пропитки, функционализации и т.д.

**Цель настоящей работы** — оптимизация процесса диспергирования графита в водных растворах ПАВ под воздействием ультразвука для получения суспензии малослойных графеновых частиц.

### **Материалы и методы исследования**

В качестве исходного материала для получения графеносодержащих суспензий использовали терморасширенный графит (ТРГ) производства ОАО «Силур» (г. Пермь) и коллоидный графит марки С-1. Для повышения эффективности процесса эксфолиации графита и стабилизации получаемых суспензий использовали различные ПАВ: анионное ПАВ додецилсульфат натрия (DDS), неионогенные ПАВ Твин-80 и ОП-10 [6].

Для получения суспензии графеновых частиц использовали методику жидкофазного расслоения графита. Диспергирование проводили на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т с мощностью 400 Вт и частотой 22 кГц, варьируя продолжительность обработки от 10 до 40 мин. Концентрацию водных растворов ПАВ выбирали так, чтобы поверхностное натяжение растворов составляло 40–50 мДж/м<sup>2</sup>, что является оптимальным для системы «растворитель — графит» [3]. В соответствии с данными [2] такое значение поверхностного натяжения для водного раствора DDS составляет при концентрации  $8 \cdot 10^{-4}$  М, Твин-80 —  $0,5 \cdot 10^{-4}$  М [5] и ОП-10 – 0,5 г/л [1]. Для диспергирования готовили суспензию 5 мг ТРГ или коллоидного графита в 50 мл водного раствора ПАВ.

Степень диспергирования и устойчивость полученных графеносодержащих суспензий оценивали по оптической плотности, которую определяли турбидиметрическим методом на фотоэлектрическом фотометре КФК-3-01. Для изучения характеристик графенового материала использовали метод спектроскопии комбинационного рассеяния света. Суспензии графеновых частиц помещали на кварцевое стекло и высушивали. Спектры комбинационного рассеяния (КР спектры) регистрировали с помощью многофункционального спектрометра «SENTERRA» (Bruker) при длине волны излучения 532 нм. Морфологию и размеры графеновых частиц исследовали на многофункциональном сканирующем зондовом микроскопе «ФемтоСкан».

### **Результаты исследования и их обсуждение**

Для получения суспензий графена в качестве предшественников используют различные графиты и другие материалы, в структуре которых содержатся графеновые слои: терморасширенный графит, интеркалированные соединения графита, оксид графита и др. [3]. В настоящей работе для выбора более подходящего предшественника графена проведено исследование диспергирования суспензий, полученных из ТРГ и коллоидного графита в различных растворах ПАВ при ультразвуковой обработке в течение 10 мин.

Оценку устойчивости полученных суспензий проводили двумя методами: визуально в течение естественной седиментации сразу после диспергирования и по изменению оптической плотности суспензии, предварительно центрифугированной в течение 5 мин при скорости вращения 5000 об/мин для осаждения наиболее крупных частиц. Как видно из рисунка 1,а после диспергирования все суспензии были черного цвета. Через 3 дня произошло практически полное осаждение коллоидного графита, суспензии которого в водных растворах DDS и ОП-10 показали минимальную устойчивость. По-видимому, при диспергировании коллоидного графита образуются крупные частицы, что вызывает неустойчивость суспензии. Поэтому проведенное центрифугирование привело к существенному разделению суспензий коллоидного графита, и они имеют минимальную оптическую плотность, которая несущественно изменяется с течением времени (рис.1, б).

Максимальная стабильность суспензий на основе ТРГ наблюдается при ультразвуковом диспергировании в водных растворах DDS и ОП-10, стабильность суспензии ТРГ в водном растворе Твин-80 несколько ниже. Суспензии ТРГ в водных растворах DDS и ОП-10 имеют высокие значения оптической плотности, что говорит о хорошем диспергировании, хотя скорость ее изменения выше, чем у суспензии ТРГ в водном растворе Твин-80. В дальнейшем с течением времени снижение оптической плотности суспензий ТРГ замедляется вне зависимости от вида ПАВ (рис.1, б). Так как лучшие результаты были получены при диспергировании ТРГ, дальнейшие исследования проводили только на нем.

Изучено влияние продолжительности диспергирования ТРГ ультразвуком в водных растворах DDS и ОП-10. Для предотвращения сильного разогрева суспензий обработку ультразвуком проводили циклами по 2 мин, накапливая ее продолжительность до 40 мин. На рисунке 2 представлена кинетика изменения оптической плотности суспензий графеновых частиц в растворах DDS и ОП-10 с различной продолжительностью диспергирования.

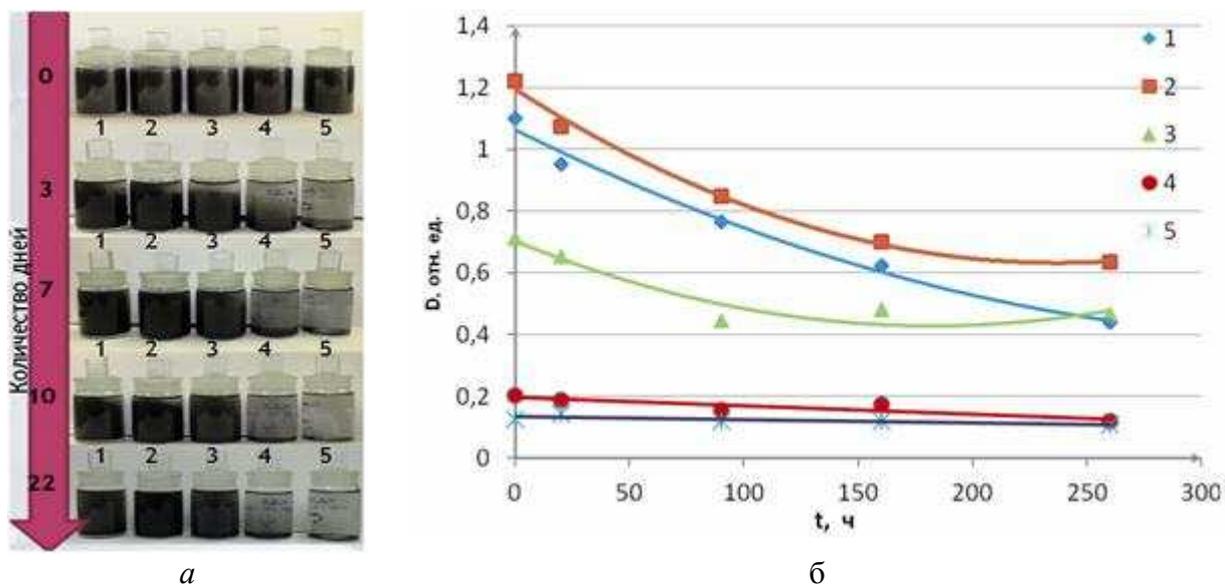


Рис. 1. Устойчивость графенсодержащих суспензий (а) и динамика изменения оптической плотности суспензий после центрифугирования: 1 – ТРГ в DDS; 2 – ТРГ в ОП-10; 3 – ТРГ в Твин-80; 4 – Коллоидный графит в DDS; 5 – Коллоидный графит в ОП-10

В соответствии с данными турбидиметрического анализа увеличение продолжительности ультразвуковой обработки более 10 мин приводит к росту оптической плотности суспензий ТРГ для обоих видов ПАВ, т.е. эксфолиация слоев графита проходит более интенсивно. Однако при равной продолжительности УЗ-обработки оптическая плотность графенсодержащих суспензий в растворе ОП-10 выше, чем аналогичное значение при УЗ-диспергировании в растворе DDS. Одновременно с увеличением продолжительности ультразвуковой обработки повышается стабильность суспензий ТРГ в водных растворах DDS и ОП-10. Временная стабильность суспензии графена в водном растворе ОП-10 также выше, чем суспензии с DDS, что проявляется в меньшей скорости снижения оптической плотности, а соответственно и осаднения частиц графена. Таким образом, диспергирование ТРГ в водном растворе ОП-10 является более эффективным, чем расщепление мультиграфеновых пластин в водном растворе DDS.

Методом комбинационного рассеяния света было изучено влияние продолжительности диспергирования ТРГ в водных растворах DDS и ОП-10 на дефектность частиц графена. Для оценки степени дефектности графена используют соотношение интенсивностей линий  $I_D/I_G$ , которое характеризует дефекты как внутри слоя, так на периферии графеновых частиц [10].

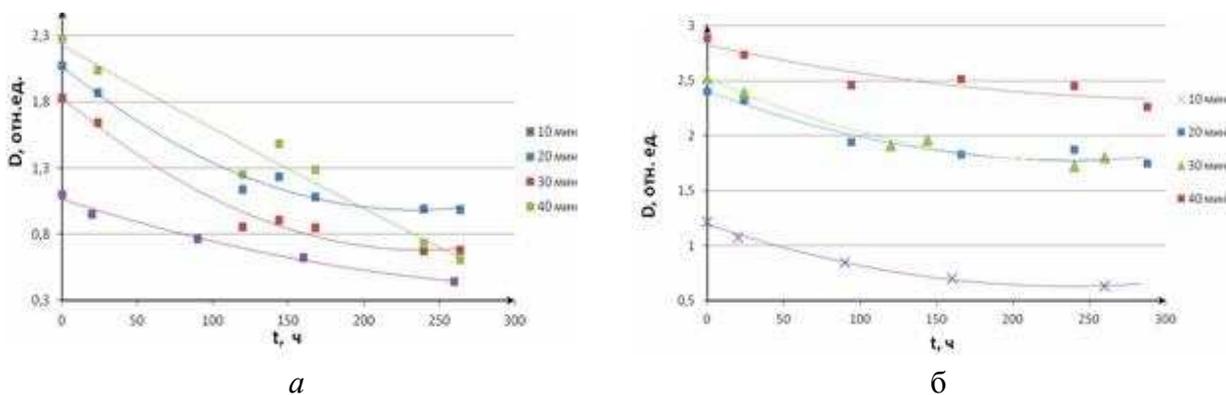


Рис. 2. Кинетика изменения оптической плотности суспензии графеновых частиц в водном растворе ПАВ: а — DDS; б — ОП-10

На рисунке 3,а представлены КР-спектры исходного ТРГ и графенсодержащего материала, полученного ультразвуковым диспергированием ТРГ в водном растворе DDS. КР-спектр исходного терморасширенного графита содержит набор линий, характерный для углеродных веществ с  $sp^2$ -гибридизацией [10]. В области первого порядка на частоте  $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$  наблюдается интенсивная узкая линия (G) и широкая небольшой интенсивности линия на  $\sim 1359 \text{ см}^{-1}$  (D), которая появляется с уменьшением размера кристаллитов графита в связи с дефектами на краях и внутри графеновых плоскостей. Также присутствуют слабые линии на  $278, 865$  и  $2455 \text{ см}^{-1}$ . 2D-линия, по положению и интенсивности которой определяют наличие графена, находится на частоте  $2707 \text{ см}^{-1}$ .

Как видно из рисунка, продолжительность УЗ-обработки оказывает существенное влияние на соотношение интенсивностей пиков  $I_D/I_G$ . Наиболее сильно изменилось отношение интенсивностей линий  $I_D/I_G$  после обработки ультразвуком в растворе DDS (рис. 3, б). Так, после УЗ-обработки в течение 10 мин отношение интенсивностей линий  $I_D/I_G$  увеличилось с 0,17 для исходного ТРГ до 0,57. При обработке в водном растворе ОП-10 отношение интенсивностей  $I_D/I_G$  увеличилось незначительно. По-видимому, обработка в растворе DDS приводит не только к расслоению ТРГ и измельчению графеновых частиц, но и возможно к образованию внутренних дефектов.

Уменьшение количества слоев в графеновых частицах приводит к смещению положения 2D линии в область меньших значений волнового числа [9, 10]. В работе [9] положение 2D линии для однослойного графена, полученного механическим отщеплением от высокоориентированного пиролитического графита, находилось вблизи  $2682 \text{ см}^{-1}$ , для исходного графита оно составляло  $\sim 2720 \text{ см}^{-1}$ . В настоящей работе максимальное смещение положения 2D линии отмечено после УЗ-обработки ТРГ в течение 30 мин вне зависимости от вида ПАВ (рис. 3, в).

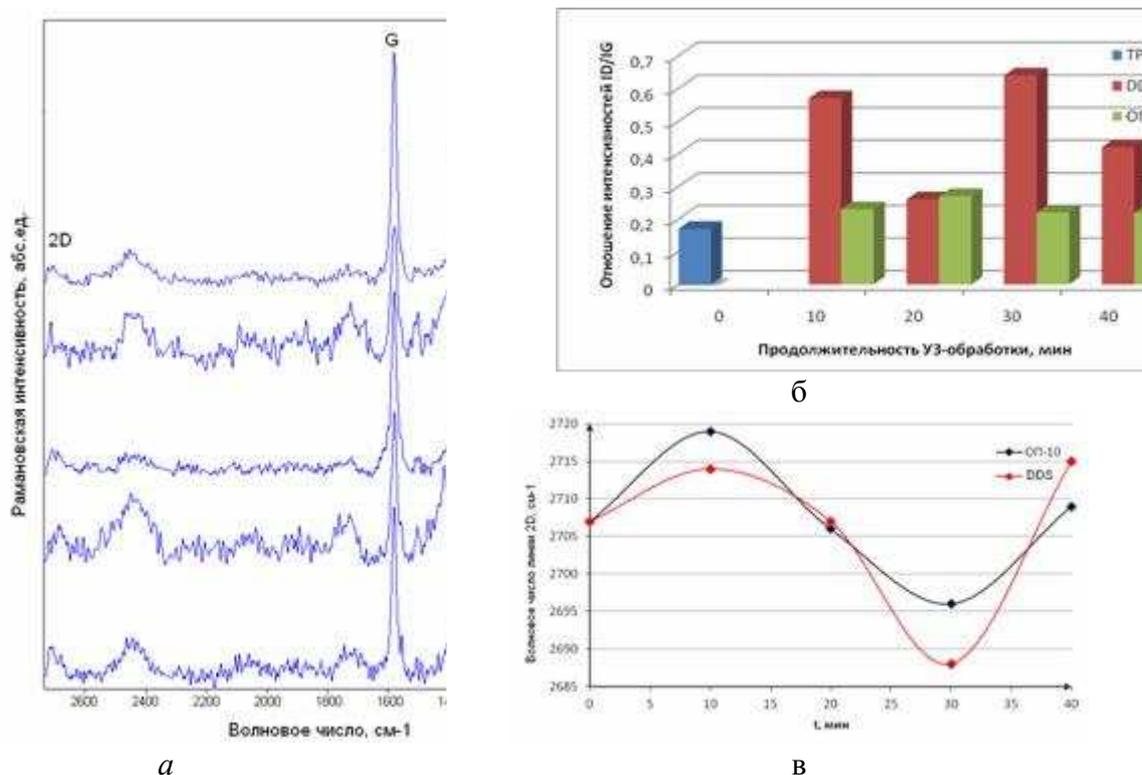


Рис. 3. (а) КР-спектры ТРГ до и после УЗ диспергирования в водном растворе DDS; Влияние продолжительности УЗ-обработки суспензии ТРГ в водных растворах ПАВ на (б) отношение интенсивностей линий  $I_D/I_G$  и (в) положение 2D линии

Методом атомно-силовой микроскопии было исследовано изменение размера частиц графена, полученного УЗ-обработкой ТРГ в водных растворах ОП-10 и DDS. Преимущественно частицы графена имеют форму, близкую к прямоугольнику. На рисунке 4 представлено АСМ-изображение пластин графена, полученное диспергированием ТРГ в водном растворе DDS в течение 10 мин. Толщина измеренной пластины составляет 6 нм. Исследование изменения размера частиц графена при диспергировании в ОП-10 показало, что среднее значение толщины нанопластин графена после УЗ-обработки в течение 10 мин составляет  $52 \pm 9$  нм, после 20 мин —  $17 \pm 7$  нм.

Для корректной оценки динамики изменения размера частиц графена была осуществлена статистическая обработка результатов измерения большой совокупности частиц. В соответствии со статистическими результатами с увеличением продолжительности диспергирования ТРГ наблюдается рост числа частиц графена меньшей толщины (рис. 5,а). Так, при диспергировании в DDS в течение 30 мин порядка 25% исследованных частиц имели толщину от 5 до 10 нм, в то время как после УЗ-обработки в течение 10 мин максимальное количество частиц имело толщину от 10 до 15 нм. Однако необходимо отметить, что встречаются частицы графена с достаточно большими значениями толщины, составляющими порядка 85–100 нм.

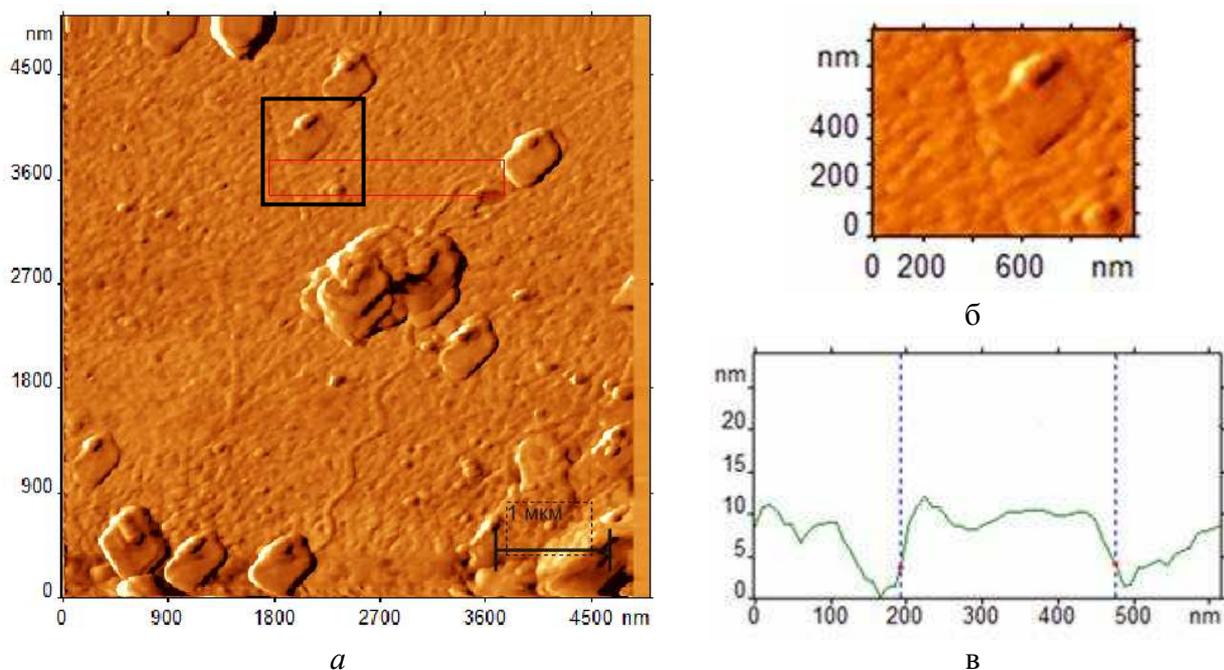


Рис.4. АСМ-изображение нанопластин графена, полученных диспергированием в DDS в течение 10 мин (а) с профилем высоты, выделенной частицы графена (б, в)

Характерно также то, что одновременно с уменьшением толщины графеновых частиц уменьшаются их латеральные размеры (рис. 5,б). Установлено, что зависимость площади частиц графена от толщины носит параболический характер для обоих растворов ПАВ и независимо от длительности диспергирования достоверность аппроксимации составляет не менее 0,75.

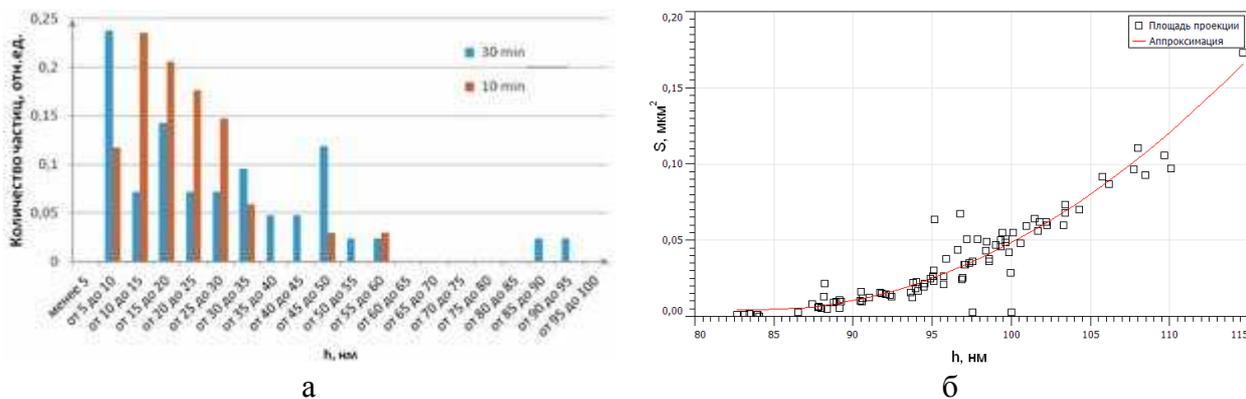


Рис. 5. Гистограмма распределения частиц графена, полученных УЗ-обработкой в DCN, по толщине (а) и зависимость площади частиц графена от толщины после УЗ-обработки в течение 10 мин в ОП-10

## Выводы

Методами турбидиметрии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и атомно-силовой микроскопии исследован процесс диспергирования графита в водных растворах ПАВ под воздействием ультразвука для получения суспензии малослойных графеновых частиц. Установлено, что ТРГ является более перспективным предшественником, так как

при одинаковых условиях диспергирования позволяет получать более устойчивые суспензии. Проведенная оценка устойчивости полученных суспензий частиц графена по изменению оптической плотности показала, что в водных растворах ОП-10 и DDS диспергирование ТРГ протекает более эффективно.

Изучено влияние продолжительности ультразвуковой обработки терморасширенного графита в водных растворах ПАВ (ОП-10 и DDS) на характеристики графеносодержащих суспензий. Установлено, что оптимальное время диспергирования в исследованных растворах ПАВ составляет 30 мин и не зависит от типа ПАВ.

### Список литературы

1. Бобров А.П., Цаплин С.В., Пурыгин П.П. Разработка и исследование процесса очистки металлических деталей от смазочных материалов растворами ПАВ // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. Химия. — 2007. — Т. 52. — № 2. — С. 124–133.
2. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ: учеб. пособие. — Воронеж: ВГУ, 1984. — 224 с.
3. Графен: Физические подходы к синтезу и модифицированию / Е.Д. Грайфер, В.Г. Макотченко, А.С. Назаров и др. // Успехи химии. — 2011. — Т. 80, № 8. — С. 784–804.
4. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноформы углерода. — М.: Книжный дом «Либроком», 2012. — 104 с.
5. Иванова Н.И. Мицеллообразование и поверхностные свойства водных растворов бинарных смесей Твин-80 и бромиды цетилтриметиламмония // Вестник Московского Ун-та. Сер. 2. Химия. — 2012. — Т. 53. — № 1. — С. 44–49.
6. Поверхностно-активные вещества: справочник / Под ред. А.А. Амбразона и Г.М. Гаевого. — Л.: Химия, 1979. — 376 с.
7. Coleman J. N. Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene // Adv. Funct. Mater. – 2009. — Vol. 19, № 23. — P. 3680–3695.
8. Cravotto G., Cintas P. Sonication-Assisted Fabrication and Post-Synthetic Modifications of Graphene-Like Materials // Chem. Eur. J. – 2010. - Vol.16, №18. - P.5246-5259.
9. Das A., Chakraborty B. W., Sood A.K. Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects // Bull. Mater. Sci. — 2009. — Vol. 31, № 3. — P. 579–584.
10. Ferrari A. C., Basko D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene / Nature nanotechnology. — 2013. — Vol. 8, № 4. — P. 235–246.

**Рецензенты:**

Оглезнева С.А., д.т.н., профессор кафедры МТиКМ ПНИПУ, г. Пермь;

Порозова С.Е., д.т.н., профессор кафедры МТиКМ ПНИПУ, г. Пермь.