

## Влияние скорости центрифугирования на характеристики графеновых частиц

Т.Ю. Поздеева, В. Б. Кульметьева

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
г. Пермь, Россия*

Представлены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния скорости центрифугирования на характеристики графеновых наноллистов, полученных методом жидкофазной эксфолиации терморасширенного графита в растворе ПАВ под воздействием ультразвука. С использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света, лазерного рассеяния света и атомно-силовой микроскопии дана оценка латеральных размеров, формы и морфологии наночастиц многослойного графена в зависимости от скорости центрифугирования. Изучение характеристик частиц графена в зависимости от условий его синтеза предназначено для дальнейшего их использования в качестве упрочняющей фазы в керамическом композиционном материале.

Ключевые слова: графен, терморасширенный графит, спектроскопия комбинационного рассеяния света, метод лазерного рассеяния света, жидкофазная эксфолиация, атомно-силовая микроскопия.

### Введение

Графен – это планарная 2D -структура макроскопического размера и атомарной толщины, составленная из атомов углерода, в которой атомы углерода располагаются в узлах двумерной гексагональной решетки так, что каждый атом связан с тремя соседними ковалентными химическими связями с  $sp^2$ -гибридизацией, а четвертый валентный электрон включен в сопряженную  $\pi$ -систему графена. Таким образом, три связи, расположенные в плоскости, задают геометрическую структуру графена, а четвертая – его уникальные электронные свойства [5,10].

Графен может найти применение в различных областях, включая датчики, ультраконденсаторы, жидкокристаллические дисплеи, органические светоизлучающие диоды, солнечные батареи, полимерные и керамические композиты [4,8].

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

- 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 [9].

Для получения суспензий графена широко применяется метод жидкофазного диспергирования в водных растворах ПАВ, где в качестве предшественников используют различные графиты и другие материалы, в структуре которых содержатся графеновые слои: терморасширенный графит, интеркалированные соединения графита, оксид графита и др. [7].

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. Получаемые дисперсии, содержащие в основном двух- и трехслойные графеновые частицы, необходимы для самых разных технологических операций: смешения, нанесения, пропитки, функционализации и т.д. Помимо высокой производительности и низкой себестоимости, этот метод позволил бы интегрировать графеновые слои с различными материалами для создания нанокompозитов и внедрять их в различные наноструктуры [3,9,11].

Целью данной работы является изучение влияния скорости центрифугирования на характеристики графеновых наноллистов для дальнейшего их использования в качестве упрочняющей фазы в керамическом композиционном материале.

Методики эксперимента и исследований

Графенсодержащую суспензию получали жидкофазной эксфолиацией терморасширенного графита в водном растворе ПАВ при воздействии ультразвука по методике [9]. Отделение крупных частиц проводилось на центрифуге MPW-351 (MPW MED. INSTRUMENTS, Польша), при центрифугировании устанавливались различные скорости вращения - 1000, 2000 и 4000 об/мин. Продолжительность процесса обработки составляла 30 мин. С увеличением скорости вращения крупные частицы графена осаждались, тогда как мелкие оставались в объеме суспензии.

Измерение частиц графенсодержащей суспензии проводилось на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц Analysette 22 NanoTec (Fritsch, Германия).

Анализ морфологии частиц графена проводили при помощи сканирующего зондового микроскопа SolverNext (NTMDT, Россия) в атомно-силовом полуконтактном режиме.

Характеристики частиц графена изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света Senterra (Bruker, Германия). При измерении настраиваемые параметры спектрометра имели следующие величины: накопление сигнала – 15 секунд, длина волны возбуждающего излучения 532 нм.

## Результаты и их обсуждения

На рисунке 1 представлен КР - спектр исходного терморасширенного графита, который содержит набор линий, характерный для углеродных веществ с  $sp^2$ -гибридизацией [2]. В области первого порядка на  $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$  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  $2707 \text{ см}^{-1}$ .

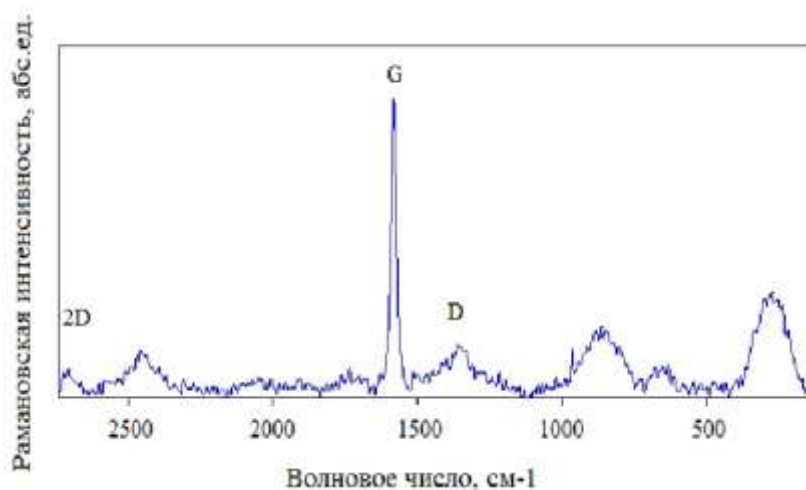


Рисунок 1 – КР - спектр терморасширенного графита

На рис. 2 представлены КР - спектры графеновых частиц до и после центрифугирования.

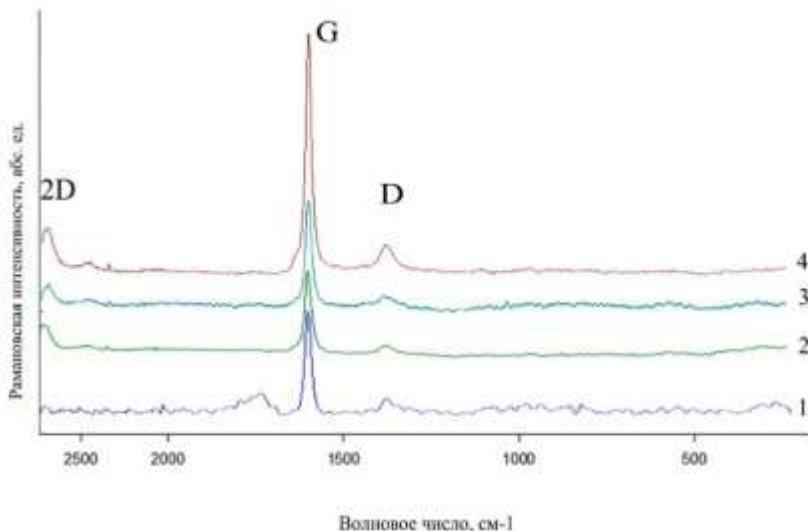


Рисунок 2 – КР - спектры графеносодержащей суспензии, обработанной ультразвуком: 1 - исходный образец, не подвергшийся центрифугированию; образцы, обработанные в центрифуге при различных скоростях вращения: 2 - 1000 об/мин; 3 - 2000 об/мин; 4 - 4000 об/мин.

Уменьшение количества слоев в частицах графена приводит к смещению положения 2D линии в область меньших значений волнового числа [1, 2].

Так авторами [1] показано, что положение 2D линии для однослойного графена, полученного механическим отщеплением от высокоориентированного пиролитического графита, составило  $2682 \text{ см}^{-1}$ , а для исходного графита оно было  $\sim 2720 \text{ см}^{-1}$ . В данной работе увеличение скорости центрифугирования приводит к смещению положения 2D линии от  $2719 \text{ см}^{-1}$  для образца без обработки в центрифуге до  $2681 \text{ см}^{-1}$  для образца, обработанного в центрифуге при максимальной скорости вращения 2000 об/мин. По-видимому, при обработке в центрифуге происходит отделение частиц со значительным числом слоев, а в суспензии остаются частицы с меньшим количеством слоев.

Для оценки степени дефектности графена используют соотношение интенсивностей линий D и G ( $I_D/I_G$ ), которое характеризует как дефекты внутри слоя, так и на периферии графеновых частиц. Как видно из табл.1 обработка ТРГ ультразвуком в течение 30 мин не привела к повышению дефектности графеновых частиц, т.к. отношение интенсивности пиков  $I_D/I_G$  практически не изменилось. После обработки в центрифуге при скорости вращения 1000 об/мин наблюдается уменьшение отношения интенсивностей  $I_D/I_G$  в 2 раза, т.к. происходит отделение частиц, содержащих большое количество дефектов. Дальнейшее повышение скорости вращения приводит к увеличению отношения интенсивностей  $I_D/I_G$ , т.е. степень дефектности графеновых частиц растет.

Отношение интенсивностей линий 2D и G применяют для определения слойности графеновых частиц. Если отношение  $2D/G > 2$ , то это указывает на монослойность графена. В случае, когда отношение  $2D/G < 1$ , по форме пика 2D можно судить о количестве слоев в полученном многослойном графене [6]. После обработки ультразвуком в суспензии формируются преимущественно частицы многослойного графена. Обработка при скорости вращения 1000 об/мин приводит к увеличению отношения  $I_{2D}/I_G$ , что говорит о росте доли графеновых частиц с меньшим количеством слоев (табл.1).

Таблица 1

Результаты анализа размера наночастиц графена и показатели отношений интенсивностей пиков КР - спектров

Образец	$I_D/I_G$	$I_{2D}/I_G$	Фактор формы	Средний размер частиц, мкм
ТРГ	0,17	0,07	-	-
Исходный (без центрифугирования)	0,16	0,21	1,2	18,67
Обработанный в центрифуге (1000 об/мин)	0,08	0,34	2,7	4,82
Обработанный в центрифуге (2000 об/мин)	0,11	0,22	3,5	5,91
Обработанный в центрифуге (4000 об/мин)	0,13	0,19	1,3	6,49

Анализ размера частиц графенсодержащей суспензии методом лазерной дифракции света (табл. 1) показал, что скорость вращения при центрифугировании оказывает влияние на форму и латеральные размеры графеновых частиц. Так образец графенсодержащей суспензии после обработки ТРГ ультразвуком содержит частицы с фактором формы 1,2, т.е. они близки к сферической форме, а также крупные не расслоившиеся частицы ТРГ со средним размером около 50 мкм (рис.3а). После обработки в центрифуге при скорости вращения 1000 об/мин фактор формы графеновых частиц составляет 2,7. Повышение скорости вращения до 2000 об/мин приводит к его росту до 3,5. По-видимому, после обработки в центрифуге в суспензии остаются частицы наподобие листов, латеральные размеры которых значительно больше чем толщина. Однако, стоит отметить, что графенсодержащая суспензия, обработанная в центрифуге при скорости вращения 4000 об/мин, имеет фактор формы близкий к фактору формы исходного образца суспензии. Это говорит о том, что частицы с большим фактором формы были удалены в процессе центрифугирования и в составе суспензии остались частицы графена близкие по форме к сферическим.

Как видно из рис.3 увеличение скорости вращения при центрифугировании не оказывает существенного влияния на характер распределения по размеру частиц, которые расположены в интервале 0,5 - 20 мкм.

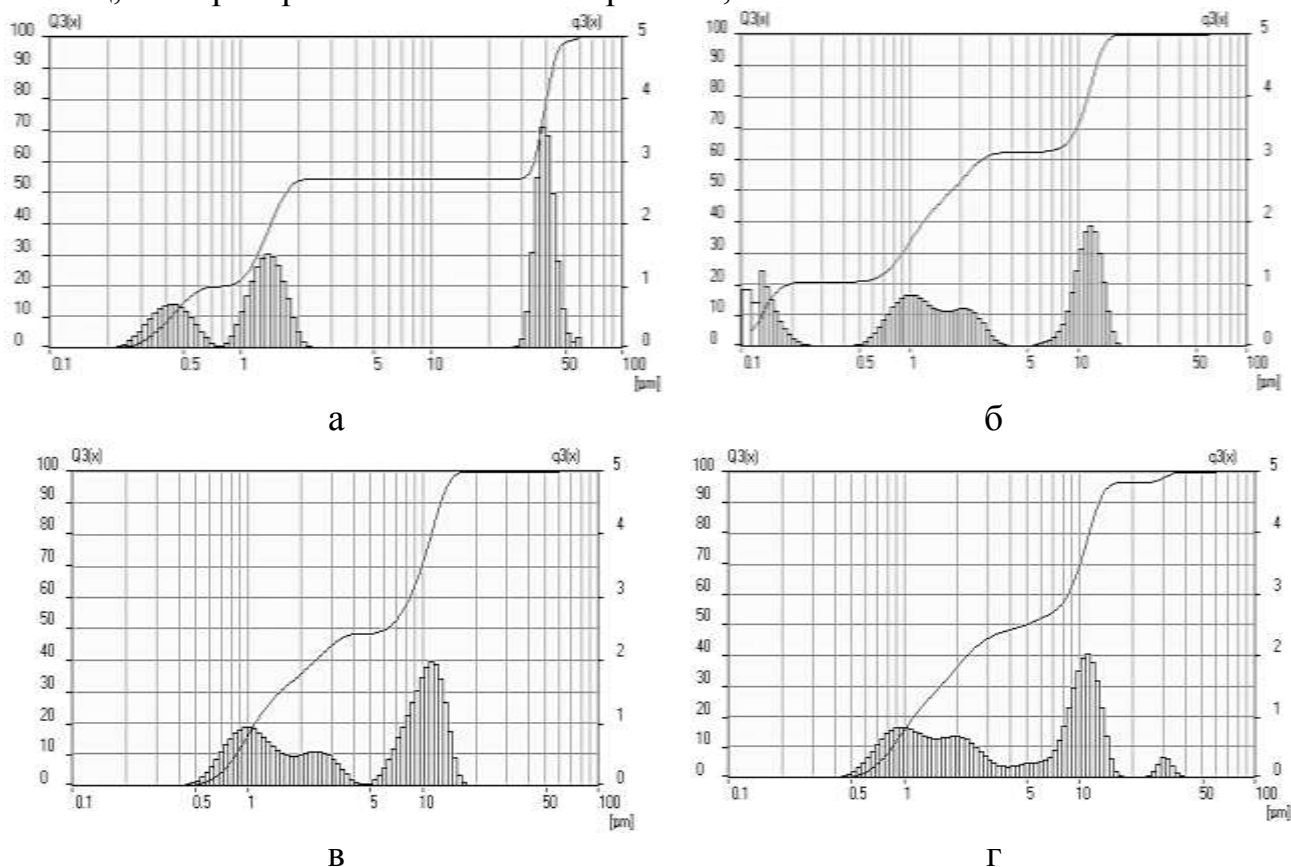


Рисунок 3 – Гистограммы распределения графеновых частиц по размерам: а - без обработки в центрифуге; б - 1000 об/мин; в - 2000 об/мин; г - 4000 об/мин

Анализ размеров и формы наночастиц графена после жидкофазной эксфолиации терморасширенного графита в растворе ПАВ методом атомно-силовой микроскопии показал, что даже после центрифугирования в графенсодержащей суспензии остаются довольно крупные частицы размером по ширине 0,5 - 1,5 мкм и высоте 0,1 - 0,2 мкм. Поверхность исследованных частиц графена характеризуется параметрами, меняющимися в достаточно широких пределах, что свидетельствует о развитой структуре поверхности слоев в мультиграфене (рис. 4-7).

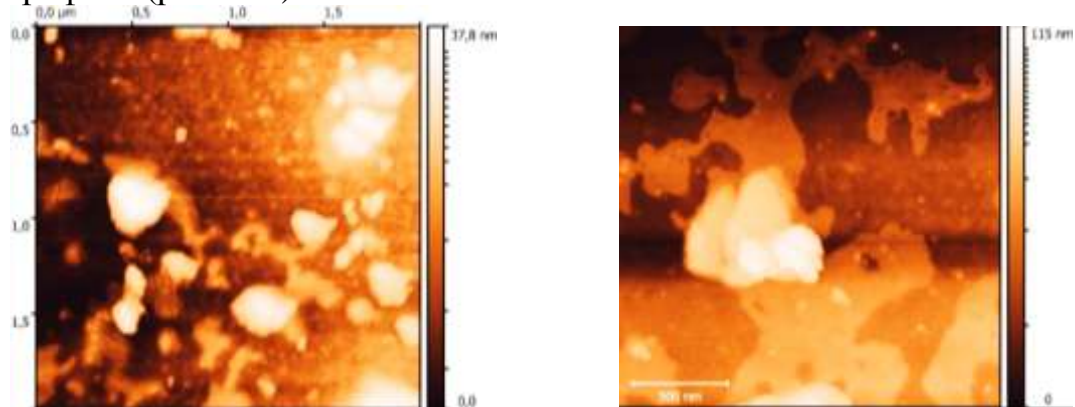
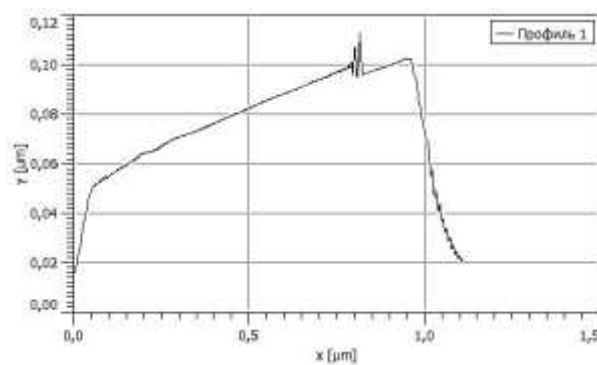
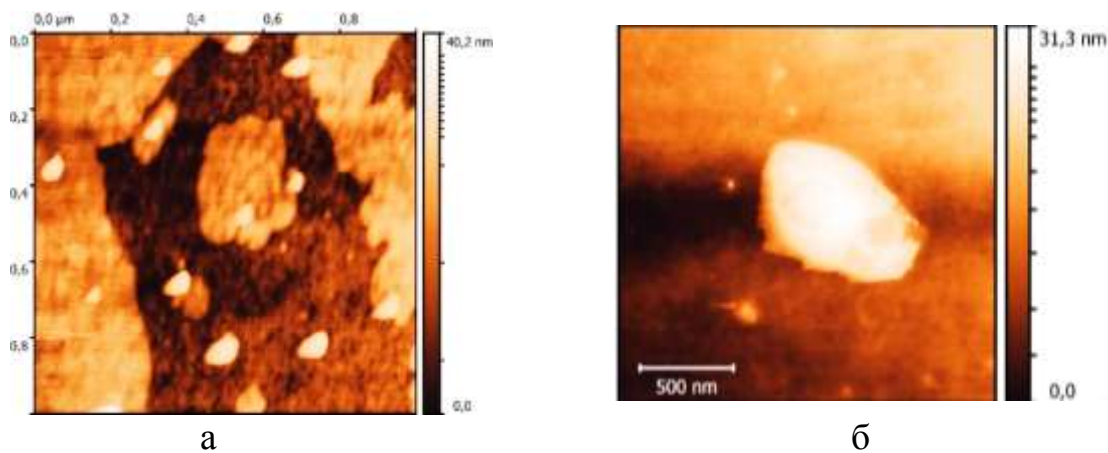


Рисунок 4 – АСМ - изображение частиц исходной графенсодержащей суспензии, не подвергавшейся центрифугированию, размер скана 2x2 мкм



в

Рисунок 5 – АСМ - изображение частиц графенсодержащей суспензии после центрифугирования со скоростью вращения 1000 об/мин (а, б), размер скана 2x2 мкм; в – график профиля поверхности нанолита графена

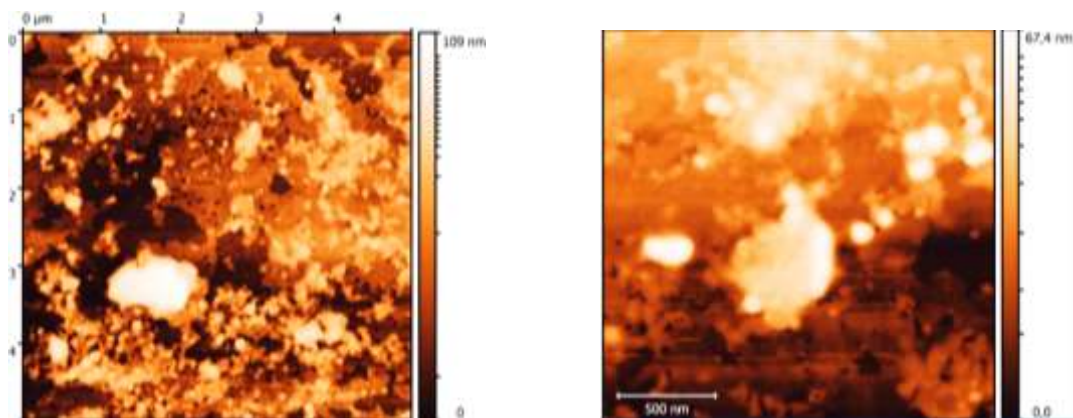
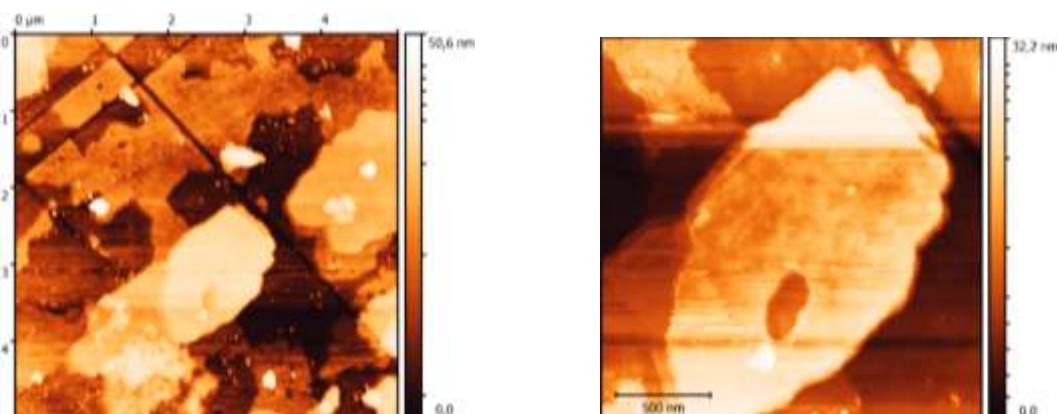
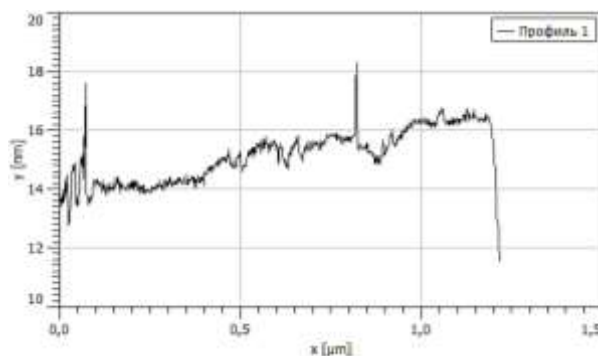


Рисунок 6 – АСМ - изображение частиц графенсодержащей суспензии после центрифугирования со скоростью вращения 2000 об/мин, размер скана 2x2 мкм



а

б



в

Рисунок 7 – АСМ - изображение частиц графенсодержащей суспензии после центрифугирования со скоростью вращения 4000 об/мин (а, б), размер скана 2x2 мкм; в – график профиля поверхности нанолита графена

### Выводы

Методом жидкофазной эксфолиации терморасширенного графита в водном растворе додецилсульфата натрия (SDS) приготовлена графенсодержащая суспензия и изучено влияние скорости центрифугирования на размер графеновых нанопластинок. Установлено, что увеличение скорости вращения оказывает существенное влияние на фактор формы графеновых частиц, который повышается с 1,2 для необработанной суспензии до 3,5 для суспензии, центрифугированной при 2000 об/мин.

Методом КР - спектроскопии изучены характеристики графен содержащего материала. Показано, что обработка графенсодержащей суспензии ультразвуком приводит к увеличению интенсивности D линии. Полученные расчеты отношений интенсивностей линий  $I_D/I_G$  и  $I_{2D}/I_G$  говорят о получении частиц многослойного графена с низким содержанием дефектов.

Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что даже после центрифугирования в графенсодержащей суспензии остаются довольно крупные частицы размером по ширине 0,5 - 1,5 мкм и высоте 0,1 - 0,2 мкм.

#### Библиографический список

1. 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.
2. 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.
3. Porwal H. Effect of lateral size of graphenenano-sheets on the mechanical properties and machinability of alumina nanocomposites / H. Porwal [et al] // Ceramics International. – 2016. - Vol. 42, № 6. – P.7533-7542.
4. Porwal H. Review of graphene–ceramic matrix Composites/ H. Porwal [et al] // Advances Applied Ceramics. – 2013. – Vol. 112, №8. – P. 443-454.
5. Булатова И. М. Графен: свойства, получение, перспективы применения в нанотехнологии и нанокompозитах // Вестник КГТУ. – 2011. – Вып. 38. – С. 45 – 48.
6. Волкова Я.Б., Резчикова Е.В., Шахнов В.А. Методы получения и результаты исследования свойств графена // Наука и инновации. – 2013. –№ 6. – С. 2–11.
7. Грайфер Е. Д. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию / Е. Д. Грайфер [и др.] // Успехи химии - 2011. -№ 8. – С. 784-804.
8. Губин С. П., Ткачев С. В. Графен и материалы на его основе. – М.: Книжный дом «Либроком», 2012. –104 с.
9. Кульметьева В.Б., Поносова А.А. Получение графенсодержащих суспензий диспергированием в водных растворах ПАВ [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2–2. Режим доступа: <http://www.science-education.ru>.
10. Разумов В. Ф. Графен – новый прорыв в области нанотехнологий // Российские нанотехнологии. – 2010.– Т. 5.– №11.– С.17– 22.
11. Ткачев С. В. Восстановленный оксид графена: получение, строение, свойства: автореф. дис. канд. хим. наук.– М., 2012. – 25 с.