

На правах рукописи



**ШАЛЯПИНА АНАСТАСИЯ ЯКОВЛЕВНА**

**НАНОЧАСТИЦЫ (2 – 10 НМ) ОКСИДОВ Zn (II), Sn (IV), Ce (IV) НА  
ПОВЕРХНОСТИ ЧЕШУЕК ГРАФЕНА: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ,  
СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2013 г.

Работа выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном  
Образовательном Учреждении Высшего Профессионального Образования  
Московском Государственном Университете тонких химических технологий  
имени М.В. Ломоносова  
Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении Науки  
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской  
академии наук (ИОНХ РАН)

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
Губин Сергей Павлович

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Ильин Евгений Григорьевич,  
заведующий лабораторией  
Координационной химии переходных  
металлов, Института общей и  
неорганической химии им. Н.С.  
Курнакова РАН

доктор физико-математических наук,  
Никитин Лев Николаевич, ведущий  
научный сотрудник лаборатории  
Физической химии полимеров  
Института элементоорганических  
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

**Ведущая организация:** Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова.  
Химический факультет

Защита состоится «20» марта 2013 г. в 11 ч. 00 мин. на заседании  
диссертационного совета Д 002.021.01 в Федеральном Государственном  
Бюджетном Учреждении Науки Институте общей и неорганической химии им.  
Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) по адресу: 119991,  
ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу:  
ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Автореферат см. на сайте  
[www.igic.ras.ru](http://www.igic.ras.ru).

Автореферат разослан: «19» февраля 2013 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета Д 002.021.01,  
кандидат химических наук



Н.Б. Генералова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Нанометровый диапазон измерений открывает новые свойства и подходы к изучению веществ и предлагает исследователям и технологам новые типы функциональных материалов, пригодных для использования в различных областях науки и техники. Повышенный интерес исследователей к нанообъектам вызван обнаружением у них необычных физических и химических свойств, что связано с проявлением так называемых «квантовых размерных эффектов». Эти эффекты вызваны тем, что с уменьшением размера и переходом от макроскопического тела к масштабам нескольких сот или нескольких тысяч атомов, плотность состояний в валентной зоне и в зоне проводимости резко изменяется, что отражается на свойствах, обусловленных поведением электронов, в первую очередь электрических, физических, спектральных и магнитных.

Разнообразные углеродные материалы давно и широко используются в различных областях и их изучению посвящено большое число исследований. В последнее время особое внимание привлекают наноструктурированные формы углерода (фуллерены, нанотрубки и т.п.), а также графен, представляющий собой двумерный единичный слой углерода, толщиной всего в один  $sp^2$ -углеродный атом. Работы по синтезу соединений графена и исследованию его уникальных физических свойств образуют одно из перспективных направлений химии и физики новых неорганических функциональных материалов.

Металлсодержащие наночастицы (НЧ) как в дисперсиях, так и окруженные различными матрицами являются одними из наиболее изучаемых классов нанообъектов. Предметом данной работы являются полупроводниковые НЧ состава  $ZnO$ ,  $SnO_2$  и  $CeO_2$ , а также графен и нанокompозиты на его основе. Эти объекты привлекают большое внимание исследователей с научной и практической точек зрения в связи с их свойствами, а также возможностью практического применения.

В связи с этим в настоящее время стало актуальным разработать метод иммобилизации НЧ оксидов  $Zn$  (II),  $Sn$  (IV) и  $Ce$  (IV) на поверхность чешуек графена. Наиболее интересно иммобилизовать НЧ оксидов металлов размером 2 – 10 нм, так как это диапазон, в котором наиболее ярко выражены квантово-размерные эффекты и проявляются уникальные свойства НЧ.

Методы синтеза сферических НЧ отработаны достаточно хорошо. Однако в такой быстро развивающейся области, как иммобилизация НЧ заданных размеров, формы и свойств на поверхности чешуек графена делаются только первые шаги.

## **Цель работы**

Разработать методы фиксации НЧ (2 – 10 нм) оксидов Zn (II), Sn (IV) и Ce (IV) на поверхности чешуек графена и исследовать состав, морфологию и строение полученных наноконпозитов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. С использованием как существующих, так и специально разработанных методик синтезировать дисперсии НЧ ZnO, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> и охарактеризовать их комплексом физико-химических методов с целью дальнейшего применения для иммобилизации на поверхности чешуек графена.

2. Разработать методику фиксации НЧ (2 – 10 нм) оксидов цинка, олова и церия на поверхности чешуек оксида графена; наработать и охарактеризовать образцы.

3. Изучить взаимодействие наноконпозитов оксид графена (ГО) – НЧ оксида металла со сверхкритическим изопропанолом (СКИ) с целью восстановления ГО до графена с сохранением на его поверхности НЧ оксидов металлов.

4. Охарактеризовать полученные образцы комплексом структурных и спектральных методов.

**Объекты исследования:** НЧ оксидов металлов Zn (II), Sn (IV) и Ce (IV), а также наноконпозиты на основе оксида графена и графена и НЧ перечисленных оксидов металлов.

## **Научная новизна:**

– получены дисперсии НЧ оксидов ZnO, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> с размерами менее 10 нм; приведена характеристика данных образцов;

– исследовано взаимодействие НЧ (2 – 10 нм) ZnO, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> с оксидом графена в изопропанолe; впервые показано, что оксид графена может выступать в качестве эффективной подложки и фиксировать на своей поверхности НЧ оксидов цинка, олова и церия;

– доказано, что спектральные характеристики (УФ – видимые спектры поглощения и спектры фотолюминесценции) НЧ ZnO в дисперсии и на поверхности оксида графена сохраняются;

– изучено взаимодействие наноконпозитов оксид графена – НЧ оксидов металлов со сверхкритическим изопропанолом; впервые установлено, что превращение оксида графена в графен под действием СКИ не приводит к существенному изменению состава, строения и некоторых свойств НЧ ZnO, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>;

– разработанный метод позволил впервые получить изолированные друг от друга НЧ оксидов металлов на поверхности чешуек восстановленного графена.

### **Практическая значимость работы**

В ходе выполнения работы были получены результаты, обладающие практической ценностью:

- впервые синтезированы нанокompозиты оксид графена – оксид металла. Показано, что НЧ не изменяют своих структурных и спектральных характеристик,
- разработан и реализован оригинальный метод получения нанокompозитных материалов на основе графена. Такие нанокompозиты могут быть использованы в таких областях применения, как электроды для светодиодов и солнечных батарей, полевые транзисторы, суперконденсаторы, сенсоры, топливные элементы и т.п.

### **На защиту выносятся:**

1. Методы получения дисперсий НЧ оксидов ZnO, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> с размерами менее 10 нм;
2. Результаты исследования состава, структуры и свойств дисперсий НЧ;
3. Новый метод иммобилизации НЧ на поверхность чешуек оксида графена;
4. Новый метод восстановления сверхкритическим изопропанолом оксида графена с сохранением НЧ оксидов металлов на поверхности образовавшегося графена;
5. Результаты исследования полученных нанокompозитов;

**Личный вклад** автора являлся основополагающим на всех этапах работы и состоял в постановке цели исследования, разработке экспериментальных методик, непосредственном проведении экспериментов, выполнении подготовки образцов для исследований различными физико-химическими методами, проведении обработки, анализа и обобщении полученных данных, подготовке материалов для публикаций. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты МИТХТ им. М.В. Ломоносова и РХТУ им. Д.И. Менделеева Соловьева А.Ю., Опрышко А.С., Михальченкова И.Г., Карноухова В.А., у которых автор являлся научным руководителем курсовых и дипломных работ.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: X, XI Международная Научная Конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (Ставрополь, 2010, 2011

гг.), Ежегодная научная конференция - конкурс, ИОНХ РАН (Москва, 2010, 2012 гг.), E-MRS Spring Meeting (Strasbourg, 2010), Международная научно-техническая конференция «Наука и образование – 2011» (Мурманск, 2011 г.), II и III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2011, 2012 гг.), IV Молодежная научно-техническая конференция «наукоемкие химические технологии – 2011», (Москва, 2011 г.), XIV Международная научно-техническая конференция "Наукоемкие химические технологии-2012" (Тула, 2012 г.), IV Всероссийская конференция по химической технологии с международным участием «ХТ'12», (Москва, 2012 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2012», (Москва, 2012 г.)

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в 4-х статьях в российских журналах (рекомендованных к опубликованию ВАК) и 14 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Работа выполнена в лаборатории химии наноматериалов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН при поддержке РФФИ (гранты 11-03-93962-ЮАР\_a и №12-03-00533-а), программы Фундаментальных исследований ОХНМ РАН № ОХ2.4 и ОХНМ РАН ОХ 2.7.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 169 наименований. Работа изложена на 133 страницах печатного текста и содержит 67 рисунков и 4 таблицы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость.

**Первая глава** посвящена анализу литературных данных, относящихся к теме работы. Уделено внимание свойствам как НЧ оксидов металлов, так и оксида графена и графена, рассмотрены основные методы их получения и свойства.

Во **второй главе** описаны методики синтеза дисперсий НЧ оксида цинка, диоксидов олова и церия, нанокompозитов оксид графена – НЧ оксидов металлов и их восстановление сверхкритическим изопропанолом до нанокompозитов графен – НЧ оксидов металлов.

Дисперсии НЧ ZnO получали щелочным гидролизом соли цинка в безводной среде. Для этого смешивали раствор  $Zn(OOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$  в изопропанолу с раствором KOH в том же растворителе при температуре 60°C и постоянном перемешивании в течение двух часов. Образовавшиеся НЧ ZnO осаждали центрифугированием и промывали 5 – 6 раз изопропиловым спиртом для удаления ацетатов и ионов калия из смеси. Полученные осадки после очистки редиспергировали в изопропанолу.

Выбор изопропанола в качестве основного растворителя оказался ключевым моментом, позволившим разработать удобную, хорошо воспроизводимую методику получения НЧ ZnO, устойчивых во времени, с узким распределением по размерам. Методика легко масштабируется, что делает НЧ ZnO пригодными для практических применений. Этот растворитель был использован в дальнейшем для получения НЧ других исследований в работе оксидов.

Синтез дисперсий НЧ SnO<sub>2</sub> осуществлялся осаждением геля  $\alpha$  – оловянной кислоты из раствора SnCl<sub>4</sub> (в изопропанолу) раствором аммиака в условиях непрерывного перемешивания при комнатной температуре. Осадок отделяли центрифугированием, тщательно отмывали от хлорид-ионов деионизированной водой до исчезновения реакции с AgNO<sub>3</sub> и высушивали при 80°C в течение 5 часов.

Для получения нанодисперсного диоксида церия применяли метод синтеза, основанный на осаждении CeO<sub>2-x</sub> из спиртовых растворов Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> при добавлении к ним водного раствора аммиака. Сформировавшиеся осадки центрифугировали, промывали 6 – 8 раз изопропиловым спиртом и дистиллированной водой, и сушили при 60°C в течение 8 часов.

Изопропанол оказался универсальным реагентом. Обычно при получении НЧ указанных выше размеров используют специальные лиганды, роль которых сводится к блокировке роста НЧ из первичных зародышей новой фазы и последующей стабилизации образовавшихся НЧ. Мы установили, что изопропанол выполняет все три перечисленные выше функции и его применение не требует введение в систему дополнительных лигандов.

Получение дисперсий нанокompозитов ГО-ZnO, ГО-SnO<sub>2</sub>, ГО-CeO<sub>2</sub>, где подложкой для оксидов металлов выступает оксид графена (ГО), проводили в несколько стадий. Первоначально готовили дисперсию оксида графена, полученного по модифицированному методу Хамерса<sup>1</sup>, в изопропанолу. Затем

---

<sup>1</sup> Tian L., Wang X., Cao L., Mezzani M. J., Kong C.Y., Lu F., Sun Y. Preparation of Bulk 13C-Enriched GrapheneMaterials. // Journal of nanomaterials. Special issue on Graphene. 2010. article ID 742167. 5 p.

проводили иммобилизацию НЧ ZnO, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> на поверхность оксида графена. Оказалось, что поверхность чешуек оксида графена, содержащая большое число кислородсодержащих функциональных групп, служит активным центром кристаллизации новой фазы и в последующем стабилизирует образовавшиеся НЧ оксидов на своей поверхности. Следующий этап работы – восстановление подложки – оксида графена до графена с сохранением расположенных на ней НЧ оксидов металлов. Для этого изучали взаимодействие полученных нанокompозитов со сверхкритическим изопропанолом. При постановке данного исследования в качестве объектов исследования выбраны НЧ таких оксидов, которые, как было показано ранее в лаборатории химии наноматериалов ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, не восстанавливаются сверхкритическим изопропанолом, что должно было обеспечить сохранение состава и структуры НЧ в жестких условиях СК – обработки. Для восстановления оксида графена до графена в нанокompозитах, полученные порошки (0,1 гр.), ретиспергировали в изопропанол при помощи ультразвуковой обработки, затем помещали в автоклавы в кварцевые контейнеры и выдерживали при температуре около 300<sup>0</sup>С в течение 18 часов.

Переход в сверхкритическое состояние осуществлялся с помощью повышения температуры реактора и, одновременно, внутреннего давления в автоклаве. После охлаждения автоклавов до комнатной температуры, полученные осадки черного цвета промывали изопропанолом и водой, центрифугировали при 6000 об/мин. 10 минут, высушивали при комнатной температуре.

В заключительном разделе главы описаны методы характеристики полученных НЧ, а также нанокompозитов ГО-ZnO, ГО-SnO<sub>2</sub>, ГО-CeO<sub>2</sub> и нанокompозитов Гр-ZnO, Гр-SnO<sub>2</sub>, Гр-CeO<sub>2</sub>.

**Основные физико-химические методы исследования образцов:** рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра ДРОН-7 (Cu<sub>Kα</sub> – излучение); просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и электронная дифракция (ЭД) выполнены на электронном микроскопе JEOL JEM-2100, при ускоряющем напряжении 100 кВ и 150 кВ, соответственно; энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) реализована на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000FX, оборудованном аналитической системой рентгенодисперсионного анализа AN10000/95S (Link Analytical, Великобритания), при 150 кВ с одновременным элементным анализом; элементный анализ проводили методом С,Н,О-анализа на анализаторе EA1108 (Carlo Ebra Instruments, Италия); ИК – спектры поглощения образцов



регистрировали на спектрометре Specord M82, (VEB Carl Zeiss. Jena, Германия) в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup> с шагом сканирования 4 см<sup>-1</sup>; спектры оптического поглощения в УФ–видимой области были зарегистрированы при помощи двухлучевого спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 900, съемку проводили в кварцевых кюветах в диапазоне длин волн 200 – 1100 нм.; измерение спектров фотолюминесценции осуществлялась с помощью спектрометра Ocean Optics S2000 (США) с областью регистрации 200 – 1100 нм и разрешением ≈ 1 нм.

В третьей главе представлены результаты, полученные в работе, и проведено их детальное обсуждение с учетом литературных данных. Комплексная характеристика образцов включала в себя сравнительный анализ размеров НЧ, их формы, состава и свойств в исходной дисперсии НЧ ZnO, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> и в нанокompозитах ГО – ZnO (SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>) и Гр – ZnO (SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>).

**Исследование образцов НЧ ZnO.** Исследование образца дисперсии НЧ ZnO методами ПЭМ показало что, образец состоит из изотропных НЧ (рис. 1 а).

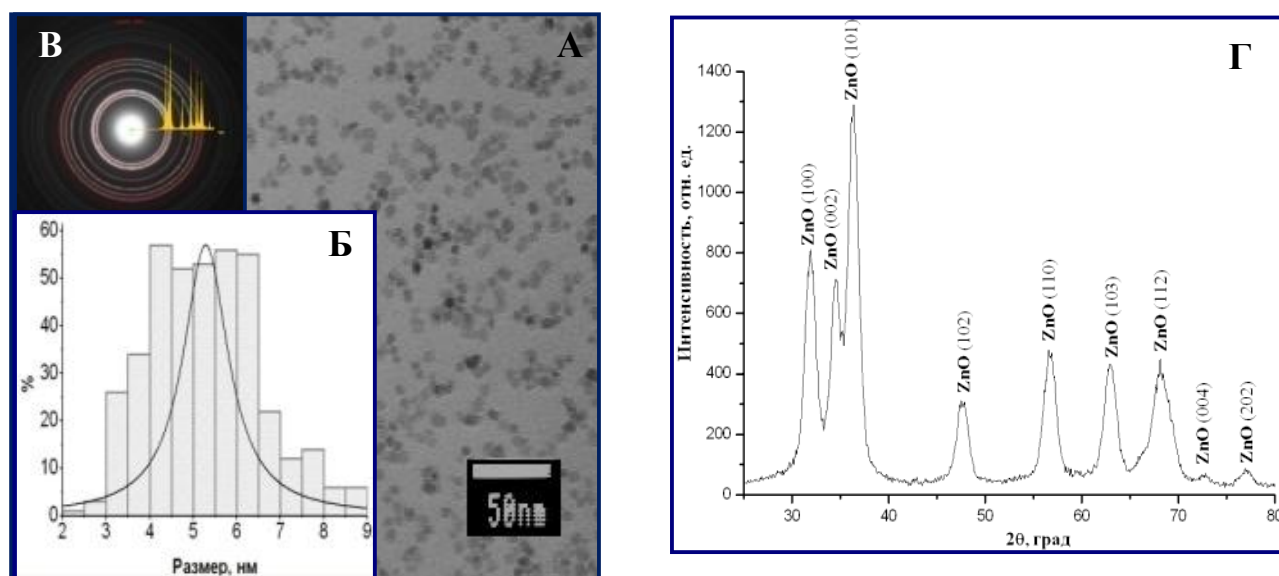


Рис. 1. ПЭМ – изображение образца дисперсии НЧ ZnO в изопропанолe (а); гистограмма распределения НЧ по размеру (б), электронограмма дисперсии НЧ ZnO в изопропанолe (в), дифрактограмма НЧ ZnO, выделенных из растворителя (г)

Форма частиц однородна, близка к сферической. Анализ гистограммы распределения НЧ по размерам (рис.1 б) позволил установить, что средний размер частиц ZnO составляет  $5,5 \pm 1,5$  нм, распределение в целом является достаточно узким.

Результаты рентгенофазового анализа показали (рис. 1 г), что НЧ, выделенные из дисперсии в изопропанолe соответствуют фазе ZnO с гексагональной структурой кристаллической решетки (ZnO вюрцит ICDD 36-1451), средний размер которых составил 5 нм.

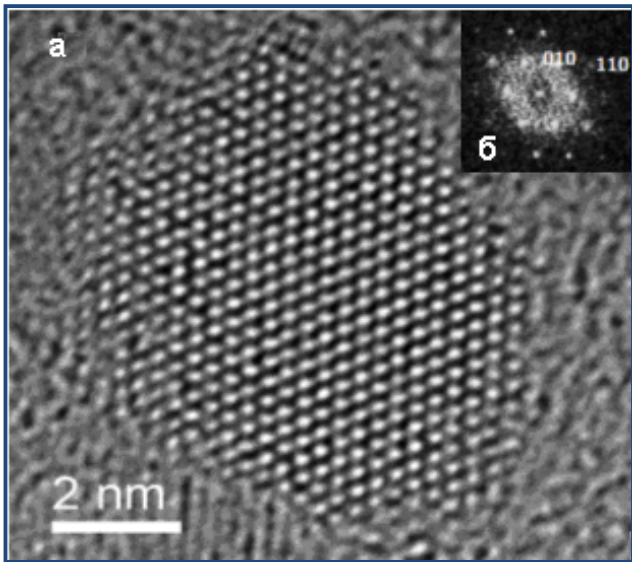


Рис. 2. Изображение ПЭМ ВР отдельной НЧ ZnO (а), Фурье – спектр изображения (б)

измерения для образцов дисперсии НЧ ZnO в изопропаноле.

На рис. 3 представлен спектр поглощения дисперсии НЧ ZnO в изопропаноле. Полученная дисперсия НЧ ZnO, является прозрачной в видимой области спектра и характеризуется высокой интенсивностью

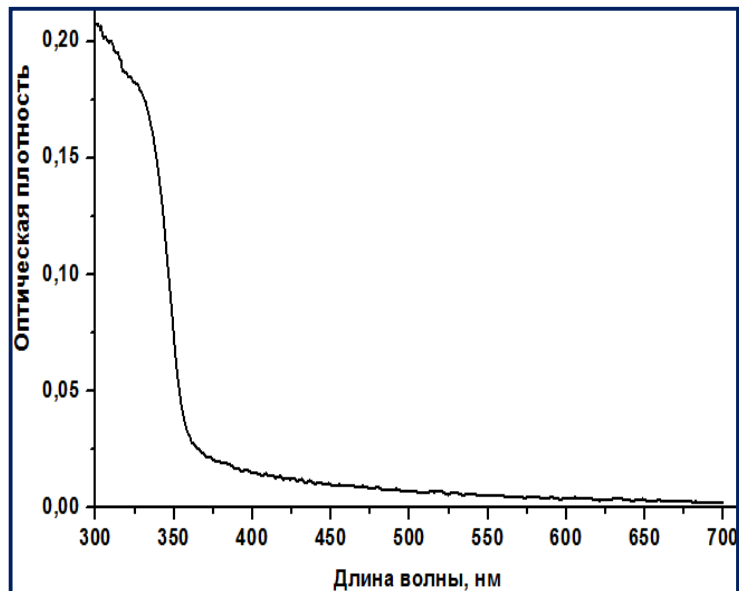


Рис. 3. УФ - видимый спектр поглощения дисперсии НЧ ZnO в изопропаноле

поглощения света в УФ-диапазоне. На спектре наблюдается полоса поглощения НЧ ZnO в области 355 нм.

Известно, что НЧ ZnO имеют два характерных пика люминесценции: первый - в области ближнего ультрафиолета и второй - в видимой области спектра. Пик в УФ области обусловлен излучательной рекомбинацией электронов зоны проводимости и дырок валентной зоны (экситонная эмиссия). Люминесценция в видимой области спектра вызвана рекомбинацией фотоиндуцированных электронов и дырок через ловушки – глубоко лежащие в запрещенной зоне уровни, определенные дефектами кристаллической решетки на поверхности частиц.

По изображению просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) (рис. 2) можно предположить, что НЧ имеют эллипсоидную форму, без наличия огранки. Кристаллическая структура в средней части частицы, не содержит дефектов решетки и соответствует фазе вюрцита.

Для определения оптических свойств НЧ оксида цинка, были выполнены абсорбционные и люминесцентные спектральные

Для НЧ ZnO механизм неэкситонной рекомбинации является характерным ввиду большого количества поверхностных дефектов, обусловленных вакансиями кислорода на поверхности НЧ ZnO.

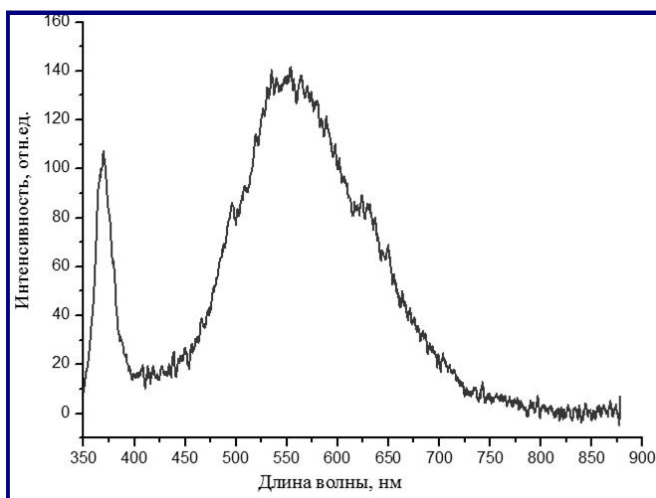


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции НЧ ZnO

На рис. 4 приведены спектры люминесценции образцов. Как видно из полученных данных, присутствуют оба пика: в области ближнего ультрафиолета (375 нм) и видимой области спектра (560 нм).

### Исследование образцов НЧ SnO<sub>2</sub>.

Из электронно-микроскопического изображения образца дисперсии НЧ SnO<sub>2</sub> (рис. 5 а), видно, что НЧ имеют форму, близкую к сферической, имеют узкое распределение по размерам ( $1,8 \pm 0,4$  нм, рис. 5 б).

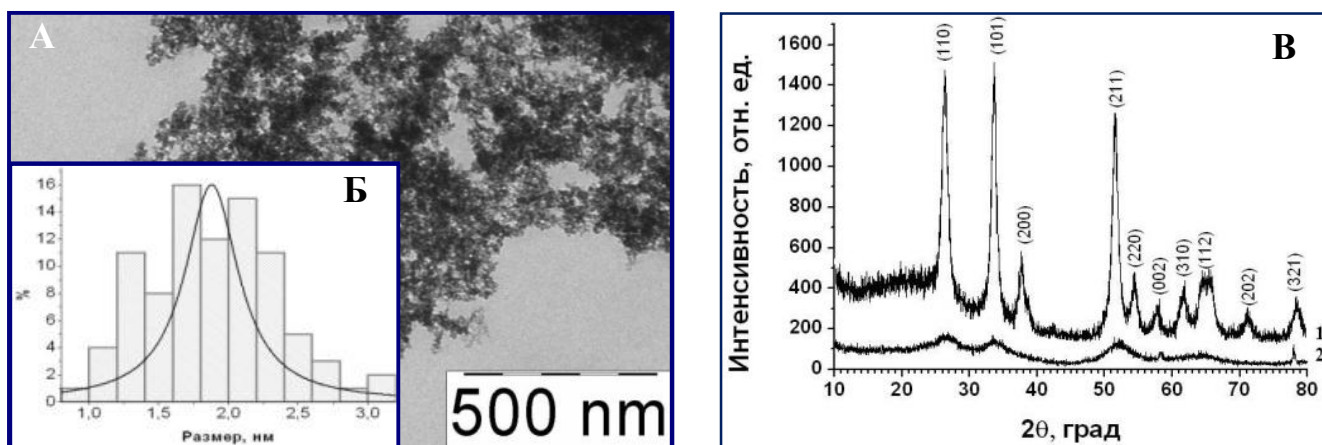


Рис. 5. а) ПЭМ – изображение образца дисперсии НЧ SnO<sub>2</sub> в изопропанол, б) гистограмма распределения НЧ по размеру, в) дифрактограмма НЧ SnO<sub>2</sub>, выделенных из растворителя и высушенных при комнатной температуре (2) и при 400 °C (1)

Анализ рентгенограммы показал (рис. 5 в), что НЧ, выделенные из дисперсии в изопропанол соответствуют фазе SnO<sub>2</sub> с тетрагональной структурой кристаллической решетки (SnO<sub>2</sub> рутил ICDD 77-0450). Средний размер НЧ SnO<sub>2</sub>, выделенных из дисперсии и прокаленных при 400 °C рассчитанный по формуле Шеррера, составил 8,7 нм.

**Исследование образцов НЧ CeO<sub>2</sub>** методами ПЭМ показало что, образец

состоит из однородных сферических НЧ (рис. 6 а) со средним размером  $3,8 \pm 1,3$  нм (рис. 6 в).

Анализ электронограммы, полученной ПЭМ (рис. 6 б), показали, что НЧ имеют кристаллическую природу, имеющиеся кольцевидные рефлексы на электронограмме свидетельствуют об однофазности образца и соответствуют фазе  $\text{CeO}_2$  со структурой флюорита (ICDD № 75-0076), что хорошо согласуется с полученными данными РФА (рис. 6 г).

Для определения оптических свойств НЧ  $\text{CeO}_2$ , были выполнены абсорбционные спектральные измерения для образцов дисперсии НЧ в изопропанол.

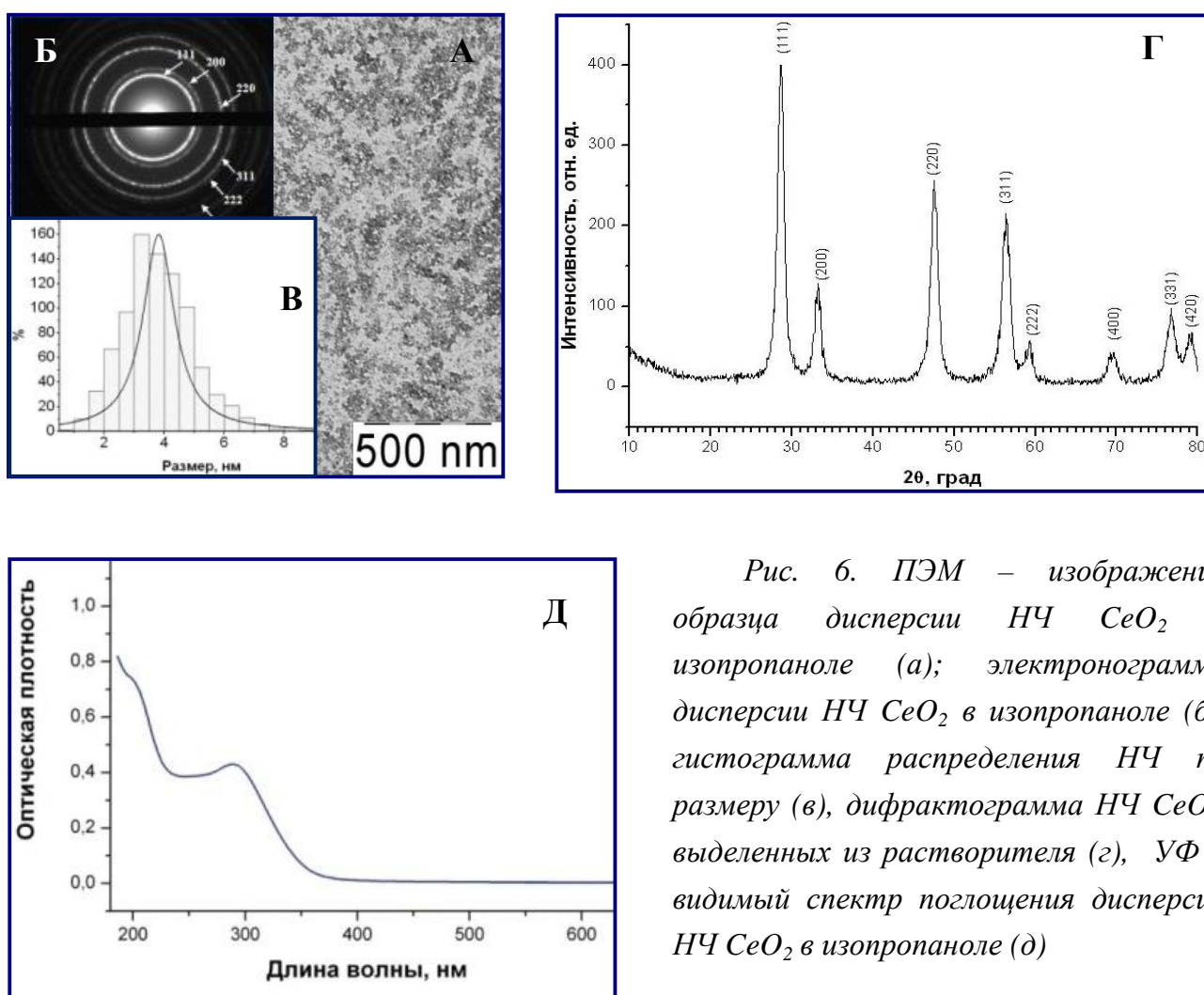


Рис. 6. ПЭМ – изображение образца дисперсии НЧ  $\text{CeO}_2$  в изопропаноле (а); электронограмма дисперсии НЧ  $\text{CeO}_2$  в изопропаноле (б), гистограмма распределения НЧ по размеру (в), дифрактограмма НЧ  $\text{CeO}_2$ , выделенных из растворителя (г), УФ – видимый спектр поглощения дисперсии НЧ  $\text{CeO}_2$  в изопропанол (д)

Полученная дисперсия НЧ  $\text{CeO}_2$ , является прозрачной в видимой области спектра и характеризуется высокой интенсивностью поглощения света в УФ – диапазоне. На спектре наблюдается полоса поглощения в области 290 – 300 нм, характерная для НЧ  $\text{CeO}_2$  (рис. 6 д).

**Исследование образцов оксида графена.** Методом РФА показано, что в структуре оксида графена присутствуют пики, близкие по положению к пикам фазы графита и оксида графена, положение рефлексов согласуется с литературными данными<sup>2,3</sup>; в свою очередь, уширение пиков обуславливается уменьшением размера частиц, а снижение интенсивности рефлексов – разупорядочением образцов (рис. 7).

С,Н,N – анализ показал, что массовое содержание элементов в составе оксида графена, полученного по приведенной методике, соответствует (%): С ( $58,0 \pm 1,0$ ), Н ( $1,5 \pm 0,5$ ), О ( $39,0 \pm 1,0$ ).

Массовое содержание элементов в составе восстановленного оксида графена, полученного при восстановлении СКИ, соответствует (%): С ( $91,0 \pm 1,0$ ), Н ( $1,5 \pm 0,5$ ), О ( $6,0 \pm 1,0$ ).



Рис. 7. Рентгенограмма оксида графена

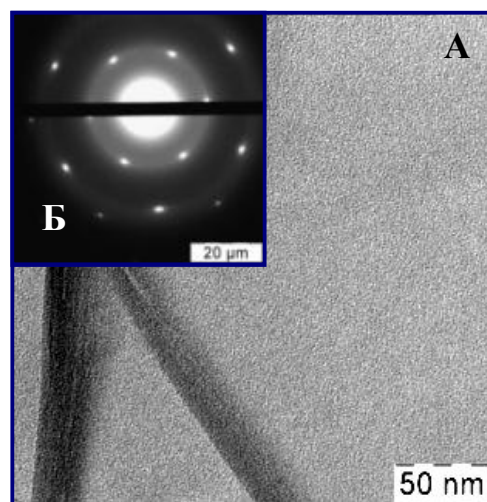


Рис. 8. а) ПЭМ – изображение образца дисперсии оксида графена, б) Электронограмма дисперсии оксида графена

Как видно из изображения (рис. 8 а) полученный образец оксида графена имеет однородную структуру, и количество слоев не превышает 6, что согласуется с литературными данными<sup>2-4</sup>. Измерение межплоскостных расстояний соответствующих точечным дифракционным пятнам (рис. 8 б) показало их

<sup>2</sup> Gengler R.Y.N., Veligura A., Enotiadis A., Diamanti E.K., Gournis D., Józsa C., van Wees B.J., Rudolf P. Large-Yield Preparation of High-Electronic-Quality Graphene by a Langmuir-Schaefer Approach. // Small. 2010, V. 6 (1), P. 35 – 39.

<sup>3</sup> Ju H.M., Choi S.H., Huh S.H. X-ray Diffraction Patterns of Thermally-reduced Graphenes. // J. Korean Physical Society, 2010, V. 57 (6), P. 1649 – 1652.

<sup>4</sup> Pham T., Kim J., Kim J., Jeong Y. One-step reduction of graphene oxide with l-glutathione. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2011, V. 384, P. 543 – 548.

соответствие с оксидом графена<sup>2-4</sup> при ориентации чешуек оксида графена вдоль направления (002) вдоль электронного пучка.

На рис. 9 приведен Раман - спектр графита, оксида графена и графена. Анализ данных КР - спектроскопии показал, что в спектрах графита, оксида графена и графена присутствуют два пика: G – линия, графитоподобная зона, характеризующая колебания системы  $sp^2$  углеродных связей ( $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ ), и 2D – линия, дефектная зона ( $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$ ), являющаяся обертоном D – линии ( $\sim 1330 \text{ см}^{-1}$ ). Появление D – линии для образцов оксида графена и графена свидетельствует

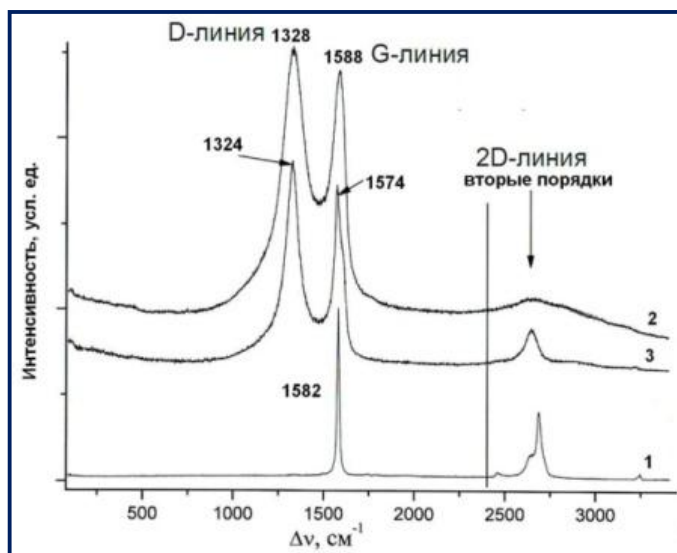


Рис. 9. Раман – спектр: 1 – графита, 2 – оксида графена, 3 – графена

об образовании дефектной структуры по отношению к графиту, а появление «округлого» пика ( $2700 \text{ см}^{-1}$ ) – об уменьшении числа слоев в структуре графена<sup>5</sup>.

**Иммобилизация НЧ оксидов металлов на поверхности чешуек оксида графена.** В задачу данного исследования входило создание метода получения нанокompозита графен – НЧ оксидов металлов. Графен гидрофобен; известные данные по структуре графена

говорят о том, что на его поверхности нет функциональных групп, которые могли бы выполнять роль «кристаллических зародышей» при возникновении новой фазы при обычных методах получения НЧ в дисперсиях в растворителях. Для преодоления возникших препятствий, были предприняты следующие действия.

На первой стадии (рис. 10 а) оксид графена диспергировали при помощи ультразвуковой обработки в растворителе, и затем добавляли прекурсор соли металла; предполагая, что ионы металла координируют с кислородсодержащими функциональным группами на поверхности оксида графена<sup>5</sup>. После чего, на второй стадии (рис. 10 б) в систему вводили реагент для получения НЧ определенного состава. Рост НЧ происходил вокруг функциональных групп. На завершающей, 3 стадии, производили восстановление оксида графена до графена сверхкритическим изопропанолом (рис. 10 в).

<sup>5</sup> Ткачев С.В. Восстановленный оксид графена: получение, строение, свойства. // Диссертация на соискание степени кандидата химических наук, ИОНХ РАН, Москва, 2012 г., 132 с.

Хотя взаимодействие ионов металлов с оксидом графена пока подробно не изучено, по аналогии с ароматическими полифенолами и другими аналогичными кислородсодержащими соединениями, можно полагать, что ионы первично координируют с функциональными группами на поверхности оксида графена и служат центрами кристаллизации новой фазы. Что позволяет получать НЧ оксидов Zn (II), Sn (IV), Ce (IV) на поверхности оксида графена.

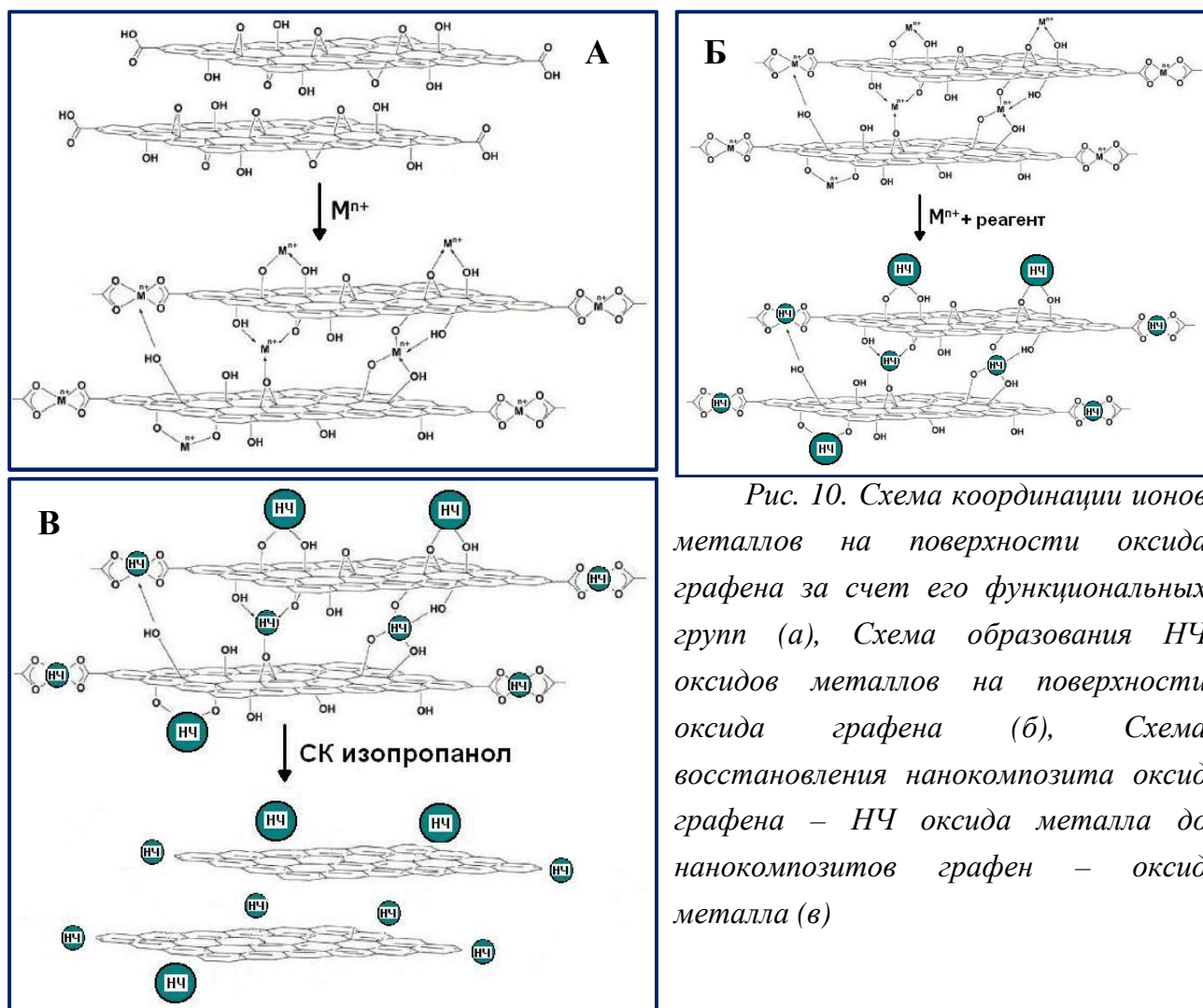


Рис. 10. Схема координации ионов металлов на поверхности оксида графена за счет его функциональных групп (а), Схема образования НЧ оксидов металлов на поверхности оксида графена (б), Схема восстановления нанокompозита оксид графена – НЧ оксида металла до нанокompозитов графен – оксид металла (в)

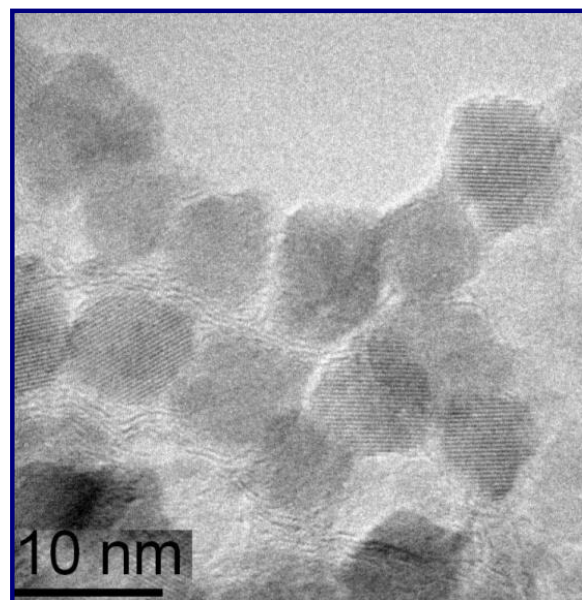
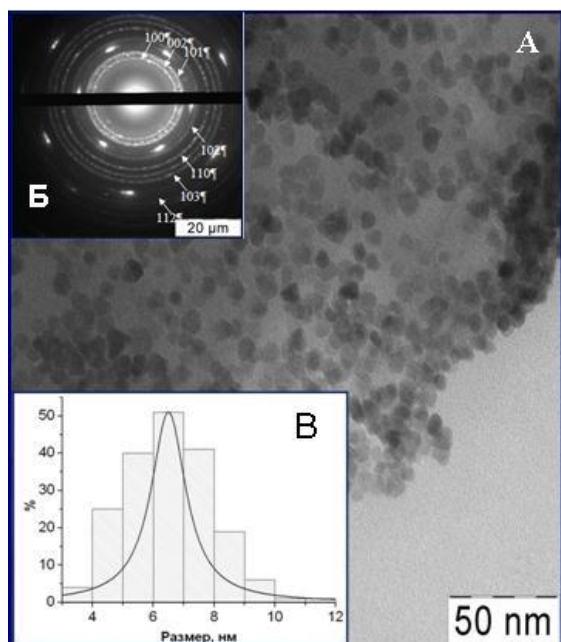
**Иммобилизация НЧ ZnO на поверхности ГО.** К полученной по модифицированной методике Хамерса дисперсии оксида графена добавляли прекурсоры солей ( $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ce^{3+}$ ) и реагенты, действуя по тем же методикам, что и при получении отдельных дисперсий данных НЧ оксидов металлов. После охлаждения смесей до комнатной температуры, полученные осадки центрифугировали при 6000 об/мин. 10 минут, промывали 10 – 12 раз изопропиловым спиртом и водой, высушивали при комнатной температуре, при температуре  $80^{\circ}C$  3 часа, при температуре  $80^{\circ}C$  5 часов, соответственно.

Состав и строение нанокompозитов оксид графена – оксид металла ( $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CeO_2$ ) исследовали комплексом методов.

**Исследование нанокompозитов ГО-ZnO.** Электронно-микроскопическое изображение образца нанокompозита ГО-ZnO представлено на рис.11 а. Из изображении видно, что НЧ имеют форму, близкую к сферической. Гистограмма распределения НЧ ZnO по размерам показана на рис. 11 в, размер подавляющего числа НЧ находится в интервале  $5 \div 9$  нм и их средний размер  $\sim 6,5 \pm 2,5$  нм.

Сопоставление набора межплоскостных расстояний, определенных по дифракционным кольцам из рис. 11 б показало их соответствие табличным значениям для оксида цинка (ICDD # 36-1451). Измерение межплоскостных расстояний соответствующих точечным дифракционным пятнам на рис 11 б показало их соответствие  $\text{ГО}^{2-4}$  при ориентации зерен ГО направлением 002 вдоль электронного пучка.

Для выяснения влияния оксида графена на оптические свойства НЧ оксида цинка, были выполнены абсорбционные и люминесцентные спектральные измерения полученных образцов.



*Рис. 11. Характеризация НЧ ZnO в нанокompозите ГО-ZnO: а) Микрофотография ПЭМ ВР нанокompозита ГО-ZnO; б) электроннограмма полученного образца; в) гистограмма распределения НЧ ZnO по размерам*

*Рис. 12. Микрофотографии*

На рис. 13 представлен спектр поглощения дисперсии НЧ ZnO на поверхности оксида графена в изопропанолe. Полученная дисперсия нанокompозита ГО-ZnO является прозрачной в видимой области спектра и характеризуется высокой



интенсивностью поглощения света в УФ–диапазоне. На спектре наблюдается полоса поглощения НЧ ZnO в области 355 нм.

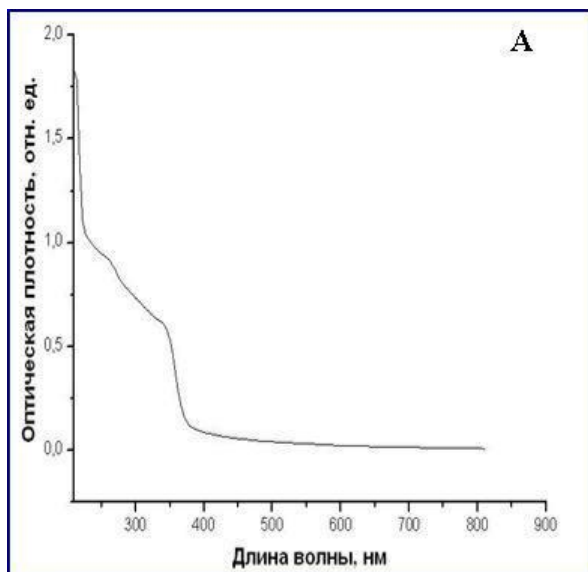


Рис. 13. УФ – видимый спектр поглощения дисперсии нанокompозита GO-ZnO в изопропаноле

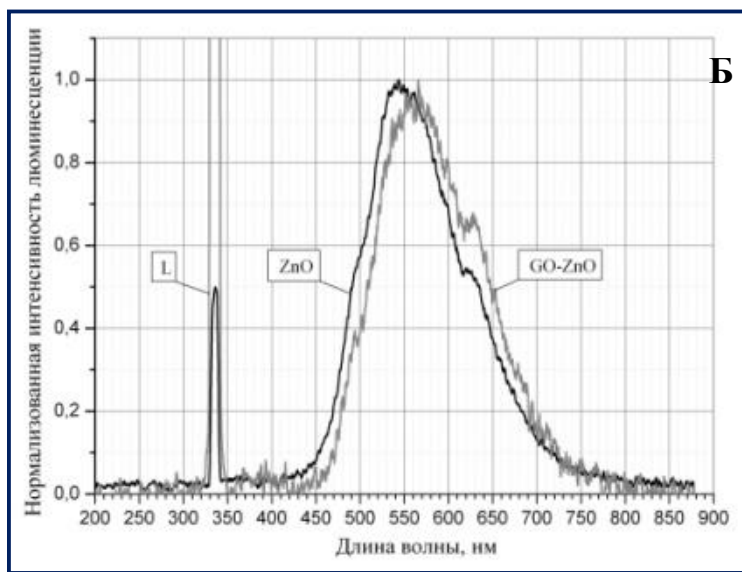


Рис. 14. Спектры люминесценции НЧ ZnO и GO-ZnO. Пик L обусловлен рассеянной компонентой лазерного излучения

Как видно из рисунка 14, спектры люминесценции в значительной мере повторяют друг друга. В отношении положения максимума (560 нм) и ширине пика по полувысоте спектры практически идентичны.

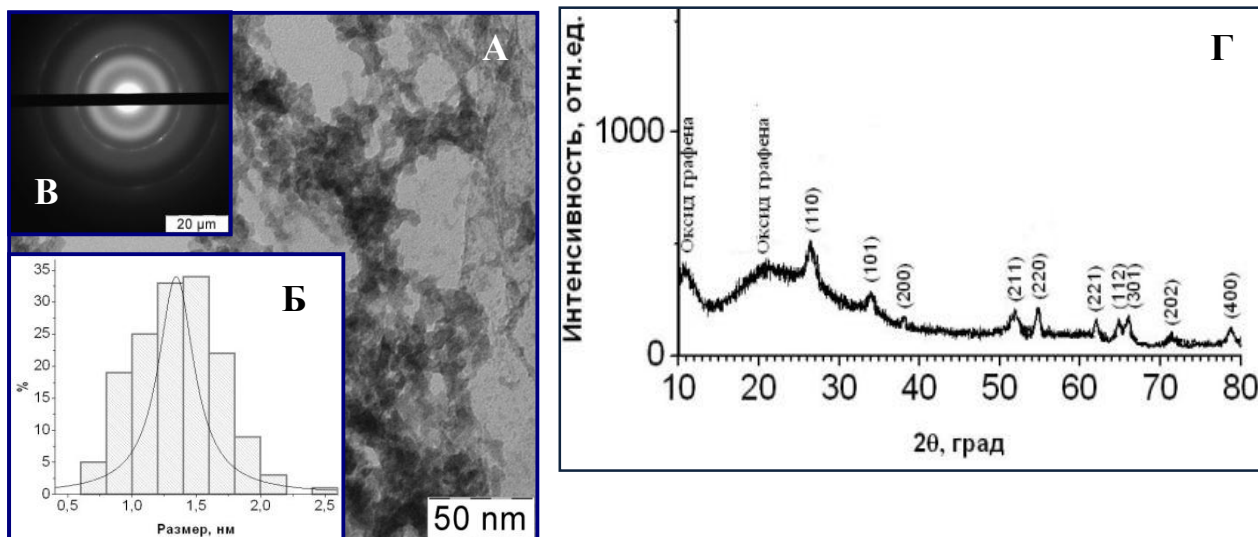


Рис. 15. а) Микрофотография ПЭМ нанокompозита GO-SnO<sub>2</sub>, б) гистограмма распределения НЧ SnO<sub>2</sub> по размерам в) электроннограмма нанокompозита; г) рентгенограмма нанокompозита

Отсутствие изменений в спектрах при иммобилизации НЧ на поверхность чешуек оксида графена указывает на то, что оксид графена не оказывают

заметного влияния на экситонный механизм рекомбинации, а также на состояния поверхностных вакансий кислорода НЧ ZnO.

**Исследование нанокompозита ГО-SnO<sub>2</sub>.** Электронно-микроскопическое изображение образца дисперсии нанокompозита ГО-SnO<sub>2</sub> представленное на рис. 15 а показывает, что НЧ имеют форму, близкую к сферической, узкое распределение по размерам ( $1,4 \pm 0,4$  нм (рис. 15 б)), а также находятся на поверхности оксида графена.

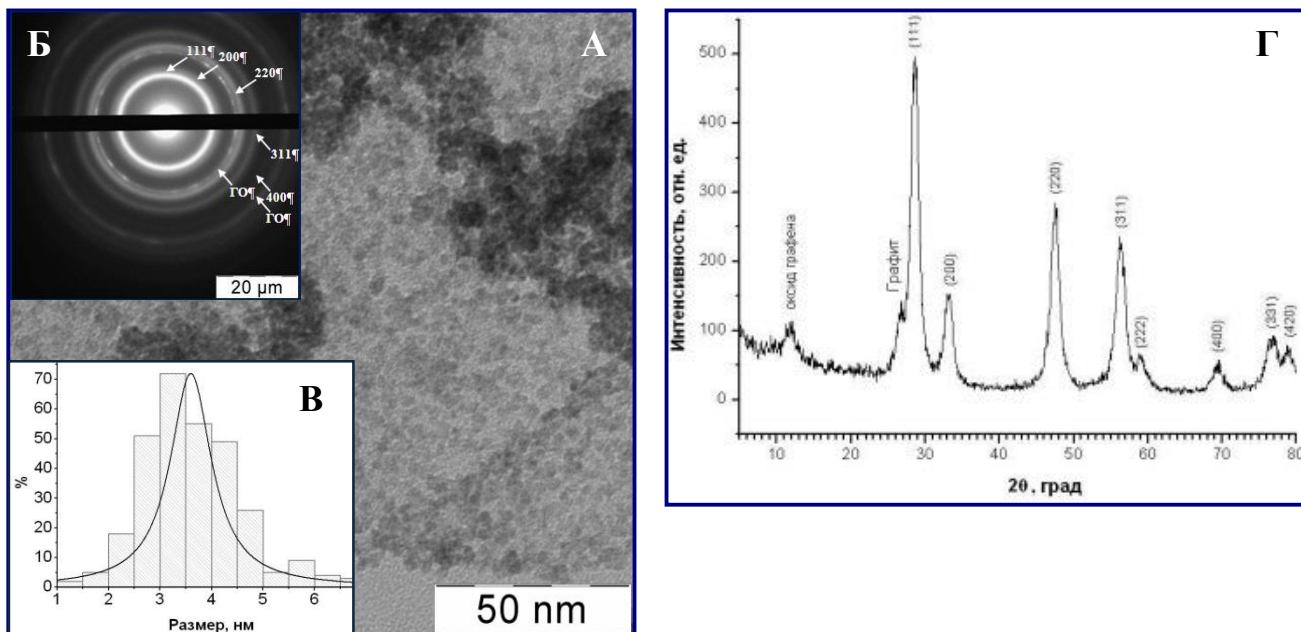
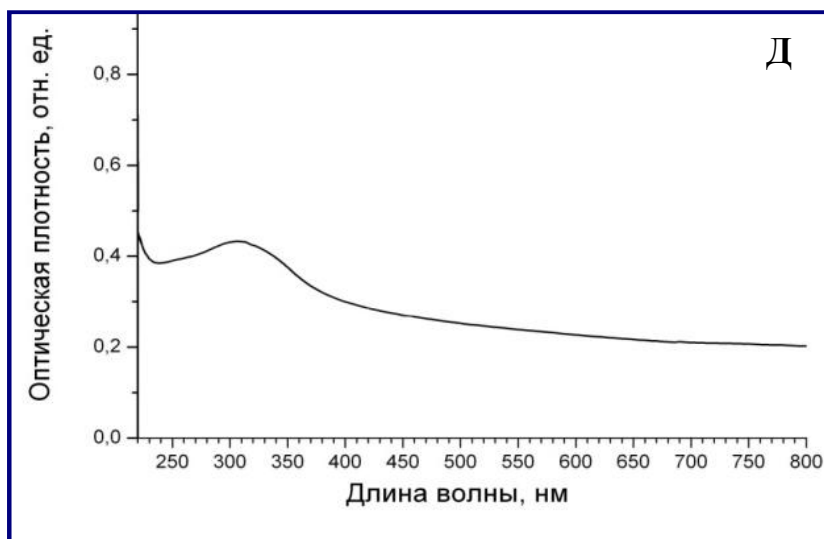


Рис. 16. Характеризация нанокompозита ГО-SnO<sub>2</sub>: а) Микрофотография ПЭМ; б) электроннограмма полученного образца; в) гистограмма распределения НЧ SnO<sub>2</sub> по размерам; г) рентгенограмма нанокompозита; д) УФ-видимый спектр поглощения дисперсии нанокompозита ГО-SnO<sub>2</sub> в изопропанолe



Анализ рентгенограммы (рис. 16 г) показал, что нанокompозит, выделенный из дисперсии в изопропанолe, соответствует фазам SnO<sub>2</sub> с тетрагональной структурой кристаллической решетки (SnO<sub>2</sub> рутил ICDD 77-0450) и оксида графена<sup>2-4</sup>.

**Исследование нанокompозита ГО-CeO<sub>2</sub>.** методом ПЭМ показало что, образец состоит из однородных НЧ размером  $3,6 \pm 1$  нм (рис. 16 а, в), находящихся на поверхности оксида графена.

Анализ электронограммы (рис. 16 б), показал, что НЧ диоксида церия имеют кристаллическую природу, имеющиеся кольцевидные рефлексы на электронограмме соответствуют фазе CeO<sub>2</sub> со структурой флюорита (ICDD № 75-0076), точечные рефлексы соответствуют фазе оксида графена<sup>2-4</sup>, что хорошо согласуется с данными РФА (рис. 16 г).

На рис. 16 д представлены спектры поглощения дисперсии нанокompозита диоксида церия на поверхности оксида графена в изопропанол. Полученная дисперсия является прозрачной в видимой области спектра и содержит полосу поглощения света в УФ – диапазоне в области 300 нм.

**Исследование взаимодействия нанокompозитов оксид графена – НЧ оксидов Zn (II), Sn (IV), Ce (IV) со сверхкритическим изопропанолом.** Как было описано ранее, на заключительной 3 стадии для получения нанокompозитов графен – НЧ оксидов металлов проводилось восстановление нанокompозитов оксид графена – НЧ оксидов металлов сверхкритическим изопропанолом.

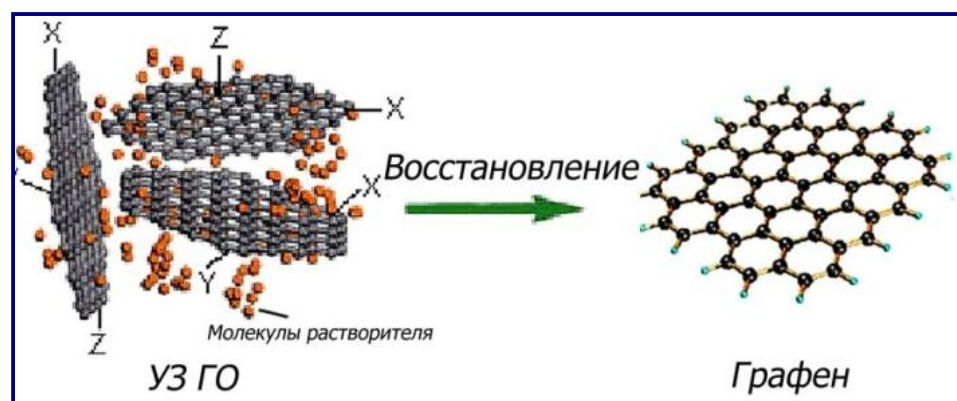


Рис. 17. Схематическое изображение восстановления оксида графена до графена

Ранее в лаборатории «Химии наноматериалов» ИОНХ РАН было показано, что НЧ, в том числе ZnO, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> находясь внутри полимерной

матрицы и будучи изолированными друг от друга, не изменяют своих размеров и состава при обработке сверхкритическим изопропанолом в тех же условиях<sup>6</sup>.

Исходя из этого была проведена серия экспериментов по восстановлению композитов оксид графена – наночастицы оксидов металлов сверхкритическим изопропанолом. Показано, что, во-первых, оксид графена восстанавливается до графена, во-вторых, наночастицы сохраняются на поверхности чешуек при восстановлении. При этом они, по-видимому, получают определенную степень

<sup>6</sup> Губин С.П., Буслаева Е.Ю. Сверхкритический изопропанол как восстановитель неорганических оксидов. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2009, т. 4 (4), С. 73 – 96.

свободы миграции по поверхности подложки, что приводит к некоторому укрупнению наночастиц.

**Исследование нанокompозита Гр – ZnO** методом ПЭМ (рис. 18 а) показало, что иммобилизованные на поверхность графена НЧ имеют форму, близкую к сферической, укрупнились в размере (средний размер составил  $\sim 20 \pm 7$  нм, рис 18 б).

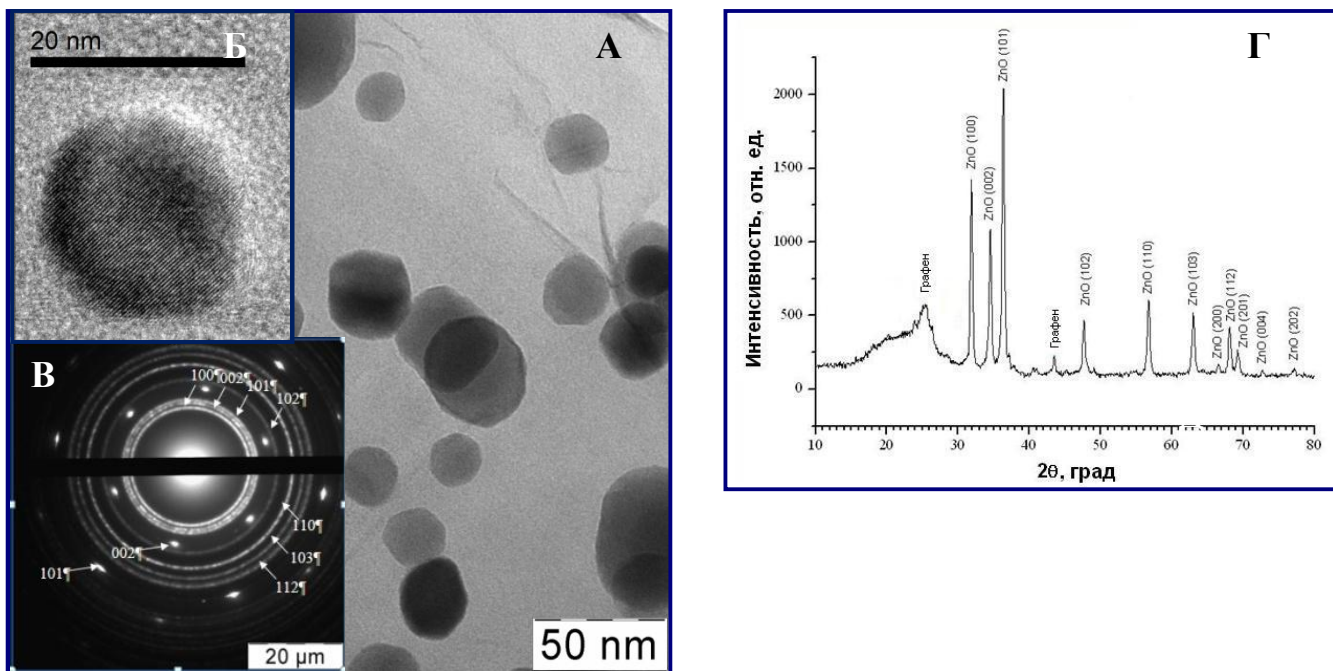
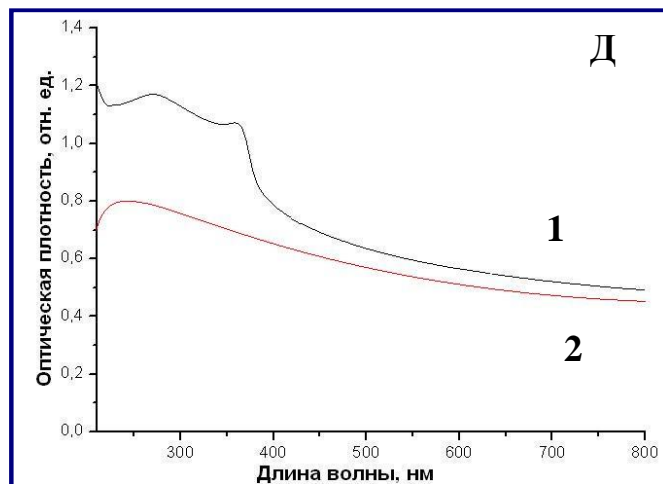


Рис. 18. Характеризация НЧ ZnO в нанокompозите Гр-ZnO: а) Микрофотография ПЭМ нанокompозита; б) микрофотография ПЭМ ВР НЧ ZnO на поверхности Гр; в) электроннограмма образца; г) рентгенограмма полученного образца; д) УФ-видимый спектр поглощения дисперсий: 1) нанокompозита Гр-ZnO в изопропаноле, 2) графена в изопропаноле



Исследование образца с помощью РФА подтверждает присутствие двух фаз в его составе: 1) ZnO с гексагональной структурой кристаллической решетки - вюрцит (ICDD 36-1451) и графена (ICDD 75 – 1621).

На рис. 18 д представлен спектр поглощения дисперсии НЧ ZnO на поверхности графена в изопропаноле. На спектрах наблюдается полоса поглощения НЧ ZnO в области 360 нм.

Отсутствие изменений в спектрах поглощения при иммобилизации НЧ на поверхность чешуек графена указывает на то, что графен как лиганд не оказывает заметного влияния на оптические характеристики НЧ ZnO.

### Исследование нанокompозита Гр-SnO<sub>2</sub>. Электронно-

микроскопическое изображение образца дисперсии нанокompозита Гр-SnO<sub>2</sub> представлено на рис.19 а. Из изображения видно, что НЧы имеют форму, близкую к сферической, узкое распределение по размерам ( $9 \pm 2,6$  нм, рис. 19 г), а также находятся на поверхности графена.

Анализ рентгенограммы показал (рис. 19 б), что нанокompозит, выделенный из дисперсии в изопропанолe, содержит фазы SnO<sub>2</sub> с тетрагональной структурой кристаллической решетки (SnO<sub>2</sub> рутил ICDD 77-0450) и графена (ICDD 75 – 1621).

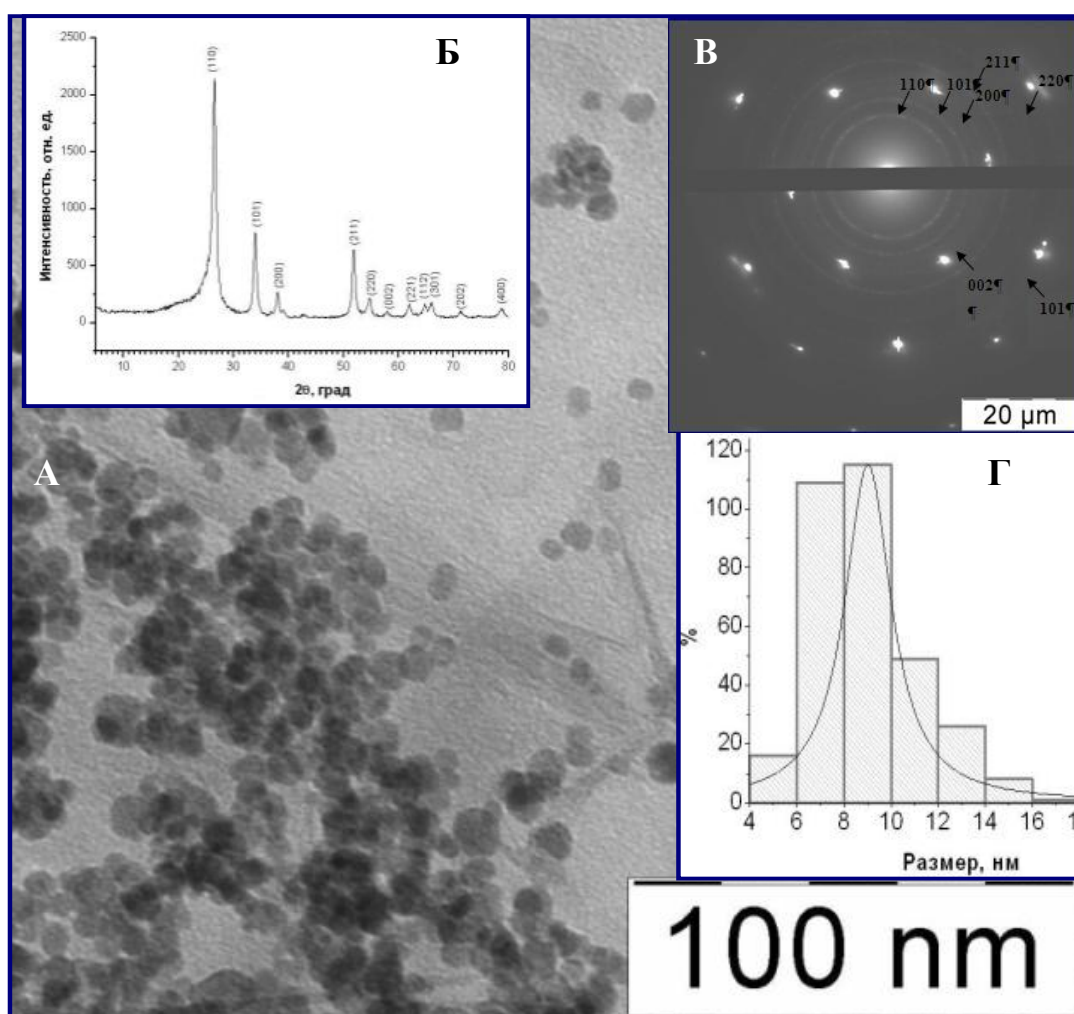


Рис. 19. Характеризация НЧ SnO<sub>2</sub> в нанокompозите Гр-SnO<sub>2</sub>: а) Микрофотография ПЭМ нанокompозита; б) рентгенограмма полученного образца; в) гистограмма распределения НЧ SnO<sub>2</sub> по размерам; г) электроннограмма образца

Исследование нанокompозита Гр-SnO<sub>2</sub> методом ПЭМ показало что, образец состоит из однородных НЧ, которые собраны в ассоциаты на поверхности графена; для лучшего представления картины на рис. 20 а приведено

темнопольное изображение ПЭМ. На изображении отчетливо видно, что засветились отдельные мелкие НЧ, а не сам ассоциат.

Анализ гистограммы распределения НЧ по размерам позволил установить, что средний размер НЧ  $\text{CeO}_2$  составляет  $4,5 \pm 1,5$  нм (рис. 20 г).

Для наблюдения атомной структуры НЧ проводились электронно-микроскопические исследования нанокompозита Гр- $\text{CeO}_2$  в режиме высокого разрешения. На рис. 23 д показано высокоразрешающее изображение НЧ  $\text{CeO}_2$ . Из изображения видно, что НЧ образующие ассоциаты, имеют форму, близкую сферической и, их кристаллическая структура не содержит, по крайней мере, в центральной части, дефектов решетки и является однодоменной.

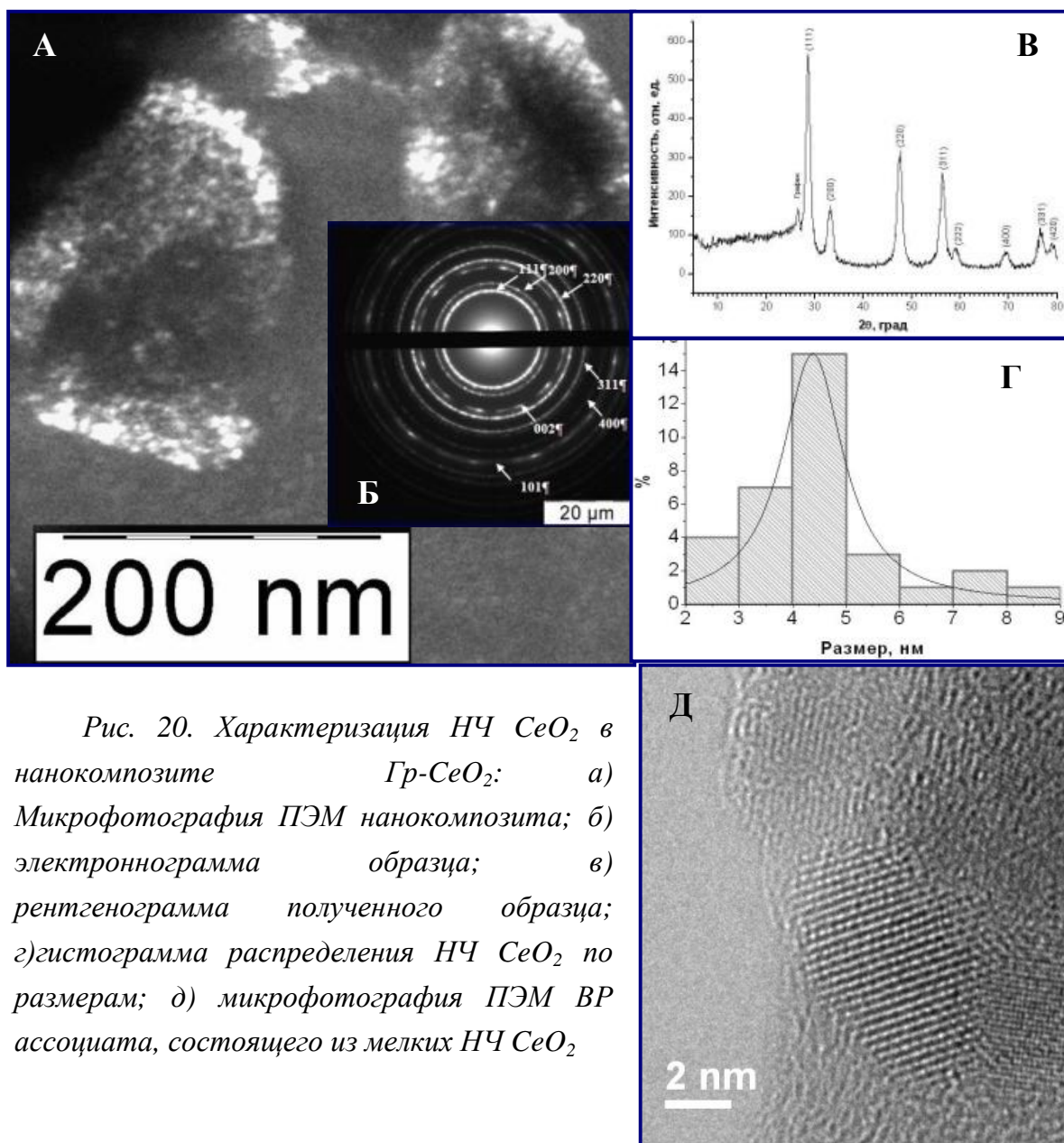


Рис. 20. Характеризация НЧ  $\text{CeO}_2$  в нанокompозите Гр- $\text{CeO}_2$ : а) Микрофотография ПЭМ нанокompозита; б) электроннограмма образца; в) рентгенограмма полученного образца; г) гистограмма распределения НЧ  $\text{CeO}_2$  по размерам; д) микрофотография ПЭМ ВР ассоциата, состоящего из мелких НЧ  $\text{CeO}_2$

Анализ электронограммы, полученной ПЭМ (рис. 20 б), показал, что НЧ диоксида церия имеют кристаллическую природу, имеющиеся кольцевидные рефлексы на электронограмме соответствуют фазе  $\text{CeO}_2$  со структурой флюорита

(ICDD № 75-0076), точечные рефлексы соответствуют фазе графена (ICDD 75 – 1621), что согласуется с результатами рентгенофазового анализа (рис. 20 в).

На рис. 21 представлен спектр поглощения дисперсии нанокompозита диоксида церия на поверхности графена в изопропанолe. Полученная дисперсия нанокompозита Гр- $\text{CeO}_2$ , является прозрачной в видимой области спектра и характеризуется высокой интенсивностью поглощения света в УФ – диапазоне.

На спектре наблюдается полоса поглощения в области 300 нм, характерная для НЧ  $\text{CeO}_2$ .

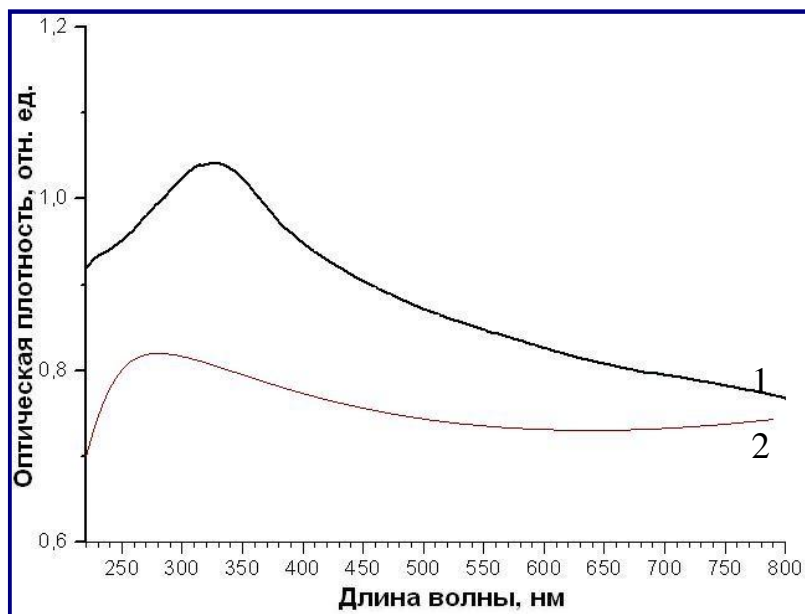


Рис. 21. УФ – видимый спектр поглощения: дисперсии нанокompозита Гр- $\text{CeO}_2$  в изопропанолe (1), дисперсии графена в изопропанолe (2)

## Выводы

1. Впервые получены и охарактеризованы НЧ (2 – 10 нм) оксидов  $\text{Zn}$  (II),  $\text{Sn}$  (IV),  $\text{Ce}$  (IV) на поверхности чешуек графена.

2. Разработан метод, имеющий препаративное значение, получения устойчивых дисперсий НЧ оксидов металлов в изопропанолe с контролируемым размерами и определенным составом. Метод не требует использования дополнительных лигандов, роль которых выполняет изопропанол.

3. Исследовано взаимодействие НЧ (2 – 10 нм)  $\text{Zn}$  (II),  $\text{Sn}$  (IV),  $\text{Ce}$  (IV) с оксидом графена в изопропанолe; впервые показано, что оксид графена может выступать в качестве эффективной подложки и фиксировать на своей поверхности НЧ оксидов цинка, олова и церия.

4. Показано, что известные спектральные характеристики (УФ – видимые спектры поглощения и спектры фотолюминесценции) НЧ ZnO и CeO<sub>2</sub> сохраняются при их фиксации на поверхности чешуек оксида графена.

5. Изучено взаимодействие нанокompозитов оксид графена – НЧ оксидов металлов со сверхкритическим изопропанолом; впервые установлено, что в процессе превращения оксида графена в графен НЧ сохраняются на их поверхности, при этом не происходит существенного изменения состава, структуры и некоторых свойств НЧ ZnO, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>; найдено, что при обработке сверхкритическим изопропанолом происходит определенное укрупнение сохраняющихся на поверхности НЧ.

### **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Шаляпина А. Я., Полякова Л. А., Запорожец М. А., Хохлов Э. М., С. П. Губин //Реакционная способность наночастиц: взаимодействие наночастиц оксидов цинка и меди с ионами железа в щелочной среде// Журнал неорганической химии, Том 56, № 8, 2011, С. 1253 – 1258.

2. Шаляпина А.Я., Хохлов Э. М., Полякова Л.А., Соловьева А.Ю., //Синтез и исследование свойств наночастиц на основе оксида цинка// Вестник МИТХТ, Том 6, № 6, 2011, С. 102 – 104.

3. Шаляпина А.Я., Соловьева А.Ю., Запорожец М.А., Хохлов Э.М., Плотниченко В.Г., Буслаева Е.Ю., Рустамова Е.Г., Губин С.П.// Композиционные материалы на основе графена и наночастиц оксида цинка// Вестник МИТХТ, Том 7, № 5, 2012 г. С. 80 – 85.

4. Shalyapina A, Nebukina E, Khalturina M, Zaporozhec M, Polyakova L, Gubin S. //The properties of ZnO nanoparticles// Book of abstract EMRS. Strasbourg, 2010, P. 29.

5. Шаляпина А.Я., Полякова Л.А., Губин С.П. // Реакционная способность наночастиц оксида цинка// X Юбилейная Международная Научная Конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, Нанотехнологии» г. Ставрополь, 2010 г, С. 405.

6. Шаляпина А.Я., Полякова Л.А., Запорожец М.А., Хохлов Э.М., Губин С.П. //Реакционная способность наночастиц оксида цинка// Сборник трудов ежегодной научной конференции - конкурса, ИОНХ РАН, 25.10.2010.

7. Shalyapina A., Polyakova L., Gubin S. //Synthesis and properties of core/shell nanoparticles ZnO/ZnS// Book of abstract EMRS. Strasbourg, 2011, P. 14.



8. Шаляпина А.Я., Иони Ю.В., Хохлов Э.М., Полякова Л.А., Запорожец М.А., Соловьева А.Ю., Губин С.П. //Синтез и исследование свойств наночастиц на основе оксида цинка// Международная научно – техническая конференция «Наука и образование – 2011» Мурманск, С. 348.

9. Иони Ю.В., Шаляпина А.Я., Ткачев С.В., Краснова Е.С., Хохлов Э.М., Губин С.П. //Синтез и исследование люминесцентных углеродных наночастиц // Международная научно – техническая конференция «Наука и образование – 2011» Мурманск, 2011, С. 345.

10. Шаляпина А.Я., Хохлов Э.М., Запорожец М.А., Полякова Л.А., Губин С.П. //Синтез и характеристика наночастиц на основе оксида цинка// Сборник трудов Второй Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2011, С. 160.

11. Шаляпина А.Я., Хохлов Э.М., Запорожец М.А., Соловьева А.Ю., Губин С.П. //Получение и характеристика мультифункциональных наночастиц // Тезисы докладов участников IV молодежной научно-технической конференции «наукоемкие химические технологии – 2011», МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 9-10 ноября 2011 г., С. 107.

12. Шаляпина А.Я., Соловьева А.Ю., Хохлов Э.М., Запорожец М.А., Фатюшина Е.В., Буслаева Е.Ю., Губин С.П. //Наночастицы оксида цинка на поверхности чешуек оксида графена// XIV Международная научно-техническая конференция "Наукоемкие химические технологии-2012" г.Тула, 2012 г. Тезисы докладов С. 373.

13. Шаляпина А.Я., Соловьева А.Ю., Запорожец М.А., Хохлов Э.М., Фатюшина Е.В., Буслаева Е.Ю. //Фиксация наночастиц оксида цинка на поверхности чешуек графена// Тезисы докладов IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием ХТ'12, г. Москва, 2012 г, Том 2, С. 63 – 66.

14. Шаляпина А.Я., Соловьева А.Ю., Хохлов Э.М., Запорожец М.А., Фатюшина Е.В., Буслаева Е.Ю., Губин С.П. // Композиционные материалы на основе графена с наночастицами оксида цинка// XI международная научная конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» г. Ставрополь, 2012 г., С. 280 – 282.

15. Шаляпина А.Я., Соловьева А.Ю., Запорожец М.А., Хохлов Э.М., Плотниченко В.Г., Буслаева Е.Ю., Губин С.П.//Фиксация наночастиц диоксида

церия на поверхности чешуек графена// III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы. Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества, г. Москва, 2012 г. Сборник тезисов, С. 625 – 626.

16. Запорожец М.А., Шаляпина А.Я., Егоров А.В., Савилов С.В.// Нанокompозиты на основе графена и наночастиц оксида цинка// Тезисы докладов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2012», г. Москва, 2012 г., С. 50.

17. Ясная М. А., Шаляпина А. Я., Блинов А. В., Кравцов А. А., Хорошилова С. Э.// Изучение структуры наноразмерного оксида цинка, полученного золь – гель методом// Тезисы докладов Всероссийской молодежной конференции «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии», г. Казань, 2012 г., С. 59.

**Публикации, находящиеся в печати:**

18. Шаляпина А.Я., Соловьева А.Ю., Запорожец М.А., Хохлов Э.М., Плотниченко В.Г., Савилов С.В., Егоров А.В., Николайчик В.И., Буслаева Е.Ю., Рустамова Е.Г., Авилов А.С., Губин С.П. // Наночастицы оксида цинка на поверхности чешуек графена// Журнал неорганической химии, Том 58, № 3, 2013, С. 406 – 412.

Шаляпина Анастасия Яковлевна  
НАНОЧАСТИЦЫ (2 – 10 НМ) ОКСИДОВ Zn (II), Sn (IV), Ce (IV) НА  
ПОВЕРХНОСТИ ЧЕШУЕК ГРАФЕНА: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Формат 60×90/16 Тираж 100 экз.

Подписано в печать 13.02.2013 Заказ № 72  
Типография ООО «Генезис» 8 (495) 434-83-55  
119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86