

Получение и строение ультрадисперсного графита

Иони Ю.В., Ткачев С.В., Булычев Н.А., Губин С.П.

Учреждение Российской Академии Наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

E-mail: tkachev_svmsu@mail.ru

В данной работе представлены результаты по синтезу дисперсии графита в различных растворителях при помощи мощного ультразвука, приведены некоторые характеристики образующегося в этих условиях графита. Полученный графит охарактеризован комплексом физико-химических методов анализа.

Углеродные материалы нашли широкое применение в различных областях промышленности, их изучению посвящено большое число исследований. В последнее время большое внимание привлекают наноструктурированные формы углерода (фуллерены, нанотрубки, наноторы и т.п.), обладающие широким спектром уникальных физико-химических свойств. Но особое внимание исследователей занимает изучение структуры и свойств недавно открытого графена, представляющего собой двумерный единичный слой графита, толщиной всего в один атом углерода [1]. Необычные механические, электрофизические, оптические и другие свойства графена делают его перспективным материалом в различных направлениях индустрии, в частности для наноэлектроники [2,3].

Совсем недавно появился интерес к графиту – полноправному представителю семейства нанокуглеродных материалов. Графитом называют вещество, представляющее собой пластинки толщиной в 30-50 графеновых слоев. Благодаря своему промежуточному положению между объемным графитом и графеном, графит является потенциальным источником новых материалов с необычными электронными и магнитными свойствами; считается, что его получение можно рассматривать как одно из перспективных направлений химии новых неорганических функциональных наноматериалов [4].

Целью настоящей работы является поиск достаточно простого, удобного и одностадийного способа получения графита из природного графита.

Исходным веществом для получения дисперсии графита служил китайский природный графит (99,9% С, раздробленный в шаровой мельнице до фракции 200-300 мкм). Навеску природного графита помещали в цилиндрический стакан с растворителем, затем систему обрабатывали мощным ультразвуком (УЗ) (частота: 20,4 кГц, удельная мощность: 0,1-1 Вт/см³) в течение 5-10 минут. В качестве растворителей использовали органические (ацетонитрил, толуол, орто-ксилол) и неорганические (вода). Полученную дисперсию центрифугировали и декантировали. В результате получили устойчивую в течение некоторого времени дисперсию графита темно-серого цвета.

Показано, что дисперсии графита в воде более устойчивы (2-3 недели), чем в органических растворителях (1-3 дня). Для увеличения устойчивости дисперсии графита в исходную систему «графит-растворитель» перед УЗ обработкой добавляли различные ПАВ. Оптимальный результат, проявляющийся в резком увеличении устойчивости (несколько месяцев), был достигнут при использовании в

качестве растворителя – воды, в качестве стабилизатора – натриевую соль додецилсульфобензойной кислоты (DBSS).

Образцы нанографита, полученные из водной дисперсии без стабилизатора, и из водной дисперсии, содержащей ПАВ, были охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа (рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), различные виды микроскопии).

Методом рентгенофазового анализа показано, что фазовый состав нанографита не отличается от фазового состава исходного графита. Однако наблюдается небольшое уширение рефлексов и значительное уменьшение их интенсивности, что указывает на уменьшение размера частиц. Кроме того, на рентгенограмме образца нанографита, полученного в присутствии DBSS, появляется еще один малоинтенсивный рефлекс, который отвечает образованию фазы оксида графита.

Методом комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) показано, что в спектре исходного графита наблюдаются два главных пика, характерные для графитовой структуры: G – линия, характеризующая колебания системы sp^2 -углеродных связей ($\sim 1580 \text{ см}^{-1}$) (графитоподобная зона), и 2D – линия ($\sim 2700 \text{ см}^{-1}$), являющаяся обертоном D – линии (дефектная зона) ($\sim 1350 \text{ см}^{-1}$). В спектре комбинационного рассеяния нанографита наблюдается отчетливое смещение 2D – линии на несколько см^{-1} (Рамановский сдвиг). Точное число графеновых слоев в нанографите, исходя из КР-спектров, определить невозможно, однако, можно говорить о значительном уменьшении числа слоев по сравнению с исходной структурой графита (на 1,5 – 2 порядка) [5].

Для изучения морфологии и размера частиц нанографита использовали различные виды микроскопии: интерференционная, просвечивающая, сканирующая и атомно-силовая.

Изображение образца нанографита, полученное при помощи интерференционного микроскопа, подтверждает тот факт, что при диспергировании графита при помощи мощного УЗ происходит утонение графитовой структуры на несколько порядков – полученные пластинки нанографита при нанесении их на подложку из оксида кремния – объединяются в пленочные структуры. Такие пленки достаточно тонкие, что позволяет рассматривать их в оптический микроскоп методом интерференционного контраста.

Графит, ввиду своей достаточно плотной кристаллической структуры, не виден в просвечивающий электронный микроскоп. Однако, показано, что изображение образца водной дисперсии нанографита с добавлением DBSS, нанесенного на углеродную сетку, можно легко увидеть в электронный просвечивающий микроскоп (Рис.1). Отчетливо видна его слоистая структура, которая является достаточно тонкой, чтобы пучок электронов в микроскопе прошел сквозь нее.

Изображение, полученное методом сканирующей электронной микроскопии (Рис.2), показывает, что нанографит представляет собой слоистую структуру, состоящую из отдельных пластинок. Латеральный размер пластинок нанографита достигает 400-500 нм.

Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что толщина пластинок нанографита составляет 20-30 нм. Профиль поверхности пластинки нанографита вдоль линии сканирования (Рис.3) показывает, что поверхность нанографита неоднородна – разница высот поверхности составляет около 10 нм, что соответствует высоте ступенек, обычно наблюдаемых на поверхности компактного графита. Можно предположить, что в таких пластинках содержится от 30 до 50 графеновых слоев.

Таким образом, предложен простой, одностадийный метод получения дисперсии нанографита с помощью мощного УЗ. Полученный нанографит охарактеризован

комплексом физико-химических методов анализа, показано, что латеральный размер пластинок наногرافита 300-500 нм, а толщина их составляет 30-50 графеновых слоев.

Список литературы

1. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science*. 2004. V. 306. № 5696. P. 666-669.
2. *Geim A.K., Novoselov K.S.* The Rise of Graphene // *Nature Materials*. 2007. V. 6. № 3. P. 183–191.
3. *Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M. et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nature Nanotech*. 2008. V. 3. № 9. P. 563–568.
4. *Зиятдинов А.М.* Нанографены и нанографиты: синтез, строение и электронные свойства // *Вестник ДВО РАН*. 2006. № 5. С. 57-64.
5. *Ferrari A.C.* Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-photon coupling, doping and nonadiabatic effects // *Solid state comm.* 2007. V. 143. № 1-2. P. 47-57.

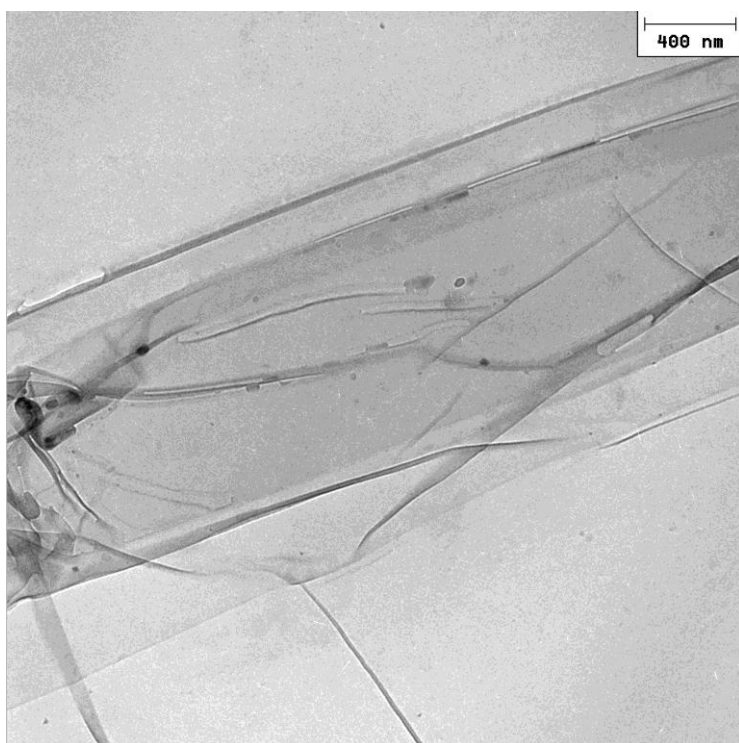


Рис.1. ПЭМ – изображение пленки наногرافита на углеродной сетке.

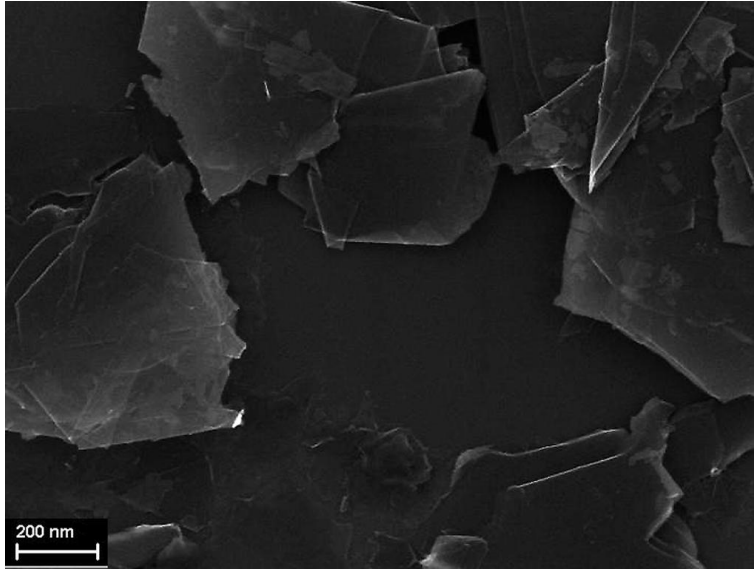


Рис.2. СЭМ – изображение пластинок графита на кремниевой подложке.

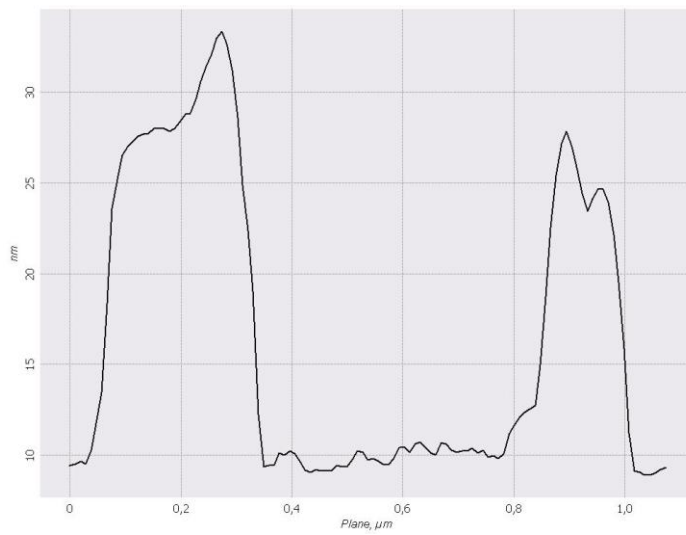


Рис.3. Профиль поверхности пластинки графита, полученный с помощью атомно-силовой микроскопии.