

06

Электронная спектроскопия графена, полученного методом ультразвукового диспергирования

© А.Г. Касцова, Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов, А.О. Краснова, А.О. Пелагейкина, И.А. Елисеев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: glebova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 1 июня 2022 г.

В окончательной редакции 14 октября 2022 г.

Принято к публикации 24 октября 2022 г.

Представлена технология получения графена посредством ультразвукового диспергирования терморасширенного графита в присутствии поверхностно-активного полимера на примере Nafion. Технология позволяет получать большие количества малослойного (1–3 слоя) графена в сравнительно короткие сроки. Описан подход к контролю процесса диспергирования, основанный на УФ-спектроскопии дисперсий. Предложен механизм влияния поверхностно-активного полимера на получение малослойного графена методом ультразвукового диспергирования.

Ключевые слова: графен, ультразвуковое диспергирование, терморасширенный графит.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.24.54019.19268

Графен в последнее время все шире используется в различных областях техники благодаря своим свойствам, таким как особая, близкая к двумерной структура [1], высокие электро- и теплопроводности [2,3], высокая подвижность носителей заряда [4] и др. Опубликованы работы по использованию его композитов в качестве материала для коррозионной защиты. Описано использование композитов на основе графена и полимера Nafion [5], на основе графена, нитрида бора и полианилина [6]. Графен также находит применение в качестве носителя катализатора в системах электрохимического преобразования энергии [7,8]. Показана роль графена в увеличении термической стабильности полимеров типа Nafion [9].

Как известно, графен получают путем расщепления графитовых слоев при помощи химического или механического воздействия. Например, в [10] исследованы оксид графена (GO), полученный по методу Хаммерса, и восстановленный из оксида графен. Сообщается, что полученный графен содержит несколько слоев и имеет интенсивную полосу D в спектрах комбинационного рассеяния, указывающую на дефекты, которые могут быть вызваны ультразвуковой обработкой. Отмечается, что это может повлиять на качество графена, что является одним из недостатков процесса, основанного на растворах. Авторы отмечают, что дальнейшее улучшение качества может быть достигнуто путем изменения растворителя во время восстановления.

Вопрос методологии и контроля процессов получения графена важен для получения, идентификации материалов с заданными свойствами. В силу наличия у графеновых материалов (GO, графен с различным количеством слоев, графен с различными функциональными группами на поверхности) характерных электронных переходов электронная спектроскопия является мощным инструментом исследования этих материалов. Для

графена характерны два пика в УФ-области спектра: около 230 и 310 nm, которые соответствуют переходам $\pi-\pi^*$ и $n-\pi^*$ соответственно [10–13], причем полоса поглощения $\pi-\pi^*$ обусловлена сопряженными связями в гексагональных кольцах графита, тогда как за полосу поглощения $n-\pi^*$ отвечают несвязывающие электроны функциональных групп (например, кислородсодержащих) атомов. Положение пиков (по оси длин волн) зависит от факторов, влияющих на энергетическое состояние электронов, т.е. от состава и количества функциональных групп и количества графеновых слоев и, возможно, от адсорбированных на поверхности соединений.

Так, в [10] отмечено, что на спектрах поглощения водной дисперсии GO в УФ-видимой области имеется пик при 235 nm, который соответствует электронному переходу $\pi-\pi^*$ sp^2 -связей C=C. Этот пик смещается в сторону большей длины волны (265 nm) после восстановления GO до графена. Этот эффект объясняется увеличением π -сопряжения [11]. По мере увеличения π -сопряжения требуется меньше энергии, необходимой для перехода, что соответствует наблюдаемому сдвигу поглощения в более длинноволновую область. В [12] показано, что дисперсии, содержащие малослойный (1–3 слоя) GO, можно отличить от дисперсий, содержащих многослойные (4–10 слоев) GO и GO с большим (> 10) количеством слоев, по интенсивному пику в их УФ-видимых спектрах при 230 nm. GO с 1–3 слоями имеет единичный пик, а GO с 4–10 слоями — слабый пик в виде плеча. При увеличении количества слоев интенсивность плеча многослойного GO имеет тенденцию к снижению. Пик или плечо не наблюдается для GO с большим (> 10) количеством слоев. Это наблюдение позволило провести качественный анализ GO-дисперсии. Результаты, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показали, что изменение интенсивности поглощения УФ-видимого

света GO вызвано сопряженным эффектом, связанным с увеличением количества хромофоров ($C-O$, $O=C$ и др.), которые влияют на плазмонный пик $\pi-\pi^*$.

В настоящей работе исследован метод получения малослойного графена путем ультразвукового диспергирования терморасширенного графита (ТРГ) в присутствии поверхностно-активных веществ. В качестве исходного материала для диспергирования использовался ТРГ [14]. Диспергирование проводилось в среде изопропанол–вода (в объемном отношении 1:1) с добавлением перфторированного сульфополимера типа Nafion (использован коммерческий продукт — раствор, содержащий 20% полимера, в смеси изопропанол–вода, Ion Power, Inc., DuPont DE2020).

Благодаря наличию в молекуле Nafion гидрофобных (углеродный скелет $\cdots -CF_2-CF_2-$) и гидрофильных (сульфогруппы $-SO_3H$) групп атомов полимер обладает поверхностно-активными свойствами и предположительно должен адсорбироваться на поверхности графеновых слоев (листов). Полимер должен способствовать расщеплению графитовых слоев за счет перераспределения электронной плотности связывающих их π -электронов на образование связей с полимером и пространственно-воздействия.

Для приготовления исходной смеси использовали точные навески компонентов: 1 mg ТРГ, 14 mg 2% раствора Nafion, добавляли 4 ml смеси изопропанол + вода (1:1). Проводилась ультразвуковая обработка смеси в ультразвуковой ванне типа Branson 3510 при мощности ~ 180 W в течение ~ 180 min. После этого из полученной суспензии отбирали 2 капли (0.04 ml), добавляли 4 ml смеси изопропанол + вода (1:1) и проводили ультразвуковое диспергирование различной длительности.

В процессе диспергирования записывались спектры поглощения на спектрофотометре типа Specord 210 со скоростью 1 nm/s и разрешением 1 nm. Спектры записывались в кварцевой кювете с длиной поглощающего слоя 1 cm, в качестве раствора сравнения использовалась смесь изопропанола с водой (1:1).

Исследования образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) выполнялись при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния на многофункциональном оптическом комплексе LabRAM HREvo UV-VIS-NIR-Open (HORIBA, Франция), оснащенный конфокальным оптическим микроскопом. В качестве источника лазерного излучения использовался лазер Torus Nd:YAG (Laser Quantum, Inc., Великобритания) с длиной волны 532 nm. Мощность излучения на образце составляла $400 \mu W$ в пятне диаметром 1 μm .

На рис. 1 представлены спектры поглощения дисперсии ТРГ, записанные после диспергирования различной продолжительности. На основе представленных спектров можно сделать ряд выводов. В начале процесса диспергирования (180 min) спектр имеет в коротковолновой области плечо с очень слабо выраженным максимумом при 254 nm и плечо в более длинноволновой области

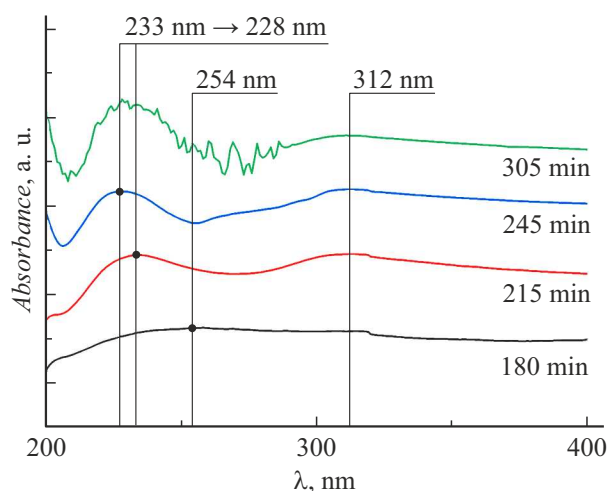


Рис. 1. УФ-спектры дисперсии ТРГ–Nafion в смеси изопропанола с водой (1:1) в процессе диспергирования.

со слабо выраженным максимумом при ~ 312 nm. При увеличении времени диспергирования до 215 min в спектре проявляются два явных пика, соответствующих переходам $\pi-\pi^*$ (233 nm) и $n-\pi^*$ (312 nm). При дальнейшем увеличении времени диспергирования до 245 min коротковолновый пик приобретает более выраженный характер и еще немного сдвигается в коротковолновую область (228 nm). Пик же, ответственный за электронный переход $n-\pi^*$ остается на том же месте (~ 312 nm). Наконец, после 305 min диспергирования оба пика не меняют своего положения, лишь происходит существенное увеличение выраженности коротковолнового (228 nm) пика. Таким образом, анализ динамики спектров свидетельствует о происходящем процессе диспергирования ТРГ с образованием графена с разным количеством слоев. Увеличение выраженности коротковолновых пиков свидетельствует об уменьшении количества слоев в процессе диспергирования до 1–3 в конце процесса. При этом сдвиг положения коротковолнового пика и соответствующее увеличение энергии электронного перехода $\pi-\pi^*$ (вычисленной по известной формуле Планка) с 4.88 eV при 180 min диспергирования до 5.32 и 5.44 eV при 215 и 245 min соответственно, на наш взгляд, показывают уменьшение энергии системы (стабилизацию на более низком энергетическом уровне) за счет адсорбции полимера на поверхности графена. Отметим, что энергия электронного перехода имеет зависимость (от времени диспергирования) с насыщением и после 245 min диспергирования не меняется.

На рис. 2 приведен спектр КРС пленки диспергированного материала, полученной путем напыления дисперсии аэрографом на кремниевую пластину.

В спектре КРС видны три наиболее значимые четкие линии: D , G и $2D$, а также линия D' . Наличие интенсивной линии D , а также линии D' в спектре КРС указывает на достаточно высокую степень дефектности материала, что характерно для технологии его

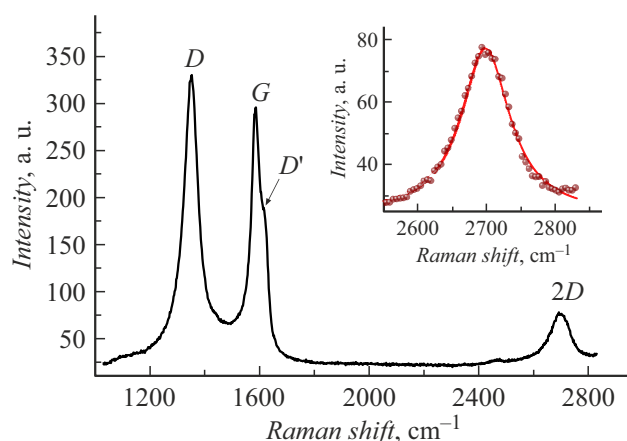


Рис. 2. Спектр КРС слоя полученного графена.

получения, применяемой в настоящей работе. Данные об отношении интегральных интенсивностей линий D и G ($A_D/A_G = 2.1$) и полной ширине на половине высоты G -линии ($\text{FWHM}(G) = 40 \text{ cm}^{-1}$) дают возможность оценивать концентрацию одномерных (границ кристаллитов) и 0-мерных (точечных) дефектов в графене. Существуют исследования, в которых на основании спектров КРС оценивают характерный размер кристаллитов и расстояние между двумерными дефектами. Исходя из этого подхода, согласно данным работы [15], средний размер кристаллитов в образце составляет около 20 nm , а среднее расстояние между точечными дефектами — порядка 5 nm . Линия $2D$ хорошо аппроксимируется одиночной функцией Лоренца (вставка на рис. 2), что характерно для графена [16]. В то же время из-за наличия дефектов в его кристаллической решетке линия $2D$ имеет достаточно большую ширину ($\text{FWHM} \sim 90 \text{ cm}^{-1}$), что характерно для графена толщиной порядка 2–3 монослоя. Это согласуется с приведенными выше данными УФ-спектроскопии.

Полученные результаты представляют интерес для широкого спектра приложений в различных областях. В наших исследованиях приведены данные, касающиеся относительно простой и производительной технологии получения графена и экспресс-метода контроля его структуры, основанного на анализе УФ-спектров. Предложен механизм диспергирования с использованием поверхностно-активного полимера.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.K. Geim, *Science*, **324** (5934), 1530 (2009). DOI: 10.1126/science.1158877
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*, **306** (5696), 666 (2004). DOI: 10.1126/science.1102896
- [3] E.A. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H.S. Zhou, T. Kudo, I. Honma, *Nano Lett.*, **8** (8), 2277 (2008). DOI: 10.1021/nl800957b
- [4] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Rohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Nature*, **442**, 282 (2006). DOI: 10.1038/nature04969
- [5] J. Ding, P. Liu, M. Zhou, H. Yu, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8** (40), 15344 (2020). DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c05679
- [6] G. Tang, X. Hou, Y. Wang, Z. Yan, T. Ren, L. Ma, X. Huang, Ch. Wang, *ACS Appl. Nano Mater.*, **5** (1), 361 (2022). DOI: 10.1021/acsnm.1c03173
- [7] S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, A.S. Pushkarev, I.V. Pushkareva, N.A. Ivanova, V.N. Kalinichenko, M.Yu. Presnyakov, X. Wei, *Materials*, **11** (8), 1405 (2018). DOI: 10.3390/ma11081405
- [8] I.V. Pushkareva, A.S. Pushkarev, M.A. Soloviev, V.N. Kalinichenko, R.G. Chumakov, Y. Liang, P. Millet, S.A. Grigoriev, *Catalysts*, **11** (2), 256 (2021). DOI: 10.3390/catal11020256
- [9] Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов, А.О. Краснова, *ЖПХ*, **93** (7), 996 (2020). DOI: 10.31857/S0044461820070105 [N.V. Glebova, A.A. Nechitailov, A.O. Krasnova, *Russ. J. Appl. Chem.*, **93** (7), 1034 (2020). DOI: 10.1134/S1070427220070137].
- [10] F.T. Johra, J. Lee, W. Jung, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20** (5), 2883 (2014). DOI: 10.1016/j.jiec.2013.11.022
- [11] Y. Zhou, Q. Bao, L.A.L. Tang, Y. Zhong, K.P. Loh, *Chem. Mater.*, **21** (13), 2950 (2009). DOI: 10.1021/cm9006603
- [12] Q. Lai, Sh. Zhu, X. Luo, M. Zou, Sh. Huang, *AIP Adv.*, **2** (3), 032146 (2012). DOI: 10.1063/1.4747817
- [13] A.R. Baggio, M.S.C. Santos, F.H. Veiga-Souza, R.B. Nunes, P.E.N. Souza, S.N. Báo, A.O.T. Patrocínio, D.W. Bahnemann, L.P. Silva, M.J.A. Sales, L.G. Paterno, *J. Phys. Chem. A*, **122** (34), 6842 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpca.8b05660
- [14] В.И. Мазин, Е.В. Мазин, *Способ получения пористого углеродного материала на основе высокорасщепленного графита*, патент РФ № 2581382 (публ. 20.04.2016).
- [15] L.G. Caçado, M. Gomes da Silva, E.H. Martins Ferreira, F. Hof, K. Kampioti, K. Huang, A. Penicaud, C.A. Achete, R.B. Capaz, A. Jorio, *2D Mater.*, **4** (2), 025039 (2017). DOI: 10.1088/2053-1583/aa5e77
- [16] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, **97** (18), 187401 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.187401