

УДК 539

Лень Т. А.¹, к.ф.-м.н.
Овсієнко І. В.², к.ф.-м.н.
Мацуй Л. Ю.³, д.ф.-м.н., с.н.с.

T.A. Len¹, PhD
I. V. Ovsienko², PhD
L. Y. Matzui³, Dr. Sci., Sen. Sci. Res.

Отримання графеноподібних структур хімічним методом

Getting graphenelike structures by chemical method

^{1, 2, 3}Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул.
Володимирська 64/13,
e-mail: talen148@gmail.com

^{1,2,3}Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,
e-mail: talen148@gmail.com

В роботі наведено результати експериментальних досліджень структури вуглецевих нанотрубок та графену. За даними електронно-мікроскопічних досліджень показана можливість отримання шарів графену шляхом термохімічної дії на нановуглецевий матеріал, що містить вуглецеві нанотрубки та терморозширений графіт.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, графен, наноматеріал, термохімічна обробка, терморозширений графіт.

Paper present the results of the experimental investigations of structure carbon nanotubes and graphene. It is shown from the electron- transmission microscope research the possibility of obtaining graphenelike structures by thermochemical treatment of nanocarbon material containing carbon nanotubes and thermoexfoliated graphite. X-ray diffraction and transmission electron microscopy were carried out studies of the structure and phase composition of carbon nanotubes and thermoexfoliated graphite before and after chemical treatment. Carbon nanotubes are not observed after exposure to chemical treatment of them. After chemical treatment observed individual graphene plane. Carbon nanotubes walls were destroyed by the action of acid and formed graphenelike material. For samples functionalization thermoexfoliated graphite obtained using a mixture of nitric and sulfuric acids without boiling the size of particles is directly dependent on the time of re-dispersing magnetic mixer. Structure of particles functionalization thermoexfoliated graphite significantly depends on functionalization substance and on time dispersion.

Key Words: carbon nanotubes, grapheme, nanomaterial, thermochemical treatment, thermoexfoliated graphite

Статтю представив: член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Вступ

Відкриття вуглецевих нанотрубок (ВНТ) [1] і створення на їхній основі наноматеріалів із незвичними комплексом властивостей [2-4] стимулювали численні теоретичні і експериментальні роботи [5-6] пошуку і отриманню можливих аналогів [7-9] на основі інших речовин і неорганічних з'єднань [10-12]. Одним із таких наноматеріалів є графен. Графен можна уявити як складову частину графіту, ВНТ та інших вуглецевих матеріалів.

Графен – це графітова площа, у якій sp^2 – гібридизовані атоми вуглецю утворюють гексагональну решітку.

В наш час дослідження графену не обмежуються лише одношаровими зразками, інтерес представляють також структури, які

містять два і більше (до 10) графенових шарів. Значний інтерес до дослідження графену пов'язаний з його унікальними властивостями: електронними, механічними, електричними та ін. Отже, графен розглядають як основу майбутньої наноелектроніки. Існує декілька методів отримання графену [12 - 14], а саме:

- отримання графену із природного графіту;
- отримання графену із терморозширеного графіту (ТРГ);
- отримання графену відновленням оксиду графіту;
- отримання графену із інтеркальованих сполук графіту (ІСГ);
- отримання графену розвертанням ВНТ (рис. 1);
- отримання графену іншими хімічними методами.

Найбільш важливим питанням при отриманні графена залишається можливість контролю та тонкого регулювання властивостей синтезованих графенів – їхньої дефектності, розмірів, вмісту функціональних груп. Актуальною задачею залишається розробка нових та вдосконалення існуючих методів отримання графену. Метою

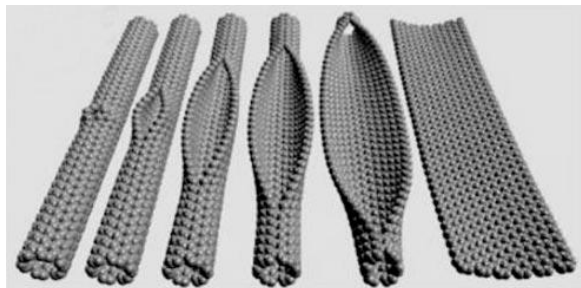


Рис. 1. Отримання графенових нанострічок із ВНТ – поступове розгортання стінки ВНТ із утворенням нанострічки [15].

роботи було отримання графеноподібних структур методом хімічної обробки нановуглецевих структур.

Експериментальні результати та їх обговорення

В даній роботі як початковий матеріал для отримання графеноподібних структур використовувались ВНТ та ТРГ. ВНТ були отримані фірмою Carbolex inc. електродуговим методом з використанням Ni в якості каталізатора. Методами рентгенівської дифракції і просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) були проведені дослідження структури та фазового складу ВНТ. На рис. 2 та рис. 3 наведені результати рентгенографічних та електронно-мікроскопічних досліджень зразків ВНТ.

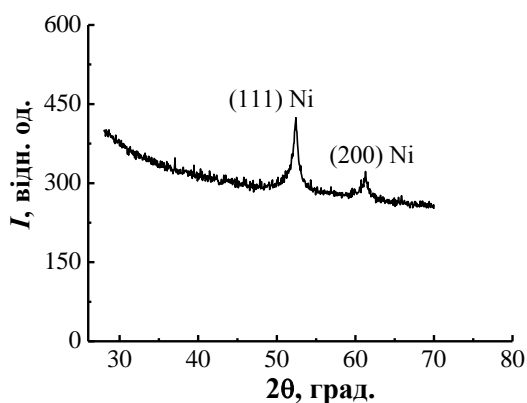


Рис. 2. Фрагмент дифрактограми зразка ВНТ.

Як видно з рис. 2, дифрактограма необробленого зразка не містить рефлексів, що відповідають відбиттям від графітових площин. На дифрактограмі присутні лише дифракційні максимуми каталізатора. Відсутність графітових рефлексів вказує на те, що даний матеріал містить тільки одностінні ВНТ.

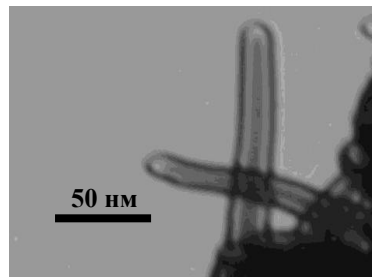


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення зразка початкових ВНТ.

У необробленому зразку спостерігаються ВНТ, які мають правильну циліндричну форму з відкритими кінцями (рис. 3). Діаметр окремих

ВНТ складає 6-9 нм та 15 нм, середня довжина ВНТ 20-100 нм. ВНТ такого діаметру мають товщину стінки ВНТ 1,5÷4,5 нм і відповідно містять 2-3 вуглецеві шари, тобто належать до так званих ВНТ з невеликою кількістю шарів. ВНТ мають вигнуту форму, що свідчить про дефекти на поверхні стінок ВНТ.

Іншим матеріалом, який використовувався для отримання графеноподібних структур був ТРГ. Як відомо, ТРГ, який отримують з ІСГ методом термоудару, має пухку комірчасту структуру (рис. 4). Товщина стінок комірок ТРГ складає, в середньому, 10 ÷ 15 нм.

Для отримання графеноподібних структур були запропоновані методи, які включають термохімічну та механічну обробку необроблених вуглецевих матеріалів. Основні етапи обробки наведені в таблиці 1.

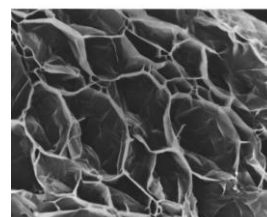


Рис. 4. Електронно-мікроскопічне зображення ТРГ, отриманого з ІСГ

Таблиця 1

Методи обробки ВНТ та функціоналізації ТРГ

№	Матеріал	Хімічна обробка	Термообробка	Механічна обробка
Зразок 1	ВНТ	Азотна кислота	Кип'ятіння 2 години	-
Зразок 2	ТРГ	сумішшю кислот сірчаної та азотної (відношення об'ємів кислот 1:3)	Без кип'ятіння	Магнітна мішалка 1 година
Зразок 3	ТРГ	сумішшю кислот сірчаної та азотної (відношення об'ємів кислот 1:3)	Кип'ятіння 1 година	Магнітна мішалка 1 година + 20 годин.

На рис. 5 наведений типовий фрагмент ПЕМ-зображення ВНТ після хімічної обробки. Як видно з рисунку, спостерігаються окремі графенові площини, ВНТ не спостерігаються взагалі. Очевидно, внаслідок дії кислоти стінки ВНТ були зруйновані в місцях дефектів й утворився графеноподібний наноматеріал.

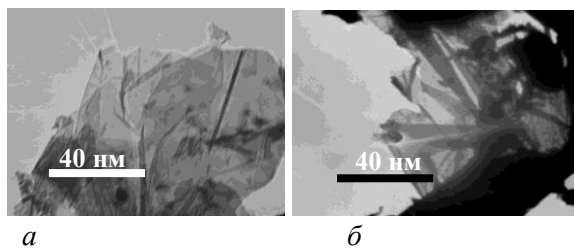


Рис. 5. Електронно-мікроскопічні зображення графену: *a* та *б* різні ділянки зразка ВНТ після хімічної обробки.

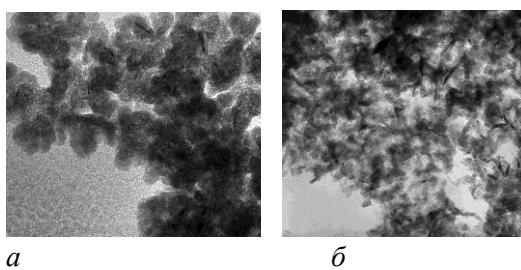


Рис. 6 Фрагмент ПЕМ зображення графеноподібних частинок: *a* - зразка 2; *б* - зразка 3.

На рис. 6 наведено фрагмент ПЕМ зображення частинок функціоналізованого ТРГ.

Як видно з рис. 6, дія термохімічної та механічної обробки приводить до повної руйнації комірчастої структури ТРГ. На рисунку 5 *a* (зразок 2) спостерігаються окремі частинки округлої, проте неправильної форми, начебто з

рваними краями, як пелюстки квітів, розміром 20÷40нм. В частинках ідентифікуються графітові площини, але вони непаралельні між собою, а вигнуті, викривлені по периметру частинок.

На ПЕМ зображенні зразка 3 спостерігаються частинки дещо витягнутої форми з округленими краями розмірами від 1 до 30нм. Дуже добре ідентифікуються графітові шари, які в одних частинках є паралельними, а в інших – хвилястими та викривленими.

В наслідок дії на ТРГ дуже сильних окислювачів спостерігається інтенсивне руйнування π - зв'язків між графітовими шарами, що приводить до розділення черв'якоподібних частинок ТРГ на окремі лусочки.

Висновки

В роботі описано метод отримання графенового наноматеріалу шляхом термохімічної обробки ВНТ та ТРГ. Проведені дослідження змін структурно-фазового складу ВНТ та кінцевого наноматеріалу.

Структура частинок функціоналізованого ТРГ суттєво залежить як від функціоналізуючої речовини, так і від часу диспергування

Для зразків функціоналізованого ТРГ, отриманих з використанням суміші азотної та сірчаної кислот без кип'ятіння розміри частинок прямо залежать від часу повторного диспергування на магнітній мішалці. При малих часах диспергування розміри частинок великі, бічна поверхня частинок не рівна. При збільшенні часу повторного диспергування зменшуються розміри частинок, більш округлою стає форма частинок.

Список використаних джерел

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – V. 354. – P. 56–58.
2. Ovsienko I.V. Magnetometric studies of catalyst refuses in nanocarbon materials / I.V. Ovsienko, L.Yu. Matzuy, T.A. Len, N.I. Zakharenko, N.G. Babich, Y.I. Prylutsky, D. Hui, Yu.M. Strzhemechny, P.C. Eklund // *Nanoscale Res. Lett.* – 2008. – V. 3. – P. 60-64.
3. Ovsienko I. Transport properties of carbon nanotube-metal nanocomposites / I. Ovsienko, T. Len, L. Matzui, Yu. Prylutsky, P. Eklund, F. Normand, U. Ritter, P. Scharff // *Physica E*. – 2007. – V. 37, № 1-2 – P. 78-80.
4. Matzui L.Yu. Transport properties of carbon nanotubes-based composite / L.Yu. Matzui, I.V. Ovsienko, T.A. Len, Yu.I. Prylutsky, P. Scharff // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2005. – V. 13, Supplement 1 – P. 259-265.
5. Ovsienko I.V. The effect of thermal and chemical treatment on the structural and phase composition of nanocarbon materials / I. Ovsienko, T. Len, L. Matzui, Yu. Prylutsky // *Material science and engineering C*. – 2006. – V. 26, P. 1180-1184.
6. Лень Т. Дія термохімічної обробки на структурно-фазові перетворення в нановуглецевому матеріалі / Т. Лень, І. Овсієнко, Л. Мацуй, А. Брусиловець // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2005. – т. 6, №4. – С. 680-684.
7. Лозовик Ю.Е. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов / Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов // *Успехи физ. Наук*, 1997, т. 167, № 7. – С.751–774.
8. Ивановский А.Л. Моделирование нанотубулярных форм вещества / А.Л. Ивановский // *Успехи химии*. 1999, т. 68, № 2. – С.119–135.
9. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон / Э.Г. Раков // *Успехи химии*. 2001, т. 70. – С.934–973.
10. Tenne R. Inorganic nanoclusters with fullerene-like structure and nanotubes / R. Tenne // *Progr. Inorg. Chem*. 2001, v. 50. – P.269–315.
11. Sano N. Synthesis of carbon onions in water / N. Sano, H. Wang // *Nature*. 2001, v. 414, № 29. – P. 506–507.
12. Грайфер Е.Д. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию / Е.Д. Грайфер, В.Г. Макотченко, А.С. Назаров, В.Е. Федоров // *Успехи химии* 2011, т. 80, №8. – с. 784-804.
13. Hernandez Y. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite / Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, et al. // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – v3, – №9. – P. 563-568.
14. Qian W. Solvothermal-Assisted Exfoliation Process to Produce Graphene with High Yield and High Quality / W. Qian, R. Hao, Y. Hou, Y. Tian // *Nano Res*. 2009, v. 2. – С. 706-712.
15. Kosynkin D.V. Improved synthesis of graphene oxide / D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price // *Nature*. – 2009. – V. 458. – P. 872–876.

References

1. IJIMA, S. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. // *Nature*. 354. p. 56–58.
2. OVSIENKO, I.V., MATZUI, L.YU. et al. (2008) Magnetometric studies of catalyst refuses in nanocarbon materials // *Nanoscale Res. Lett.* 3. p. 60-64.
3. OVSIENKO, I.V., LEN, T.A. et al. (2007) Transport properties of carbon nanotube-metal nanocomposites // *Physica E*. 37(1). p. 78-80.
4. MATZUI, L.YU., OVSIENKO, I.V. et al. (2005) Transport properties of carbon nanotubes-based composite // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 13(1). p. 259-265.
5. OVSIENKO, I.V., LEN, T.A. et al. (2006) The effect of thermal and chemical treatment on the structural and phase composition of nanocarbon materials // *Material science and engineering C*. 26. p. 1180-1184.
6. LEN, T.A., OVSIENKO, I.V. et al. (2005) Exposure the thermochemical treatment on structurally phase transformations in nanocarbon materials // *Physics and Chemistry of Solid State*. 6(4). p. 680-684.
7. LOZOVIK, Yu. E., POPOV, A.M. (1997) Formation and growth of carbon nanostructures - fullerenes, nanoparticles, nanotubes and cones // *Usp. Physics Sciences*. 167(7). p. 751-774.
8. IVANOVSKY, A.L. (1999) Modeling nanotube forms of the substance // *Usp. Chemistry*. 68(2). p. 119-135.
9. RAKOV, E.G. (2001) Pyrolytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers // *Usp. Chemistry*. 70. p. 934-973.
10. TENNE, R. (2001) Inorganic nanoclusters with fullerene-like structure and nanotubes // *Progr. Inorg. Chem*. 50. p. 269–315.
11. SANO, N., WANG, H. (2001) Synthesis of carbon onions in water // *Nature*. 414(29). p. 506–507.
12. GRAIFER, E.D., MAKOTCHENKO, E.G. et al. (2011) Graphene: chemical approaches to the synthesis and modification // *Usp. Chemistry*. 80(8). p. 784-804.
13. HERNANDEZ, Y., NICOLOSI, V. et al. (2008) High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nat. Nanotechnol.* 3(9). p. 563-568.
14. QIAN, W., HAO, R. et al. (2009) Solvothermal-Assisted Exfoliation Process to Produce Graphene with High Yield and High Quality // *Nano Res*. 2. p. 706–712.
15. KOSYNKIN, D.V., HIGGINBOTHAM, A.L. (2009) Improved synthesis of graphene oxide // *Nature*. 458. p. 872–876.

Надійшла до редколегії 12.12.2014