

УДК 539

Перець Ю. С.<sup>1</sup>, аспірант  
Вовченко Л. Л.<sup>1</sup>, к.ф.м.н., с. н. с.  
Мацуй Л. Ю.<sup>1</sup>, д.ф.м.н., с. н. с.  
Сердюк В. С.<sup>1</sup>, студент

### Отримання графітових нанопластинок методом ультразвукового диспергування

У статті розглядається характер грануметричного складу графітових нанопласти (ГНП), які утворюються в наслідок ультразвукового диспергування терморозширеного графіту (ТРГ) в різних рідинних середовищах (спирті, ацетоні, воді). Метою даної роботи було визначити найбільш оптимальне рідинне середовище для ультразвукового диспергування терморозширеного графіту з метою отримання графітових нанопластинок (ГНП) з високим аспектним співвідношенням, що є важливим для створення полімерних композитних матеріалів з низьким порогом перколяції. Для визначення зміни форми, розмірів та морфології поверхні частинок ТРГ після ультразвукового диспергування (УЗД) були проведенні дослідження зразків методом оптичної мікроскопії, а для визначення товщини ГНП використовувався метод атомно-силової мікроскопії.

*Ключові слова:* терморозширений графіт, метод оптичної мікроскопії, ультразвукове диспергування.

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д, e-mail: [peres2007@yandex.ru](mailto:peres2007@yandex.ru)

Yu. S. Perets<sup>1</sup>, PhD stud.  
L. L. Vovchenko<sup>1</sup>, PhD, Sen. Sci. Res.  
L. Yu. Matzui<sup>1</sup>, Dr. Sci., Sen. Sci. Res.  
V. S. Serdyuk<sup>1</sup>, stud.

### Receiving graphite nanoplatelets the method of ultrasonic dispersion

*In the article investigation of size distribution of graphite nanoplatelets (GNP), which are formed as a result of ultrasonic dispersing ultrasonic dispersing thermoexfoliated graphite (TEG) in various liquid media (alcohol, acetone, water). The aim of this work was to determine the most optimal liquid medium for ultrasonic dispersion thermoexfoliated graphite to obtain graphite nanoplatelets (GNP) with a high aspect ratio, which is important for creating polymer composites with low percolation threshold. To determine the changes in shape, size and morphology of the particles TEG after ultrasonic dispersing have conducted research samples by method optical microscopy, and to determine the thickness of the GNP used by method atomic force microscopy.*

*Key Words:* thermoexfoliated graphite, the method of optical microscopy, ultrasonic dispersion.

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, e-mail: [peres2007@yandex.r](mailto:peres2007@yandex.r)

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

В полімерних композитах (КМ) електропровідність визначається типом електропровідного наповнювача, його концентрацією і здатністю до утворення неперервних електропровідних ланцюжків [1]. Поріг перколяції в КМ суттєво залежить від структурно-морфологічних особливостей

електропровідного наповнювача, таких як дисперсність, форма частинок наповнювача, співвідношення геометричних розмірів (aspect ratio), і характеру його просторового розподілу в полімерній матриці [2-3]. Використання нанорозмірних електропровідних наповнювачів дає можливість значно понизити поріг

перколяції, тобто при досить низьких концентраціях нанонаповнювача (від 0.1 до 1 об%) полімерний композит вже є електропровідним матеріалом. Основною проблемою при створенні полімерних нанокомпозитів є забезпечення високого рівня диспергування нанонаповнювача в об'ємі полімерної матриці, без утворення агломератів із наночастинок наповнювача, які характеризуються досить високою здатністю до агломерування завдяки високій хімічній активності поверхневих атомів [4]. Наш підхід при вирішенні цієї проблеми полягає в тому, що по-перше необхідно отримати нанорозмірний наповнювач з максимально вузьким розподілом частинок за гранулометричним складом, а по-друге, забезпечити достатній рівень диспергування отриманих нанорозмірних частинок (деагломерація) з метою отримання КМ з однорідним розподілом цих наночастинок у всьому об'ємі полімерної матриці. Термохімічна обробка природного графіту (інтеркалювання і наступне терморозширення – отримання терморозширеного графіту ТРГ), ультразвукове диспергування терморозширеного графіту дає можливість отримувати цілий ряд вуглецевих наповнювачів різної дисперсності аж до отримання ГНП.

В якості вихідного матеріалу для отримання ГНП використовувався ТРГ, який був отриманий методом термо-хімічного диспергування. Вихідним матеріалом для отримання терморозширеного графіту є природній дисперсний графіт марки ГАК-2 Завальєвського родовища. Терморозширений графіт – вуглецевий матеріал, який був отриманий в результаті інтеркалювання природного дисперсного графіту  $H_2SO_4$  та наступної термообробки в печі висхідного потоку за методикою, розробленою в [5].

Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що частинки терморозширеного графіту мають червоподібну форму, досить великі, поруваті (поруватість може сягати 99%) і розмір пор складає 5-10 мкм, а товщина стінок

пор дорівнює 40-100 нм. Параметр упаковки  $F$  частинок ТРГ досить низький, що повинно призводити до низьких порогів перколяції  $\phi_c$ , оскільки  $\phi_c \sim F$ . Тому, використання цих частинок в якості наповнювача полімерних матриць дає можливість отримати електропровідні композити з низьким порогом перколяції і достатніми значеннями електропровідності при невеликому вмісті графітового компонента. Але, основним недоліком цих композитів є висока неоднорідність цих зразків (нерівномірний розподіл графітових частинок в полімерній матриці) обумовлена високою поруватістю частинок ТРГ і неможливість отримання тонких зразків із стабільними фізичними характеристиками [6-9].

Одним з шляхів вирішення проблеми створення композитів нанокarbon-полімер з однорідним розподілом карбонової компоненти в полімерній матриці є використання нанодисперсних форм вуглецю, таких як нанопластинки графіту, вуглецеві нанотрубки. Тому нами було запропоновано та розроблено метод диспергування частинок ТРГ в різних рідинних середовищах з метою одержання супердисперсних та нанорозмірних частинок графіту.

Метою даної роботи було визначити найбільш оптимальне рідинне середовище для ультразвукового диспергування терморозширеного графіту з метою отримання графітових нанопластинок (ГНП) з високим аспектним співвідношенням, що є важливим для створення полімерних композитних матеріалів з низьким порогом перколяції.

Для отримання графітових нанопластинок було проведене ультразвукове диспергування (УЗД) ТРГ в різних рідинних середовищах: спирті, ацетоні і воді.

Для механічного впливу використовувалася ультразвукова ванна ВК-9050 при частоті УЗ – 40 кГц і максимальною вихідною електричною потужністю 50 Вт.

В результаті УЗД відбувалося руйнування та розшарування черв'якоподібної структури ТРГ і

утворення графітових частинок з різним аспекним співвідношенням в залежності від часу механічного впливу в різних середовищах.

Було наважено ТРГ по 8 мг. в 9 пробірок, додавалося в три пробірки однакова кількість спирту, потім в три пробірки ацетон і в останні три вода. Час диспергування варіювався від 30 хвилин до 20 годин. УзД ТРГ в середовищах

спирту і ацетону проводилося 30хв., 90хв., 180хв., а для води: 3 год., 6 год. і 20 год. Таким чином була отримана суспензія, яка після відстоювання 24 годин утворила дві фази – першу темну (осад) і другу майже прозору (завись) для 30 хв. УзД ТРГ в спирті, для 30 хв., 90хв. Узд ТРГ в ацетоні, та 3 год., 6 год. для УзД ТРГ в воді. Відрізнялися суспензії для 90 хв., 180

Таблиця 1

Оптичні зображення та діаграми розподілу частинок диспергованого ТРГ за розмірами (по діаметру) після УзД ТРГ в спирті 30 хвилин, 1.5 години і 3 години.

Час УзД в спирті	Оптичне зображення (740·740 мкм <sup>2</sup> )	Діаграми розподілу частинок диспергованого ТРГ за розмірами (по діаметру)																
30 хвилин		<p>N, шт. УзД ТРГ 8 мг. в спирті 30 хвилин</p> <table border="1"> <caption>Approximate data for 30 min histogram</caption> <thead> <tr><th>Діаметр, мкм</th><th>N, шт.</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>0,2-1</td><td>80</td></tr> <tr><td>1-3</td><td>180</td></tr> <tr><td>3-5</td><td>180</td></tr> <tr><td>5-10</td><td>220</td></tr> <tr><td>10-20</td><td>40</td></tr> <tr><td>20-50</td><td>10</td></tr> <tr><td>50-100</td><td>5</td></tr> </tbody> </table>	Діаметр, мкм	N, шт.	0,2-1	80	1-3	180	3-5	180	5-10	220	10-20	40	20-50	10	50-100	5
Діаметр, мкм	N, шт.																	
0,2-1	80																	
1-3	180																	
3-5	180																	
5-10	220																	
10-20	40																	
20-50	10																	
50-100	5																	
1.5 години		<p>N, шт. УзД ТРГ 8 мг. в спирті 1.5 години</p> <table border="1"> <caption>Approximate data for 1.5 h histogram</caption> <thead> <tr><th>Діаметр, мкм</th><th>N, шт.</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>0,2-1</td><td>90</td></tr> <tr><td>1-3</td><td>400</td></tr> <tr><td>3-5</td><td>240</td></tr> <tr><td>5-10</td><td>190</td></tr> <tr><td>10-20</td><td>40</td></tr> <tr><td>20-50</td><td>10</td></tr> <tr><td>50-100</td><td>5</td></tr> </tbody> </table>	Діаметр, мкм	N, шт.	0,2-1	90	1-3	400	3-5	240	5-10	190	10-20	40	20-50	10	50-100	5
Діаметр, мкм	N, шт.																	
0,2-1	90																	
1-3	400																	
3-5	240																	
5-10	190																	
10-20	40																	
20-50	10																	
50-100	5																	
3 години		<p>N, шт. УзД ТРГ 8 мг. в спирті 3 години</p> <table border="1"> <caption>Approximate data for 3 h histogram</caption> <thead> <tr><th>Діаметр, мкм</th><th>N, шт.</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>0,2-1</td><td>350</td></tr> <tr><td>1-3</td><td>500</td></tr> <tr><td>3-5</td><td>400</td></tr> <tr><td>5-10</td><td>300</td></tr> <tr><td>10-20</td><td>50</td></tr> <tr><td>20-50</td><td>10</td></tr> <tr><td>50-100</td><td>5</td></tr> </tbody> </table>	Діаметр, мкм	N, шт.	0,2-1	350	1-3	500	3-5	400	5-10	300	10-20	50	20-50	10	50-100	5
Діаметр, мкм	N, шт.																	
0,2-1	350																	
1-3	500																	
3-5	400																	
5-10	300																	
10-20	50																	
20-50	10																	
50-100	5																	

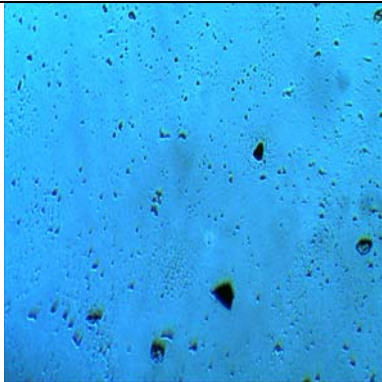
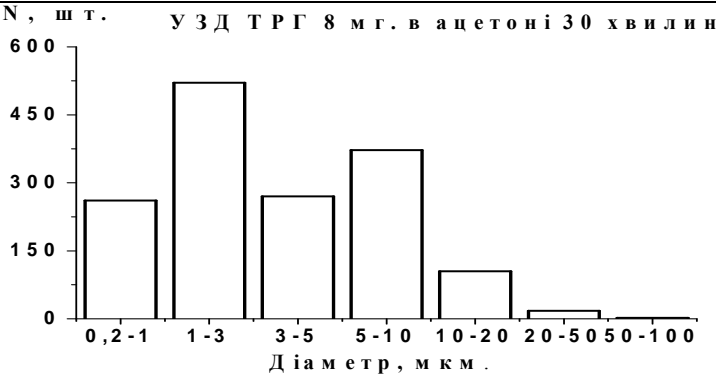
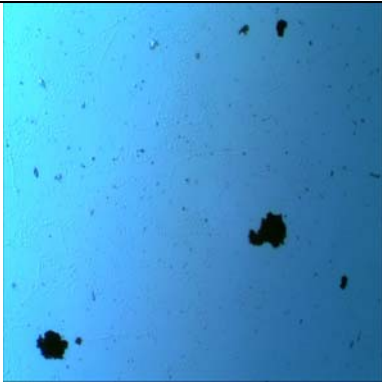
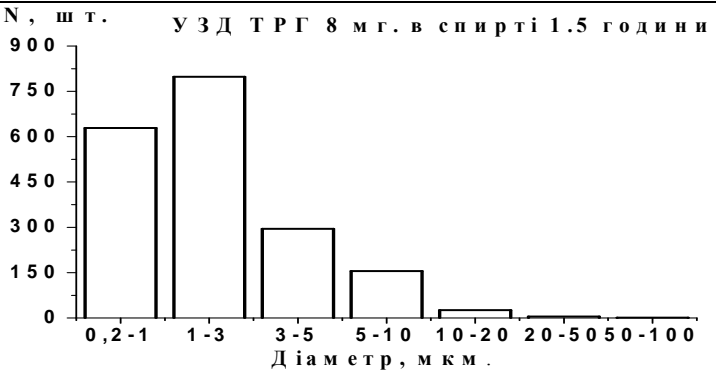
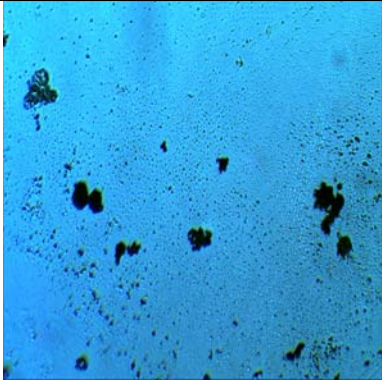
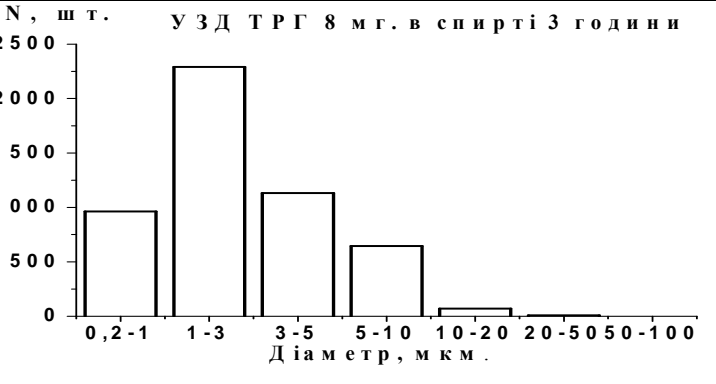
хв. (спирт), для 180 хв. (ацетон) і для 20 годин (вода), утворилася однорідна темна завись, яка не осіла за 24 години і не мала частин ТРГ, які б плавали на поверхні. Осіли великі і важкі пластинки графіту, які сформували темну фазу, прозору - зважені дрібні і легкі (або пористі (при малому часі УЗД) або тонкі в декілька шарів графіту ГНП (при великому часі УЗД)) частинки

графіту, які візуально видно не були.

Для дослідження морфології та розподілу за розмірами частинок диспергованого ТРГ по краплі суспензії з середини темної і прозорої частини нанесено на скляні підкладки (9 штук по 3 для кожного середовища), на яких після випаровування спирту, ацетону та води залишилися тільки частинки графіту.

Таблиця 2

Оптичні зображення та діаграми розподілу частинок диспергованого ТРГ за розмірами (по діаметру) після УЗД ТРГ в ацетоні 30 хвилин, 1.5 години і 3 години.

Час УЗД в ацетоні	Оптичне зображення (740-740 мкм <sup>2</sup> )	Діаграми розподілу частинок диспергованого ТРГ за розмірами (по діаметру)
30 хвилин		<p>N, шт. УЗД ТРГ 8 мг. в ацетоні 30 хвилин</p>  <p>Діаметр, мкм.</p>
1.5 години		<p>N, шт. УЗД ТРГ 8 мг. в спирті 1.5 години</p>  <p>Діаметр, мкм.</p>
3 години		<p>N, шт. УЗД ТРГ 8 мг. в спирті 3 години</p>  <p>Діаметр, мкм.</p>

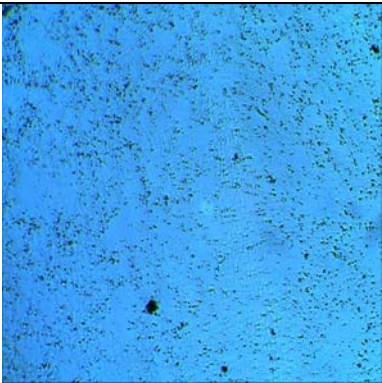
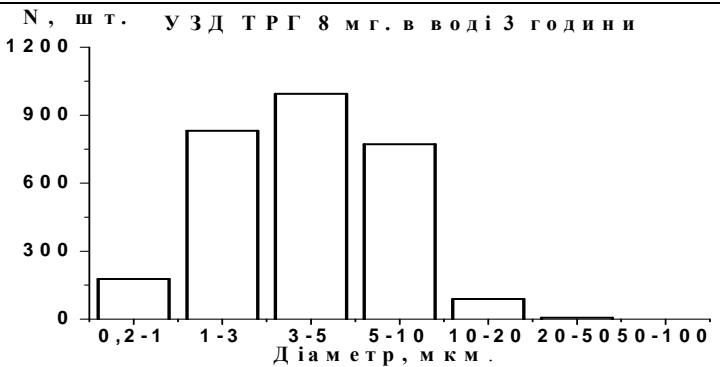
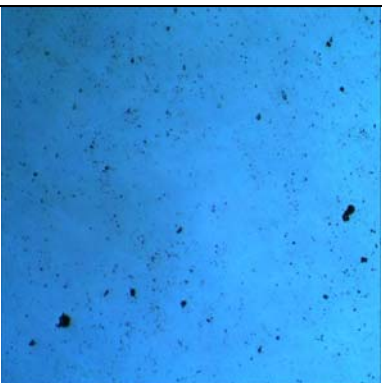
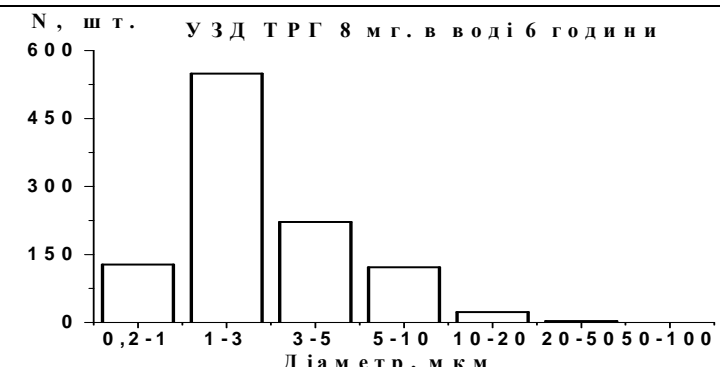
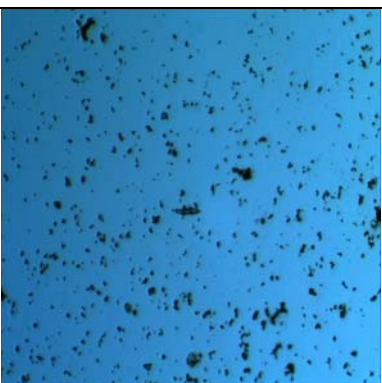
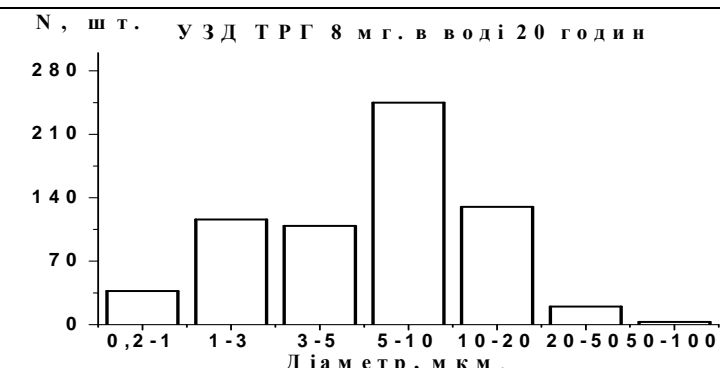
За допомогою оптичного мікроскопа МИКМЕД-1 з приставкою ETREK РСМ-510 були отримані оптичні зображення, які перетворювалися за допомогою програми Nova в 3D-зображення та отримані гістограми щільності розподілу частинок диспергованого ТРГ. Морфологія найбільш дрібних частинок диспергованого ТРГ (суспензії), була досліджена

при використанні зондової НаноЛабораторії ІНТЕГРА, зроблені СЕМ зображення розміром  $1 \cdot 1 \text{ мкм}^2$ .

Результати дослідження методом оптичної мікроскопії структурно-морфологічних особливостей диспергованого УЗ 8 мг ТРГ в ацетоні представлені в таблиці 1.

Таблиця 3

Оптичні зображення та діаграми розподілу частинок диспергованого ТРГ за розмірами (по діаметру) після УЗД ТРГ в воді 3 години, 6 годин і 20 години.

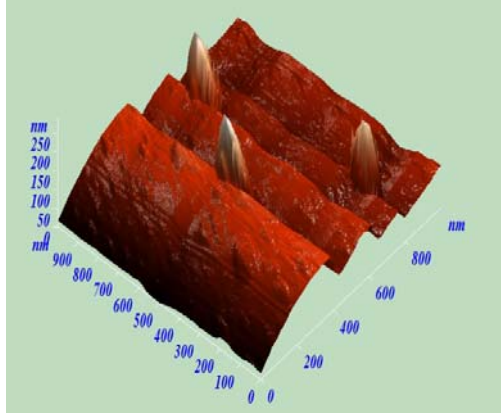
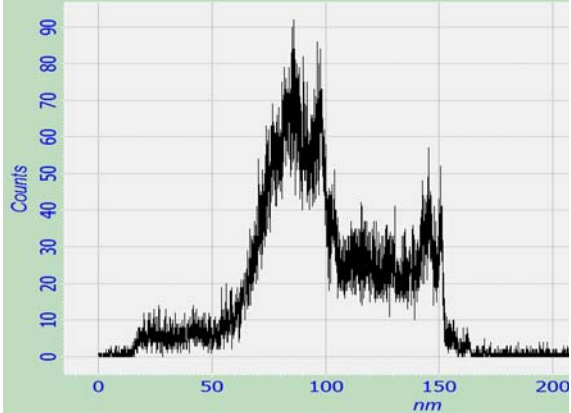
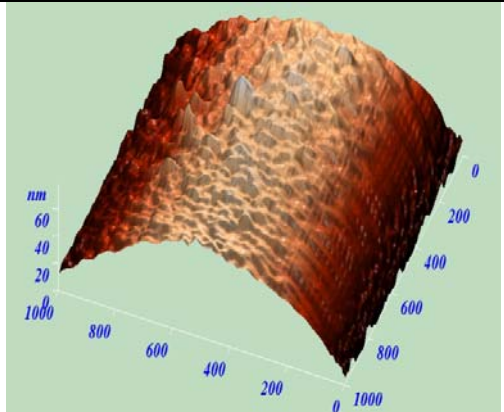
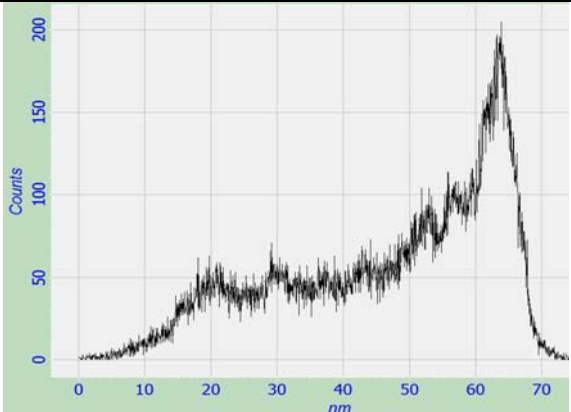
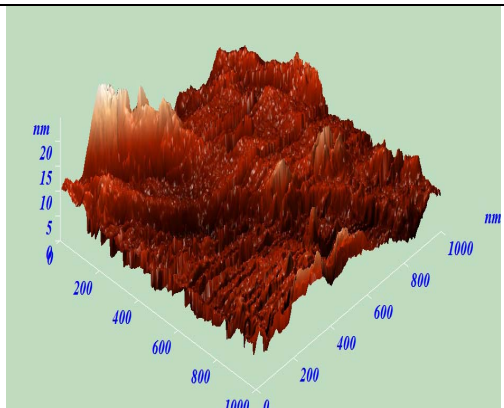

Час УЗД в воді	Оптичне зображення (740-740 мкм <sup>2</sup> )	Діаграми розподілу частинок диспергованого ТРГ за розмірами (по діаметру)
3 години		<p>N, шт. УЗД ТРГ 8 мг. в воді 3 години</p> 
6 годин		<p>N, шт. УЗД ТРГ 8 мг. в воді 6 години</p> 
20 годин		<p>N, шт. УЗД ТРГ 8 мг. в воді 20 годин</p> 



Було виявлено, що при збільшенні часу УЗД ТРГ, що плавають на поверхні і значно зростає в спирті зменшується число пористих частинок кількість вже розбитих частинок графіту у

Таблиця 4

Порівняльний аналіз SEM зображень та гістограм густини розподілу диспергованих в різних середовищах частинок ТРГ по висоті (товщині), отриманих із результатів атомно-силової мікроскопії. Час диспергування відповідає завершенню процесу розбиття поруватих частинок ТРГ на окремі нанопластинки і переходу їх у зважений стан.

SEM зображення	Гістограми розподілу частинок графіту за товщиною	Розміри частинок ГНП
У спирті 3 год. ( $1 \cdot 1 \text{ мкм}^2$ )		
		Середня товщина ГНП – 55нм; ширина розподілу – (15-160)нм
В ацетоні 6 год. ( $1 \cdot 1 \text{ мкм}^2$ )		
		Середня товщина ГНП – 63нм; ширина розподілу – (5-70)нм
У воді 20 год. ( $1 \cdot 1 \text{ мкм}^2$ )		
		Середня товщина ГНП – 8нм; ширина розподілу – (1-17)нм

зваженому стані.

Як видно з табл. 1., для суспензії спостерігається зменшення розмірів фрагментів пористих частинок ТРГ і їх кількості, в той час як збільшується кількість дуже дрібних і легких частинок ГНП при збільшенні часу УЗД. Із збільшенням часу УЗД спостерігаємо збільшення загальної кількості зважених частинок графіту, а також зміну розмірів найбільшої кількості частинок графіту (максимум на діаграмах) від 5-10 мкм. Для 30 хв. УЗД до 1-3 мкм. для 180 хв. УЗД.

Такий перерозподіл зважених в спирті частинок графіту за розмірами (діаметр) при збільшенні часу УЗД свідчить про утворення легких частинок ГНП більшого діаметру (1-3 мкм.), але при цьому досить тонких (можливо навіть вони складаються з декількох шарів графіту). Оптимальний час утворення ГНП після диспергування ТРГ в спирті - 90 хвилин.

При УЗД частинок ТРГ в ацетоні були отримані аналогічні результати з оптичної мікроскопії. В таблиці 2 представлені результати дослідження структурно-морфологічних характеристик ТРГ, УЗ диспергованого в ацетоні.

Як видно з діаграм, середній діаметр диспергованих у ацетоні частинок графіту становить 1-3 мкм, зустрічаються також частинки діаметром від 5-10 мкм. для 30 хв. УЗД, і 0,2-1 мкм. для 90 і 180 хв. Оптимальний час утворення ГНП після диспергування ТРГ в ацетоні - 180 хвилин.

В таблиці 3 представлені результати дослідження структурно - морфологічних особливостей диспергування УЗ ТРГ у воді.

З діаграм видно, що при збільшенні часу диспергування ТРГ в воді збільшується кількість агломерованих графітових пластинок розміром від 5-10 мкм. Особливістю УЗД ТРГ в воді є те, що частинки не тонуть в воді, а плавають на поверхні води – це ускладнює їх руйнування і тому збільшує час для утворення ГНП до 20 годин. Після 3 годин УЗД ТРГ в воді незначна частина зруйнованих черв'яків ТРГ тоне так, як зменшується поруватість цих частин і їх середній діаметр варіюється від 1-10

мкм, 20 годин диспергування призводить до зменшення кількості частинок ГНП в суспензії. Диспергування у воді дає нам частинки ГНП більш легкі, менш пористі і збільшує їх діаметр в 2-3 рази при повному розбитті та утворенні темної зависі, також покращує їх аспектне співвідношення.

Для оцінки діаметра і товщини нанопластинок графіту, отриманих із ТРГ ультразвуковим диспергування, були проведені дослідження частинок графіту із суспензії диспергованої суміші з використанням атомно-силового мікроскопа. Проводився порівняльний аналіз розмірів частинок ТРГ, які були отримані при максимальній тривалості впливу УЗ в різних середовищах – 1.5 години УЗД ТРГ в спирті, 3 години УЗД ТРГ в ацетоні і 20 годин УЗД ТРГ у воді. Були отримані СЕМ зображення частинок, перетворені в 3D-картинки, сканування проводилось з ділянок  $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ , а також гістограми щільності розподілу диспергованих частинок ТРГ по висоті (товщині). В таблиці 4 представлені результати аналізу отриманих СЕМ зображень диспергованих в різних середовищах і протягом різного часу УЗД частинок ТРГ.

Як видно з табл. 4, при завершенні процесу розбиття пористих частинок ТРГ на окремі нанопластинки середня товщина дрібних частинок (діаметром до 1 мкм) становить порядку 55-65 нм при розбитті в спирті і в ацетоні, а для ТРГ, розбитого у воді - середня товщина дрібних частинок графіту - 8 нм.

Встановлено, що за часовим показником найбільш ефективно проводити УЗД ТРГ в спирті, при якому кількість розбитого (диспергованого) на окремі графітові пластинки ТРГ по відношенню до загальної маси графіту при одній і тій же тривалості УЗД є максимальною в порівнянні із УЗД в інших середовищах. Найдовше процес УЗД ТРГ на окремі нанопластинки відбувається у водному середовищі, проте для останнього отримуємо ГНП з меншою товщиною і більшим діаметром, тобто з високим коефіцієнтом

форми, що є кращим для виготовлення полімерних композиційних матеріалів з низьким порогом перколяції в електропровідності.

### Висновки

1. Проведено ультразвукове диспергування терморозширеного графіту в різних рідинних середовищах з метою отримання графітових нанопластинок.

2. При дослідженні характеру гранулометричного складу графітових нанопластинок, отриманих при ультразвуковому диспергуванні в різних середовищах, було встановлено, що найбільш ефективно відбувається диспергування ТРГ в спирті, в той час як диспергування у воді вимагає досить великих часів впливу УЗ для повного розбиття ТРГ на окремі графітові нанопластинки.

3. Дослідження методом атомно-силової мікроскопії показали, що товщина і діаметр отриманих графітових пластинок визначається розміром пор і товщиною стінок пор у вихідному терморозширеному графіті. Було встановлено, що в результаті тривалого УЗД ТРГ в різних середовищах утворюються графітові нанопластинки з середньою товщиною близько 55-65 нм і діаметром від 1 до 3 мкм.

### Список використаних джерел

1. Du J.-H., Bai J., Cheng H.-M. The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites.- eXPRESS Polymer Letters.- 2007.- Vol.1.- № 5.- P. 253–273.

2. Hernandez Y. R., Gryson A., Blighe F. M., Cadek M., Nicolosi V., Blau W. J., Gunkoc Yu. K., Coleman J. N. Comparison of carbon nanotubes and nanodisks as percolative fillers in electrically conductive composites. Scripta Materialia.-2008.- № 58. - P. 69–72.

3. Cerzard A., Mcrae E., Mareche J. F., Furdin G., Duforts M., Deleuzes C. Composite based on micron-sized exfoliated graphite particles: electrical conduction, critical exponents and anisotropy. J. Phys.Chem. Solids.-1996.-Vol. 57.-№ 6-8. – P.7 15-718.

2. Yu A., Ramesh P., Itkis M. E., Bekyarova E., Haddon R. C. Graphite nanoplatelet-epoxy composite thermal interface materials.-California: J. Phys. Chem. C, -2007. -Vol. 111, №. 21. - P. 7565-7569.

3. Пат. 40256А Україна, МПК6 C01B31/04. Пристрій для одержання терморозширеного графіту /Харьков Є.І., Лисов В.І., Мацуї Л.Ю., Вовченко Л.Л., Цуруль М.Ф., Морозовська Н.О.; заявник і патентовласник КНУ ім. Т.Г. Шевченка. – №2000116217; заявл. 02.11.2000; опубл. 16.07.2001, Бюл.№6.

4. Geng Y., Wang S. J., Kim J.-K. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. Journal of Colloid and Interface Science. – 2009.- № 336.- P. 592–598.

5. Weng W.-G., Chen G.-H., Wu D.-J. Lin Z.-Y., Yan W.-L. Preparation and characterizations of nanoparticles from graphite via an electrochemically oxidizing method. Synthetic Metals. - 2003. - № 139. - P. 221–225.

6. Chattopadhyay J., Mukherjee A., Chakraborty S., Kangb J., Loosc P. J., Kellyb K. F., Schmidta H. K., Billupsa W.E. Exfoliated soluble graphite. C A R B ON. – 2009.- № 4 7.- P. 2 9 4 5 –2 9 4 9.

7. Dideykin A. T., Sokolov V. V., Sakseev D. A., Baidakova M. V., Wool A. J. Free graphene films of expanded graphite. Journal of Applied Physics.- 2010.-V.80.- № 9.-P. 146-149.

Надійшла до редколегії 09.01.2013