

Д. Б. Наседкін, І. В. Бабіч, Ю. В. Плюто

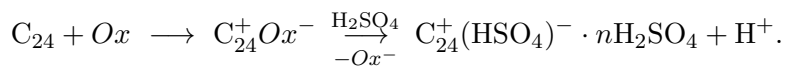
Вивчення графенових наноблоків у терморозширеному графіті

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. Т. Картелем)

На прикладі терморозширеного графіту з площею питомої поверхні $52 \text{ м}^2/\text{г}$, синтезованого шляхом інтеркалювання H_2SO_4 у присутності $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, показано, що розмір графенових наноблоків та кількість графенових шарів у них можуть бути оцінені дифрактометричним і адсорбційним методами. Згідно з розрахунками за рівнянням Дебая–Шеррера, товщина графенових наноблоків дорівнювала 27 нм у випадку використання рефлексу (002) і 24 нм для рефлексу (004) , що відповідає 81 і 72 графеновим шарам у наноблоці відповідно. Розрахунок з використанням адсорбційних даних та запропонованої моделі свідчить, що середня товщина наноблоків 18 нм ; це відповідає 54 графеновим шарам у наноблоці.

Терморозширений графіт (ТРГ) — наноматеріал з унікальними фізико-хімічними властивостями. На відміну від природного графіту, насипна вага якого дорівнює близько $1 \text{ г}/\text{см}^3$, а площа питомої поверхні — близько $1 \text{ м}^2/\text{г}$, показники для ТРГ відповідно становлять $0,001\text{--}0,1 \text{ г}/\text{см}^3$ та $10\text{--}100 \text{ м}^2/\text{г}$ [1, 2]. Якщо природний графіт існує в формі послідовних графенових шарів, розташованих на відстані $0,335 \text{ нм}$ один від одного і зв'язаних слабкими силами ван дер Ваальса [3, 4], то терморозширений графіт існує в формі окремих графенових наноблоків [5, 6].

Перша стадія синтезу ТРГ (рис. 1) включає окиснювальне інтеркалювання, в результаті чого молекули інтеркалantu проникають між графеновими шарами [5]. На прикладі утворення бісульфату графіту схему в спрощеному вигляді можна навести таким чином:



Під час другої стадії — термоудару (різкому нагріванні до $873\text{--}1473 \text{ К}$ впродовж кількох секунд або хвилин) відбувається швидке газотворення за рахунок інтеркалantu (в дано-

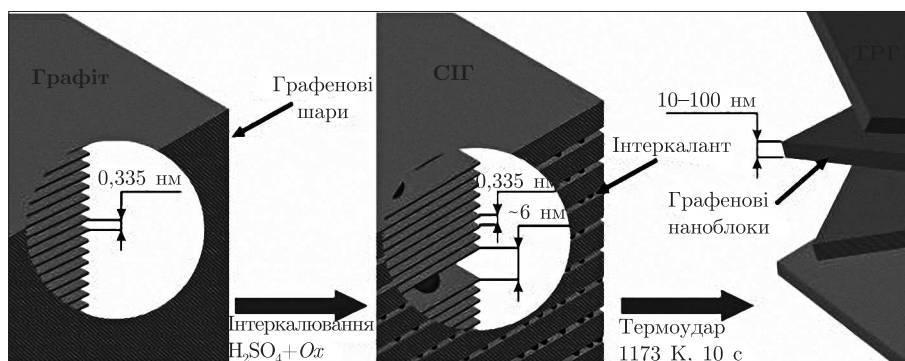


Рис. 1. Механізм утворення ТРГ з графіту

му випадку молекул H_2SO_4), що призводить до розшарування щільної структури графіту в місцях розташування інтеркалтанту та утворення окремих графенових наноблоків [7]:



Такі макрохарактеристики ТРГ, як насипна вага та площа питомої поверхні безпосередньо залежать від розміру графенових наноблоків [8]. Головною характеристикою цього матеріалу на нанорівні є розмір окремих графенових наноблоків ТРГ та кількість графенових шарів у них.

Мета роботи авторів даного повідомлення — оцінка розміру наноблоків у терморозширеному графіті та кількості графенових шарів у них методами дифрактометричного та адсорбційного аналізу.

Експериментальна частина. Природний графіт марки ГСМ-1 (графіт спеціальний малозольний Завальєвського родовища, ГОСТ 17022) інтеркалювали 95%-ю сірчаною кислотою в присутності біхромату калію при кімнатній температурі впродовж 1 год (співвідношення компонентів інтеркаляційної суміші $\text{C} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 1,00 : 7,40 : 0,24$). Отриманий продукт, який промивали дистильованою водою до нейтрального рН та висушували при кімнатній температурі до постійної маси, піддавали термоудару в муфельній печі малими порціями при 1173 К впродовж 10 с.

Мікрофотографії графіту та ТРГ отримували на сканувальному електронному мікроскопі (SEM) LEO 1550 FEG-SEM. *Структурні характеристики* зразків визначали методом дифракції рентгенівських променів на приладі ДРОН-3М (ЛОМО, Росія). Дифрактограми реєстрували з використанням CuK_α ($\lambda = 0,15418$ нм) випромінювання анода (потужність і сила струму дорівнювали 30 кВ й 20 мА відповідно), Ni фільтра у відбитому промені та геометрії зйомки — за Бреггом–Брентано. Для оцінки уширення рефлексів застосовували метод вимірювання з внутрішнім стандартом. Усі зразки змішували з NaCl у співвідношенні 1 : 1 за масою, перетирали та закріплювали в кюветі за допомогою вазелінового масла. Густина графіту визначали експериментально за допомогою пікнометричного методу [9] з використанням етилового спирту. *Сорбційні характеристики* зразків вивчали на приладі Micromeritics TriStar 3000.

Обговорення результатів. На знімках мікрофотографій (SEM) зразків, наведених на рис. 2, помітні істотні морфологічні зміни графіту, що відбулися внаслідок його терморозширення, зокрема розшарування щільної структури графіту (*a*) на окремі пластини (*b*) та часткове гофрування поверхні (*b*, *c*).

Дифрактограми зразків графіту (*a*) й ТРГ (*b*) ілюструє рис. 3. Обидві дифрактограми характеризуються наявністю рефлексів площин (002) й (004) графіту [2, 10]. Їх інтенсивність помітно зменшується при переході від графіту до ТРГ. Істотний зсув ліній в напрямі збільшення або зменшення кута рефлексу не спостерігається, а профіль ліній є симетричним. Це свідчить про впорядкованість кристалічної структури графіту та збереження її в результаті терморозширення.

Крім того, на дифрактограмі зразка ТРГ в області 41° – 44° не спостерігається поява рефлексів площин (100) й (101), характерних для ромбодричної та турбостратної структур графіту, що підтверджує відсутність зміни форми графітної структури та зсуву графенових шарів один відносно одного у випадковому напрямі в межах одного наноблока для терморозширеного зразка [1, 4].

Для оцінки товщини графенових наноблоків ТРГ за уширенням дифракційних піків порівнювали значення півширин основних рефлексів дифрактограми ТРГ із стандартом.

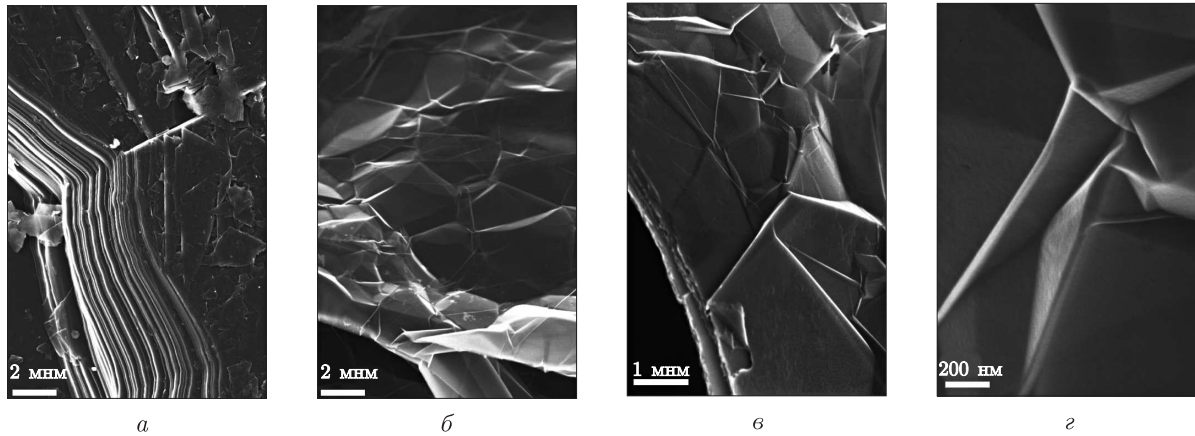


Рис. 2. Мікрофотографії зразків графіту (*a*) та ТРГ (*б-г*)

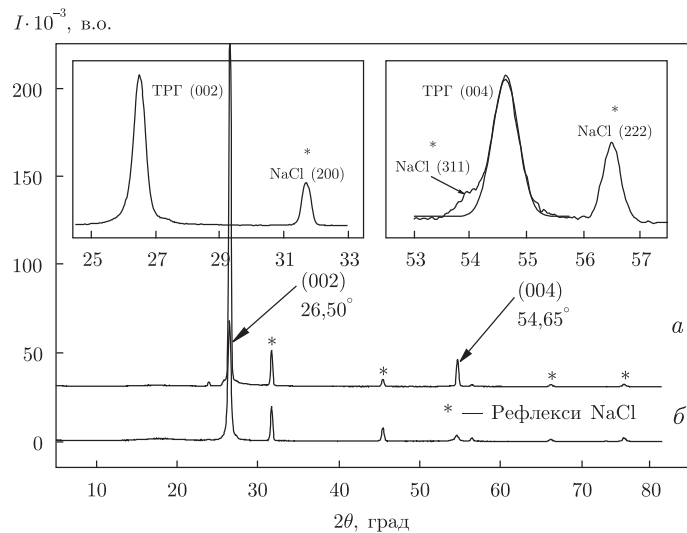


Рис. 3. Дифрактограми зразків графіту (*a*) та ТРГ (*б*)

Для зменшення впливу апаратного уширення було обрано піки стандарту, максимально наближених до піків зразка. Так, рефлексам ТРГ (002) й (004) відповідають рефлекси NaCl (200) й (222), згідно з даними [11].

Розмір кристалітів зразка ТРГ оцінювали з аналізу уширення піків дифрактограми, що відбувається внаслідок когерентного розсіяння рентгенівських променів. Розмір зони когерентного розсіяння D визначали за рівнянням Дебая–Шеррера [12]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

де K — коефіцієнт форми кристаліту, що для випадку кубічної форми дорівнює 0,94; λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання; θ — брегівський кут; β — значення уширення піка, що визначається за рівнянням Уоррена [13] $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ як відхилення значення півширини B досліджуваного зразка від значення півширини b стандарту.

Експериментальні дані дифракційних піків такі, як кути 2θ , їх ширина на піввисоті (півширина) B та індекси Міллера відповідних ліній наведені в табл. 1. Враховуючи незмінне

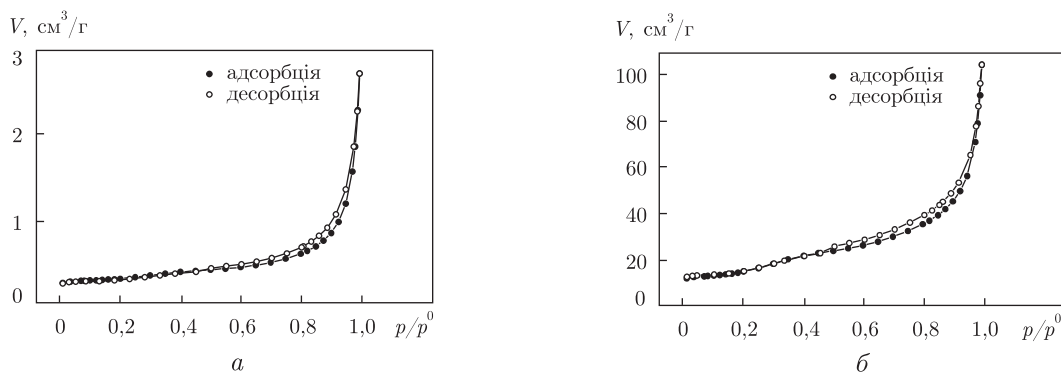


Рис. 4. Ізотерми адсорбції азоту на зразках графіту (а) та ТРГ (б)

положення рефлексу площини (002), що відповідає розрахованій (в нм) за рівнянням Бреґга $d = \lambda / (2 \sin(\theta) \cdot 10)$ міжплощинній відстані у 0,335 нм [3], було визначено кількість графенових шарів у наноблоці.

Згідно з розрахунками за рівнянням Дебая–Шеррера, товщина графенових наноблоків дорівнювала 27 нм для рефлексу (002) та 24 нм — для рефлексу (004), що відповідає 81 й 72 графеновим шарам у наноблоці (див. табл. 1).

Розмір графенових наноблоків також оцінювали з аналізу площі питомої поверхні. Ізотерми сорбції азоту на зразках графіту й ТРГ, що демонструє рис. 4, відносяться до III типу з початком полімолекулярної адсорбції в області високих значень відносного тиску p/p^0 , а наявність петлі гістерезису III типу з початком близько 0,45–0,50 p/p^0 свідчить про присутність щілиноподібних мезопор, утворених агрегацією пластинчастих наночастинок графіту [14]. Розрахунки методом БЕТ показали значне зростання площі питомої поверхні з 1 м²/г для графіту до 52 м²/г для ТРГ.

Адсорбційні характеристики ТРГ було використано для розрахунку розміру наноблоків ТРГ та кількості графенових шарів. Для цього нами запропоновано модель наноблока, яка для спрощення розрахунків припускає, що базальна поверхня наноблока ТРГ має квадратну форму зі стороною c , а товщина наноблока t значно менша лінійних розмірів c базальної поверхні.

У рамках цієї моделі повна площа поверхні a наноблока становитиме

$$a = 2c^2 + 4ct, \quad (1)$$

а маса наноблока дорівнюватиме

$$m = \rho V = \rho c^2 t, \quad (2)$$

де ρ — густина графіту.

Таблиця 1

Рефлекси зразка ТРГ та стандарту	2θ , град	B , град	Середня товщина графенових наноблоків, нм	Кількість графенових шарів у наноблоці
C (002)	26,50	0,44	27	81
NaCl (200)	31,75	0,30		
C (004)	54,62	0,54	24	72
NaCl (222)	56,50	0,37		

Беручи до уваги, що $t \ll c$, питому поверхню s можна розрахувати за формулою

$$s = \frac{a}{m} = \frac{2c^2 + 4ct}{\rho c^2 t} \approx \frac{2}{\rho t}, \quad (3)$$

а товщину наноблока —

$$t = \frac{2}{\rho s}.$$

Використовуючи експериментальні дані площі питомої поверхні ТРГ ($52 \text{ м}^2/\text{г}$), визначену експериментально густину графіту ($2,16 \text{ г}/\text{см}^3$, що не суперечить літературним даним: $1,9$ – $2,72$ і $2,2 \text{ г}/\text{см}^3$ [15]), а також міжплощинну відстань ($0,335 \text{ нм}$ [3]), було розраховано середню товщину наноблоків і кількість графенових шарів, що їх утворюють. Розрахунок показав, що середня товщина наноблоків дорівнювала 18 нм , що відповідає 54 графеновим шарам у наноблоці.

Таким чином, на прикладі терморозширеного графіту з питомою поверхнею $52 \text{ м}^2/\text{г}$, синтезованого шляхом інтеркалювання H_2SO_4 у присутності $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, показано, що розмір графенових наноблоків та кількість графенових шарів у них можна оцінювати дифрактометричним й адсорбційним методами. Згідно з розрахунками за рівнянням Дебая–Шеррера, товщина графенових наноблоків становила 27 нм у випадку використання рефлексу (002) та 24 нм — для рефлексу (004), що відповідає 81 та 72 графеновим шарам у наноблоці відповідно. Розрахунок із використанням адсорбційних даних та запропонованої моделі свідчить про середню товщину наноблоків 18 нм , що відповідає 54 графеновим шарам у наноблоці.

1. Radovic L. R. Chemistry and Physics of Carbon. Vol. 30. – New York: CRC Press, 2008. – 244 p.
2. Fukuda K., Kikuya K., Isono K. et al. Foliated natural graphite as the anode material for rechargeable lithium-ion cells // J. Power Sources. – 1997. – **69**, No 1./2. – P. 165–168.
3. Pierson H. O. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing and applications. – Albuquerque; New Mexico: Noyes Publ., 1993. – 402 p.
4. Chen G., Weng W., Wu D. et al. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique // Carbon. – 2004. – **42**, No 4. – P. 753–759.
5. Radovic L. R. Chemistry and Physics of Carbon: A Series of Advances. Vol. 29. – New York: Marcel Dekker, 2004. – 430 p.
6. Chen G., Wu C., Weng W. et al. Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite // Polymer. – 2003. – **44**, No 6. – P. 1781–1784.
7. Camino G., Duquesne S., Delobel R. et al. Mechanizm of Expandable Graphite. Fire retardant Action in Polyurethanes / Eds. G.L. Nelson, C. A. Wilkie. Fires and polymers: materials and solutions for hazard prevention. – Washington: ACS Publ., 2001. – P. 90–109.
8. Vittori-Antisari M., Montone A., Jovic N., Piscopiello E. Low energy pure shear milling. A method for the preparation of graphite nano-sheets // Scripta Mater. – 2006. – **55**, No 11. – P. 1047–1050.
9. Powder technology handbook. 3-rd ed. / Ed. by H. Masuda, K. Higashitani, H. Yoshida. – New York: CRC Press, 2006. – 878 p.
10. Sun G., Li X., Qu Y. et al. Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique // Mater. Lett. – 2008. – **62**, No 4./5. – P. 703–706.
11. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Card No 05-0628.
12. Cullity B. D., Stock S. R. Element of X-Ray diffraction. 3-th ed. – Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 2001. – 664 p.
13. Bergeret G., Gallezot P. Particle size and dispersion measurements / Eds. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp // Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2-nd ed. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – P. 738–765.

14. Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations) // Pure and Appl. Chem. – 1985. – **57**, No 4. – P. 603–619.
15. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 90-th ed. / Ed.-in-Chief D. R. Lide. – 2010. – 2760 p.

Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 14.03.2011

D. B. Nasiedkin, I. V. Babich, Yu. V. Plyuto

Investigation of graphene nanoblocks in expanded graphite

Using expanded graphite with 52 m²/g of specific surface area synthesized by the intercalation of H₂SO₄ in the presence of K₂Cr₂O₇, it is shown that dimensions of graphen nanoblocks can be estimated with diffractometric and adsorption methods. According to the calculation by the Scherrer Formula, the thickness of graphen nanoblocks amounts to 27 nm for (002) reflex and 24 nm for (004) reflex, which corresponds to 81 and 72 graphene sheets in a nanoblock, respectively. The calculation by adsorption data with the usage of the introduced model gives the averaged thickness of nanoblocks to be 18 nm, which corresponds to 54 graphene sheets in a nanoblock.