

МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ АДСОРБЦІЙНОГО МЕТОДУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ТОВЩИНИ НАНОБЛОКІВ У ТЕРМОРОЗШИРЕНОМУ ГРАФІТІ

Д.Б. Насєдкін¹, І.В. Бабіч², Ю.В. Плюто¹

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

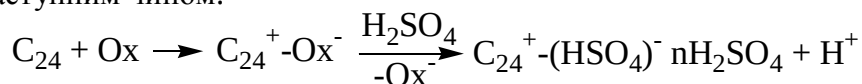
²Університет Твенте, а/я 217, 7500 AE Енсхеде, Нідерланди

Адсорбційний метод був застосований для оцінки розмірів наноблоків ТРГ та кількості графенових шарів в них. Для синтезованих зразків розмір наноблоків склав 18-36 нм, а кількість графенових шарів була в межах 50-100. Розрахунок розміру наноблоків ТРГ із використання як моделі наноблоку ТРГ з базальною поверхнею квадратної форми, так і моделі наноблоку ТРГ з базальною поверхнею круглої форми приводить до однакових результатів. Результати, отримані за допомогою використаних моделей будови наноблоків ТРГ, відповідають даним вивчення наноблоків дифрактометричним методом.

Вступ

Терморозширений графіт (ТРГ) завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям перспективний для використання як композиційного матеріалу, носія каталізаторів, сорбентів тощо [1]. На відміну від природного графіту, насипна вага якого складає близько 1 г/см³, а питома поверхня лише близько 1 м²/г, відповідні показники для ТРГ сягають (1–100)·10⁻³ г/см³ та 10-100 м²/г [1–3]. Якщо природний графіт існує в формі послідовних графенових шарів, розташованих на відстані 0,335 нм один від одного і зв'язаних слабкими ван-дер-ваальсовими силами [4–6], то терморозширений графіт складається з окремих графенових наноблоків [7, 8].

Перша стадія синтезу ТРГ включає окислювальне інтеркалювання, в результаті чого молекули інтеркаланту проникають між графеновими шарами [7, 9, 10]. На прикладі утворення бісульфату графіту схема в спрощеному вигляді може бути зображена наступним чином:



Під час другої стадії – термоудару – різкому нагріванні до 600–1200°C протягом кількох секунд чи хвилин відбувається швидке газоутворення за рахунок інтеркаланту (в даному випадку молекул H₂SO₄), що призводить до розшарування щільної структури графіту в місцях розташування інтеркаланту та утворення окремих графенових наноблоків [11–13].



На відміну від таких макрохарактеристик ТРГ, як насипна вага та питома поверхня, головною характеристикою цього матеріалу на нанорівні є розмір наноблоків ТРГ та кількість графенових шарів в них. Незважаючи на залежність адсорбційної здатності ТРГ від розміру наноблоків [14, 15], можливість використання цього підходу для оцінки їх структурних характеристик теоретично не обґрунтована та експериментально не перевірена.

Метою роботи були теоретичне обґрунтування та експериментальна перевірка можливості застосування адсорбційного методу для розрахунку розміру наноблоків ТРГ та кількості графенових шарів в них на прикладі зразків ТРГ, синтезованих із використанням різних окисників.

Експериментальна частина

Зразки ТРГ синтезували шляхом інтеркаляції природного графіту марки ГСМ-1 (графіт спеціальний малозольний Завальвського родовища, ГОСТ 17022) з наступним термоударом сполук інтеркальованого графіту (СІГ). Інтеркаляцію проводили сірчаною кислотою при кімнатній температурі протягом 1 год в присутності таких окисників, як $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ або H_2O_2 . Назва зразка та співвідношення компонентів інтеркаляційної суміші наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Вагове співвідношення компонентів інтеркаляційної суміші

Зразок	Масове співвідношення компонентів інтеркаляційної суміші
графіт	—
ТРГ-1	$\text{C} : \text{H}_2\text{SO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1 : 2,0 : 0,70$
ТРГ-2	$\text{C} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 1 : 7,4 : 0,24$
ТРГ-3	$\text{C} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 5,9 : 0,08$

Після промивки дистильованою водою до нейтрального рН та висушування при кімнатній температурі до постійної ваги СІГ піддавали термоудару у муфельній печі малими порціями при температурі 900°C протягом 10 с. Для синтезу використовували реактиви категорії х.ч., концентрація сірчаної кислоти – 95 %, пероксиду водню – 30 % по масі.

Мікрофотографії зразків виконані на скануючому електронному мікроскопі (СЕМ) LEO 1550 FEG-SEM. Сорбційні характеристики графіту та синтезованих зразків ТРГ вивчалися на приладі Micrometrics TriStar 3000. Структурні характеристики зразків визначали методом дифракції рентгенівських променів на приладі дрон-3М (ЛОМО, Росія). Дифрактограми реєстрували з використанням CuK_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) випромінювання аноду (потужність і сила струму дорівнювали 30 kV і 20 mA відповідно), Ni фільтра у відбитому промені і геометрії зйомки за Бреггом-Брентано. Для кількісного співставлення результатів застосовували метод вимірювання з внутрішнім стандартом (NaCl). Усі зразки змішували з NaCl у співвідношенні 1:1 по масі, перетирали та закріплювали в кюветі за допомогою вазелінового масла.

Обговорення результатів

На знімках мікрофотографій (СЕМ) зразків, наведених на рис. 1, помітні суттєві морфологічні зміни графіту, що відбулися внаслідок його терморозширення.

Ізотерми сорбції азоту на зразках графіту та ТРГ відносяться до III типу з початком полімолекулярної адсорбції в області високих значень відносного тиску p/p° , а наявність петлі гістерезису III типу з початком близько 0,45-0,50 p/p° свідчить про присутність щілиноподібних мезопор, утворених агрегацією пластинчатих наночастинок графіту [16]. Для ілюстрації на рис. 2 наведені ізотерми адсорбції азоту на зразках графіту (а) та ТРГ-2 (б). Розрахунки питомої поверхні зразків графіту та ТРГ за методом БЕТ наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Питома поверхня зразків графіту та ТРГ

Зразок	Питома поверхня, $\text{m}^2/\text{г}$	Об'єм мікропор, $\times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{г}$
графіт	1	—
ТРГ-1	32	6,5
ТРГ-2	52	10,0
ТРГ-3	26	7,0

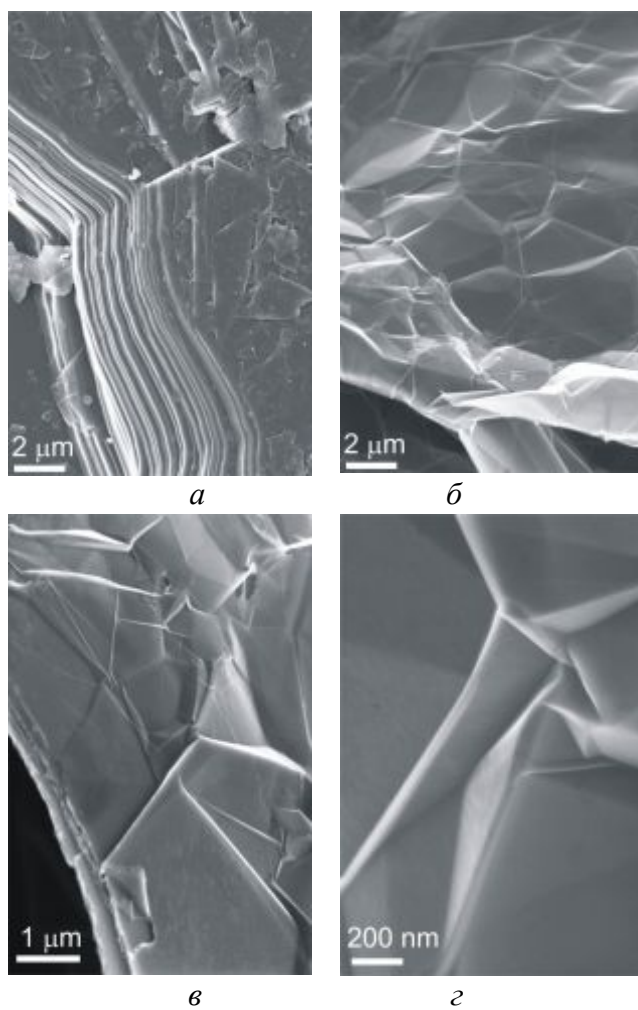


Рис. 1. Мікрофотографії зразків графіту (а) та ТРГ (б-г).

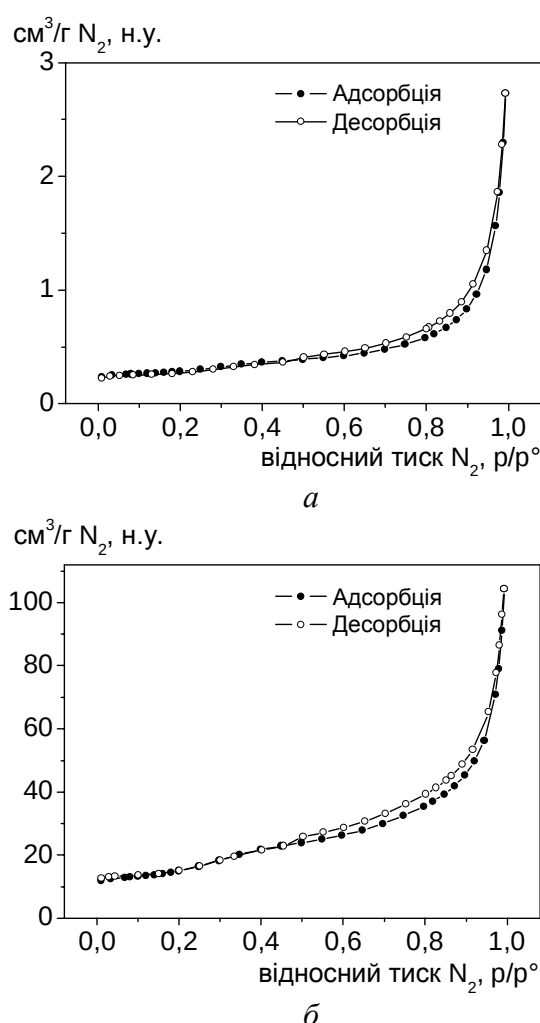


Рис. 2. Ізотерми адсорбції азоту на зразках графіту (а) та ТРГ-3 (б).

Для розрахунку розміру наноблоків ТРГ та кількості графенових шарів в них на основі адсорбційних даних запропоновані наступні моделі.

Модель наноблоку з базальною поверхнею квадратної форми

Припустимо, що базальна поверхня наноблоку ТРГ має квадратну форму зі стороною s , а його товщина t значно менша лінійних розмірів. Таким чином, повна площа поверхні a наноблоку складає

$$a = 2s^2 + 4st; \quad (1)$$

а маса наноблоку дорівнює

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

де ρ – густина графіту, що складає $2,16 \text{ г/см}^3$.

Виходячи з формул (1) та (2) і приймаючи до уваги, що $t \ll s$, питому поверхню можна представити в вигляді наступної залежності:

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

звідки $t = \frac{2}{\rho s}.$

Якщо для розрахунку використовувати значення величин у загальноновживаних розмірностях (t - нм, ρ - г/см³ і S - м²/г), формула матиме вигляд:

$$t = \frac{2 \cdot 10^3}{\rho s}. \quad (4)$$

Модель наноблоку з базальною поверхнею круглої форми

Припустимо, що базальна поверхня наноблоку ТРГ має круглу форму із радіусом r , а його товщина t значно менша діаметру. Повна площа поверхні a наноблоку складає

$$a = 2\pi r^2 + 2\pi r t; \quad (5)$$

а маса наноблоку дорівнює

$$m = \rho V = \rho \pi r^2 t, \quad (6)$$

де ρ - густина графіту, що складає 2,16 г/см³.

Виходячи з формул (5) та (6) і приймаючи до уваги, що $t \ll r$, питому поверхню можна навести в вигляді залежності:

$$s = \frac{a}{m} = \frac{2\pi r^2 + 2\pi r t}{\rho \pi r^2 t} = \frac{2\pi r(r+t)}{\pi r(\rho r t)} = \frac{2(r+t)}{\rho r t} \approx \frac{2r}{\rho r t} = \frac{2}{\rho t}; \quad (7)$$

звідки $t = \frac{2}{\rho s}$. Якщо для розрахунку використовувати значення величин у загальноновживаних розмірностях (t - нм, ρ - г/см³ і S - м²/г), формула матиме вигляд:

$$t = \frac{2 \cdot 10^3}{\rho s}. \quad (8)$$

Порівнюючи формули (4) та (8) можна зробити висновок, що розрахунок розміру наноблоків ТРГ із використанням як моделі наноблоку ТРГ з базальною поверхнею квадратної форми, так і моделі наноблоку ТРГ з базальною поверхнею круглої форми приводить до однакових результатів. Таким чином, форма базальної поверхні наноблоків ТРГ в рамках запропонованих моделей не є критичною для визначення розміру наноблоків ТРГ, якщо виходити з величини питомої поверхні цього матеріалу.

Використовуючи в рівнянні (4) або (8) наведені в табл. 2 дані про питому поверхню зразків ТРГ, а також міжплощинну відстань 0,335 нм, була розрахована середня товщина графітових наноблоків і кількість графенових шарів, що їх утворюють. Результати розрахунку наведені в табл. 4. Отримані дані співставлені з результатами оцінки розмірів графенових наноблоків за допомогою дифрактометричного методу. На рис. 3 наведені дифрактограми графіту (*a*) і зразків ТРГ-1 (*б*), ТРГ-2 (*в*) та ТРГ-3 (*г*).

Усі дифрактограми характеризуються наявністю рефлексів площин (002) та (004) графіту [3, 6, 17]. Їх інтенсивність помітно зменшується при переході від графіту до терморозширеного в усіх трьох випадках. Суттєвий зсув ліній в напрямку збільшення чи зменшення кута рефлексу не спостерігається, а профіль ліній симетричний. Це свідчить про впорядкованість кристалічної структури графіту (параметр решітки $c=0,67$ нм) і збереження її при терморозширенні. Крім того, на дифрактограмах зразків ТРГ в області 41–44 град не спостерігається поява рефлексів площин (100) та (101), характерних для ромбоєдричної та турбоєдричної структур графіту, що підтверджує відсутність навіть часткової зміни форми графітної структури та зсуву графенових шарів один відносно одного у випадковому напрямку в межах одного наноблоку для терморозширених зразків [2, 5].

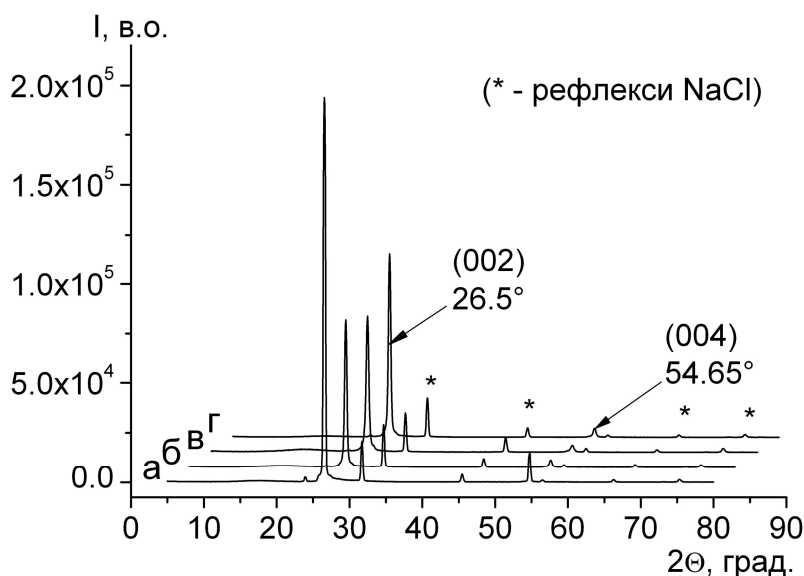


Рис. 3. Дифрактограми зразків графіту (а), ТРГ-1 (б), ТРГ-2 (в) та ТРГ-3 (г).

Дифракційні дані (кути 2Θ , їх ширина на піввисоті B , розраховані за рівнянням Брегга міжплощинні відстані d та індекси Міллера відповідних ліній) наведені у табл. 3.

Таблиця 3. Дифракційні дані зразків графіту, ТРГ-1, ТРГ-2 та ТРГ-3

Зразок	(002)			(004)		
	2Θ , град.	B , град.	d , Å	2Θ , град.	B , град.	d , Å
графіт	26,55	0,35	3,35	54,65	0,27	1,68
ТРГ-1	26,50	0,35	3,35	54,65	0,37	1,68
ТРГ-2	26,50	0,45	3,35	54,65	0,47	1,68
ТРГ-3	26,50	0,40	3,35	54,65	0,39	1,68

Для розрахунку розміру графенового наноблоку був обраний рефлекс площини (004), оскільки на відміну від більш інтенсивного рефлексу площини (002) він не перекривається з іншими піками.

З аналізу уширення піків на дифрактограмах зразків ТРГ, що відбувається внаслідок когерентного розсіювання рентгенівських променів, був оцінений розмір кристалітів. Розмір зони розсіювання визначають за рівнянням Дебая–Шеррера $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$,

де K – коефіцієнт форми кристаліту, що для випадку кубічної форми дорівнює 0,94; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, θ – брегівський кут, β – значення

уширення піку, що визначається за рівнянням Уоррена $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ як відхилення значення півширини B досліджуваного зразка від значення півширини b стандарту. Як стандарт використовували зразок кристалічного α -SiO₂.

Для зменшення впливу приладного уширення обрали найближчий пік при куті 45,9 град з півшириною $b = 0,24876$. Використовуючи значення півширин рефлексів (004), наведені у табл. 4, була розрахована величина зони когерентного розсіювання кристалітів, що відповідає товщині отриманих наноблоків зразків ТРГ. Враховуючи незмінне положення рефлексу площини (002), що відповідає міжплоскощинній відстані у 0,335 нм, була визначена кількість графенових шарів у наноблоку. Результати розрахунків наведені в табл. 4.

Таблиця 4. Розмір наноблоків ТРГ та кількість графенових шарів в них

Зразок	За адсорбційними даними		За дифрактометричними даними	
	Середня товщина наноблоків, нм	Кількість графенових шарів у наноблоку	Середня товщина наноблоків, нм	Кількість графенових шарів у наноблоку
ТРГ-1	29	87	32	96
ТРГ-2	18	54	22	66
ТРГ-3	35,5	101	30	89

За даними адсорбційних досліджень для синтезованих зразків ТРГ розмір наноблоків складає 18–36 нм, а кількість графенових шарів є в межах 50–100. З табл. 3 видно, що результати, отримані за допомогою використаних моделей будови наноблоків ТРГ, співпадають з даними вивчення наноблоків дифрактометричним методом.

Висновки.

Адсорбційний метод може бути використаний для оцінки розмірів наноблоків ТРГ та кількості графенових шарів в них. Для синтезованих зразків розмір наноблоків склав 18–36 нм, а кількість графенових шарів була в межах 50–100. Розрахунок розміру наноблоків ТРГ із використанням як моделі наноблоку ТРГ з базальною поверхнею квадратної форми, так і моделі наноблоку ТРГ з базальною поверхнею круглої форми приводить до однакових результатів. Форма базальної поверхні наноблоків ТРГ в рамках запропонованих моделей не є критичною для визначення розміру наноблоків ТРГ, якщо виходити з величини питомої поверхні цього матеріалу. Результати, отримані за допомогою використаних моделей будови наноблоків ТРГ, відповідають даним вивчення наноблоків дифрактометричним методом.

Література:

1. Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. – Киев: Наук. думка, 1990. – 200 с.
2. Radovic L.R. Chemistry and Physics of Carbon. – New York.: CRC Press, 2008. – V. 30. – 244 p.
3. Fukuda K., Kikuya K., Isono K., Yoshio M. Foliated natural graphite as the anode material for rechargeable lithium-ion cells // J. Power Sources. – 1997. – V. 69, N 1–2. – P. 165–168.
4. Hugh O. Pierson Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing and applications. – New Mexico: Noyes Publ. 1993. – 419 p.
5. Chen G., Weng W., Wu D. et al. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique // Carbon. – 2004. – V. 42, N 4. – P. 753–759.
6. Chen G., Wu D., Weng W., et al. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites // Carbon. – 2003. – V. 41, N 3. – P. 619–621.
7. Radovic L.R. Chemistry and Physics of Carbon. – Boca Raton: CRC, 2004. – V. 29. – 430 p.
8. Chen G., Wu D., Weng W., et al. Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite // Polymer. – 2003. – V. 44, N 6. – P. 1781–1784.
9. Ярошенко А.П., Попов А.Ф., Шапранов В.В. Технологические аспекты синтеза солей графита (обзор) // Журн. прикл. химии. – 1994. – Т. 67, № 2. – С. 204–211.
10. Ярошенко А.П., Савоськин М.В. Производство и применение новых материалов. Высококачественные вспучивающиеся соединения интеркалирования графита – новые подходы к химии и технологии // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, № 8. – С. 1302–1306.
11. Kuan C.-F., Yen W.-H., Chen C.-H. et al. Synthesis, characterization, flame retardance and thermal properties of halogen-free expandable graphite/PMMA composites prepared from sol-gel method // Polym. Degrad. Stab. – 2008. – V. 93, N 7. – P. 1357–1363.

12. Camino G., Duquesne S., Delobel R. et al Fires and polymers: materials and solutions for hazard prevention. – Washington: ACS Publ.– 2001. – P. 90–109
13. Мележик О.В., Пятковський М.Л., Янченко В.В. та ін. Інтеркальовані сполуки графіту Особливості утворення та гідролізу // Хім. пром-сть України. – 2005. – Т. 71, № 6. – С. 7–16.
14. Yasmin A., Daniel I.M. Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites // Polymer. – 2004. – V. 45, N 24. – P. 8211–8219.
15. Vittori-Antisari M., Montone A., Jovic N., Piscopiello E. Low energy pure shear milling. A method for the preparation of graphite nano-sheets // Scr. Mater. – 2006. – V. 55, N 11. – P. 1047–1050.
16. 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 Appl. Chem. – 1985. – V. 57, N 4. – P. 603–619.
17. Sun G., Li X., Qu Y. et al. Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique // Mater. Lett. – 2008. – V. 62, N 4–5. – P. 703–706.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АДСОРБЦИОННОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ НАНОБЛОКОВ В ТЕРМОРАСШИРЕННОМ ГРАФИТЕ

Д.Б. Наседкин¹, И.В. Бабич², Ю.В. Плюто¹

¹*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

²*Университет Твенте, а/я 217, 7500 AE Энсхеде, Нидерланды*

Адсорбционный метод был применён для оценки размеров наноблоков в терморасширенном графите (ТРГ) и количества графеновых слоёв в них. Для синтезированных образцов размер наноблоков составил 18-36 нм, а количество графеновых слоёв была в пределах 50-100. Расчёт размера наноблоков ТРГ с использованием в качестве модели наноблока ТРГ с базальной поверхностью как квадратной, так и круглой формы приводит к одинаковым результатам. Результаты, полученные при помощи использованных моделей строения наноблоков ТРГ, соответствуют данным изучения наноблоков дифрактометрическим методом.

THE POSSIBILITIES OF APPLICATION OF ADSORPTION METHOD TO DETERMINATION OF PLATELET THICKNESS IN THERMOEXFOLIATED GRAPHITE

D.B. Nasiedkin¹, I.V. Babich², Yu.V. Plyuto¹

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

²*University of Twente, PO Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands*

The adsorption method was applied to determine the platelets thickness in expanded graphite (EG) and the number of graphene sheets which compose them. A platelets thickness in the synthesized samples of EG was found to be of 18-36 nm what corresponds to 50-100 graphene sheets. The application of the square-shaped and the round-shaped model of basal graphene plane give similar results. The results obtained with the applied models of the platelet structure were confirmed with results of graphene platelets examination by X-Ray diffractometry.