

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Исследование поведения частиц восстановленной окиси графена на поверхности раздела вода/воздух

Е. П. Миронов^{1,2,a}, Л. Д. Квачева³, С. П. Червонобродов⁴, Г. С. Плотников^{1,b},
Т. В. Букреева²

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и молекулярной электроники. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

²Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН. Россия, 119333, Москва, Ленинский проспект, д. 59.

³Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН. Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28.

⁴ООО «Карбонлайт». Россия, 141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9. E-mail: ^aquantus@mail.ru, ^bplot@vega.phys.msu.ru

Статья поступила 30.05.2013, подписана в печать 13.08.2013.

Частицы восстановленной окиси графена (ВОГ) были получены из природного и искусственного графита с использованием метода химического восстановления. На поверхность водной субфазы в ванне Ленгмюра частицы помещали из суспензий в четыреххлористом углероде. Получены изотермы сжатия слоев частиц ВОГ для разного количества вещества, нанесенного на субфазу. Слои на поверхности водной субфазы исследовали с помощью брьюстеровского микроскопа и измерений поверхностного потенциала. Сопоставление полученных данных позволило определить этап формирования цельного слоя ВОГ.

Ключевые слова: восстановленная окись графена, ванна Ленгмюра, изотермы сжатия, поверхностный потенциал, брьюстеровская микроскопия.

УДК: 544.72.05. PACS: 68.18.Jk.

Введение

Несмотря на то что с момента открытия графена прошло совсем немного времени, этому материалу уделяется огромное внимание в широком спектре научных исследований — от академического изучения до рассмотрения конкретных случаев практического применения. Благодаря своей структурной однородности и физической стабильности графен обладает уникальным электрическим свойством — максимальной подвижностью электронов среди всех известных материалов [1]. Это открывает широкие перспективы для создания электронных устройств нового поколения на основе графена [2–4].

Для ряда практических применений необходимо формирование многослойных структур с интегрированным проводящим слоем. Включение графена в гетерослоевые системы может быть осуществлено, например, с помощью метода химического осаждения из паровой фазы (Chemical Vapor Deposition) [5]. Эффективным способом получения многослойных структур является метод Ленгмюра–Блоджетт, который, в отличие от многих других способов, не требует вакуумирования и высоких температур. Этим методом возможно формировать упорядоченные органические пленки, в которых органические молекулы, наночастицы и другие компоненты выстроены в определенном порядке. Реализация заданной структуры в пленках Ленгмюра–Блоджетт привела, например, к эффективному поддержанию

электронного переноса в пленках, разрабатываемых для создания органических солнечных батарей и фотовольтаических устройств [6–8].

Слои графена могут быть включены в состав пленок Ленгмюра–Блоджетт путем переноса частиц с поверхности раздела вода/воздух. В отличие от молекул классического ленгмюровского монослоя графен не обладает дифильностью. Но благодаря своей гидрофобности частицы графена после аккуратного нанесения суспензии в высоколетучем растворителе могут оставаться на поверхности водной субфазы. Пример получения монослоев графена на поверхности раздела вода/воздух и их перенос на твердые подложки показан в статьях [9–12]. Также нередки случаи, когда в качестве материала для метода Ленгмюра–Блоджетт используется оксид графена (ОГ) [13–15], ВОГ [14, 16] и их модификации. Для получения структуры, обладающей дифильностью, к ОГ химически «пришивались» длинноцепочечные молекулы октадециламина (ОДА) [17, 18]. Но стоит отметить сложность приготовления исходного материала (ОГ-ОДА) и снижение качества полученной в результате пленки по сравнению с качеством при переносе немодифицированных ОГ или ВОГ, что обусловлено процессом отжига ОДА после переноса пленки методом Шеффера.

При исследовании слоев графена и графеноподобных материалов на поверхности водной субфазы авторы ограничиваются только изотермами сжатия, хотя для правильного выбора условий переноса слоев на твердые

подложки и, следовательно, получения качественных пленок необходимо детальное изучение поведения частиц на поверхности раздела фаз.

В настоящей работе проведены исследования поведения графеноподобных частиц на поверхности раздела вода/воздух на примере частиц восстановленной окиси графена [19]. Этот материал отличается от графена наличием некоторого количества функциональных групп на поверхности углеродного слоя. Кроме того, средняя толщина используемых пластинок превосходит толщину в 1–3 углеродных слоя, которая считается признаком графена. Однако мы предположили, что у этих гидрофобных частиц общие принципы формирования слоя на поверхности раздела вода/воздух, что в дальнейшем было подтверждено сходством характера изотерм сжатия слоев используемой ВОГ и графена (изотермы сжатия графена взяты из литературных данных). Частицы восстановленной окиси графена, полученной из природного и искусственного графита, были нанесены на поверхность водной субфазы и получены их изотермы сжатия.

1. Материалы и методы

1.1. Получение порошка ВОГ

В работе использовали порошок восстановленной окиси графена, полученной по модифицированному методу Хаммерса [20]. Исходный порошок графита при перемешивании и охлаждении добавляли в смесь концентрированных серной и азотной кислот. Затем в эту же смесь помещали трехкратное по отношению к графиту количество перманганата калия. Далее осторожно добавляли раствор перекиси водорода и через час реакционную смесь разбавляли трехкратным количеством дистиллированной воды. После отстаивания в течение нескольких часов верхний прозрачный слой декантировали. Взвешенный осадок фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре до постоянного веса. В результате получали сухую порошкообразную окись графита, которую затем подвергали восстановлению методом быстрого нагревания. При восстановлении происходило расслоение материала с многократным увеличением его объема (экслоиация). Конечный продукт представлял собой порошок из нанопластинок толщиной от 1 до 10 монослоев углерода [21].

1.2. Приготовление суспензии

Суспензии ВОГ получали в стеклянной посуде, внутренние стенки которой были предварительно гидрофобизированы 5%-м раствором диметилдихлорсилана в гексане. В качестве растворителя для приготовления суспензии был использован четыреххлористый углерод. После добавления растворителя к порошку ВОГ в пропорции 1 мг вещества на 10 мл растворителя колбу с суспензией помещали в ультразвук на 30 мин (ультразвуковая мойка Elmasonic, частота 37 кГц, температура 30 °С). Фотографии полученных суспензий представлены на рис. 1.

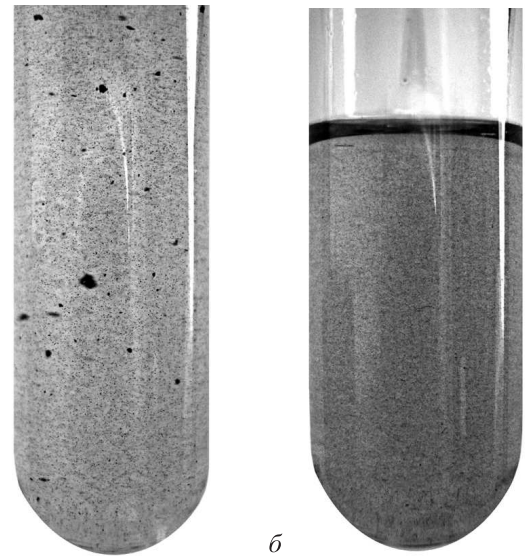


Рис. 1. Фотографии суспензий восстановленной окиси графена, полученной из искусственного графита (а) и природного графита (б)

1.3. Получение и методы исследования пленок ВОГ на поверхности раздела вода/воздух

Для формирования пленок ВОГ на поверхности раздела вода/воздух и получения изотерм их сжатия использовали установку KSV LB Mini trough (KSV Instruments). В качестве субфазы в лэнгмюровскую ванну была залита Milli-Q-вода. Температура субфазы поддерживалась постоянной (18.0 ± 0.5 °С). Был снят спектр изотерм сжатия слоев частиц восстановленной окиси графена, полученной из природного и искусственного графита, для разного количества вещества, нанесенного на субфазу (от 125 до 500 мкл суспензии ВОГ). Пленку сжимали при помощи подвижных барьеров со скоростью 3 мм/мин.

При достижении барьерами минимальной площади поверхности субфазы их запускали в обратном направлении со скоростью 10 мм/мин. Таким образом, при повторении процедуры два раза для нанесенных объемов 375 мкл суспензий ВОГ были получены гистерезисы двух циклов сжатия-расширения слоя частиц на поверхности раздела фаз.

Формирование слоя ВОГ на поверхности водной субфазы наблюдали с помощью брестерского микроскопа. Также для исследования пленки ВОГ на поверхности воды измеряли поверхностный потенциал (KSV NIMA Surface Potential Sensor).

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Изотермы сжатия слоев ВОГ на поверхности раздела вода/воздух

В результате серии сжатий слоев ВОГ с различным количеством вещества, нанесенного на субфазу, были получены изотермы сжатия, представленные на рис. 2, 3. Формы кривых для ВОГ, полученной из природного и искусственного графита, схожи. При максимально возможном сжатии слоя ВОГ на поверхности водной субфазы не наблюдалось коллапса (рис. 2, 3), который в случае классического лэнгмюровского моно-

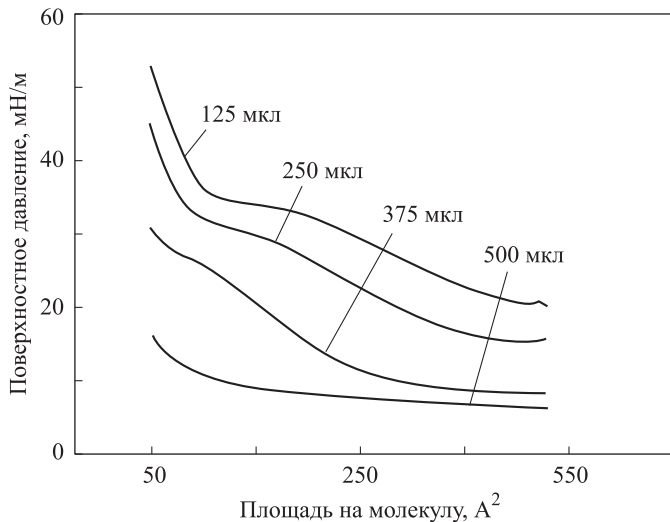


Рис. 2. Изотермы сжатия слоев ВОГ из природного графита для разного количества вещества, нанесенного на субфазу

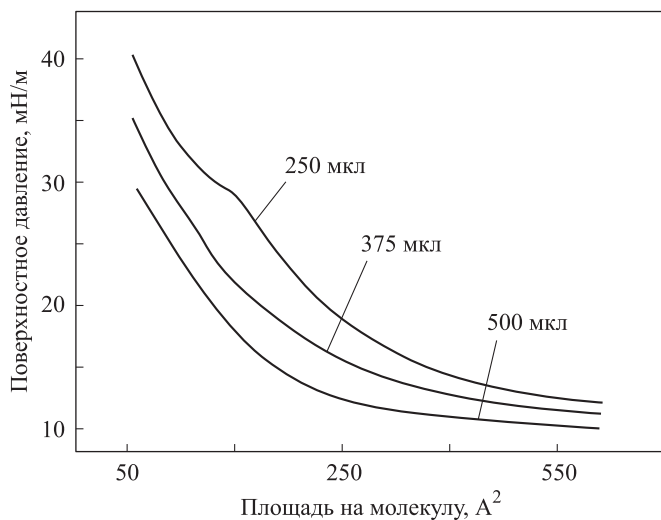


Рис. 3. Изотермы сжатия слоев ВОГ из искусственного графита для разного количества вещества, нанесенного на субфазу

слоя соответствует началу формирования трехмерной фазы. Причину этого объясняют данные брестервской микроскопии. Наблюдалось, что частицы ВОГ неустойчиво расположены на поверхности воды: когда вся поверхность ванны между барьерами заполнена однородным слоем, отдельные частицы ВОГ уходят в субфазу. Это происходит прежде всего, по-видимому, для частиц, образованных несколькими углеродными слоями. Кроме того, остаточные функциональные группы ВОГ повышают сродство поверхности частиц к воде, что способствует возможности их погружения. Особенно часто это происходит в области менисков, образованных поверхностью воды на барьерах и стенках ванны.

Большинство изотерм сжатия слоев ВОГ (рис. 2, 3) имеет ярко выраженную «ступеньку», размер которой зависит от количества вещества, нанесенного на субфазу. Можно предположить, что первый подъем поверхностного давления на изотермах соответствует возникновению контактов между частицами слоя,

а дальнейшая область постоянного давления обусловлена перестройкой частиц ВОГ на поверхности субфазы с последующим образованием цельного слоя. Это предположение далее было подтверждено результатами исследования слоя с помощью измерения поверхностного потенциала.

2.2. Гистерезисы сжатия-расширения

На рис. 4, 5 представлены изотермы сжатия-расширения слоев ВОГ на поверхности раздела вода/воздух. Различия между гистерезисами первого и второго сжатия слоев можно объяснить, сопоставив изотермы сжатия-расширения и результаты, полученные с помощью брестервского микроскопа (рис. 4, 5). Одинаковая форма графиков для природного образца, а также одинаковые изображения на фотографиях, полученных с помощью брестервского микроскопа для первого и второго сжатия, показывают, что агрегация несущественна.

Слой ВОГ из искусственного графита при первом сжатии дает гистерезис, линии которого для сжатия и расширения практически совпадают. Это означает, что при сжатии агрегация частиц практически не происходит. Увеличенное по сравнению с природным образцом время образования цельного слоя и отсутствие агрегации могут быть связаны с более слабыми взаимодействиями между частицами ВОГ из искусственного графита, обусловленными разницей поверхностных свойств частиц, что приводит к лучшей компоновке цельного слоя. Отличная от других графиков форма изотермы повторного сжатия, ее смещение в сторону больших площадей монослоя и больших давлений свидетельствуют о том, что в результате первого цикла сжатия-расширения слоя частицы ВОГ взаимодействуют с образованием сетчатой структуры.

На изображениях брестервской микроскопии при сжатии-расширении слоев обоих образцов видно, что на конце ступеньки изотермы образуется достаточно однородный слой ВОГ. Почти сразу после снятия давления (т.е. начала движения барьеров в обратном направлении) происходит разрушение цельного слоя, наблюдается его распад на нити толщиной 5–15 мкм. При повторном сжатии слой ВОГ из природного графита сразу переходит из ячеистой структуры в достаточно однородную, а слой ВОГ из искусственного графита относительно долгое время пребывает в таком состоянии. В итоге для искусственного образца при повторном сжатии цельный слой не образуется.

2.3. Поверхностный потенциал

Результаты исследования пленок ВОГ на поверхности раздела вода/воздух с помощью измерения поверхностного потенциала подтвердили выводы об изменениях структуры слоя, сделанные на основании изотерм сжатия и изображений, полученных с помощью брестервского микроскопа. По графику поверхностного потенциала (рис. 6, 7) можно определить, каким образом происходит формирование и разрушение цельного слоя. Участок графика с хаотичными пиками соответствует периоду, когда над электродом, погруженным в субфазу, проходят отдельные группы частиц ВОГ. Резкий

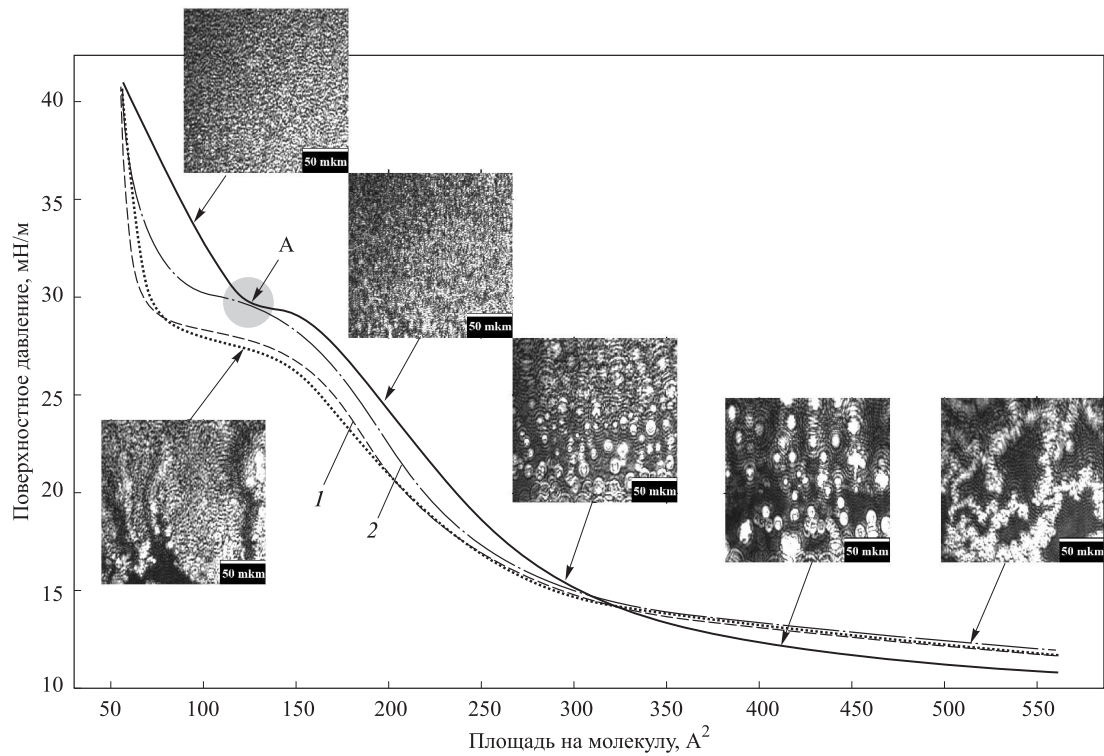


Рис. 4. Гистерезисы сжатия-расширения слоев ВОГ из природного графита с фотографиями поверхности субфазы, сделанными с помощью брюстеровского микроскопа: 1 — первый цикл, 2 — второй цикл, А — область окончательного формирования цельного слоя ВОГ

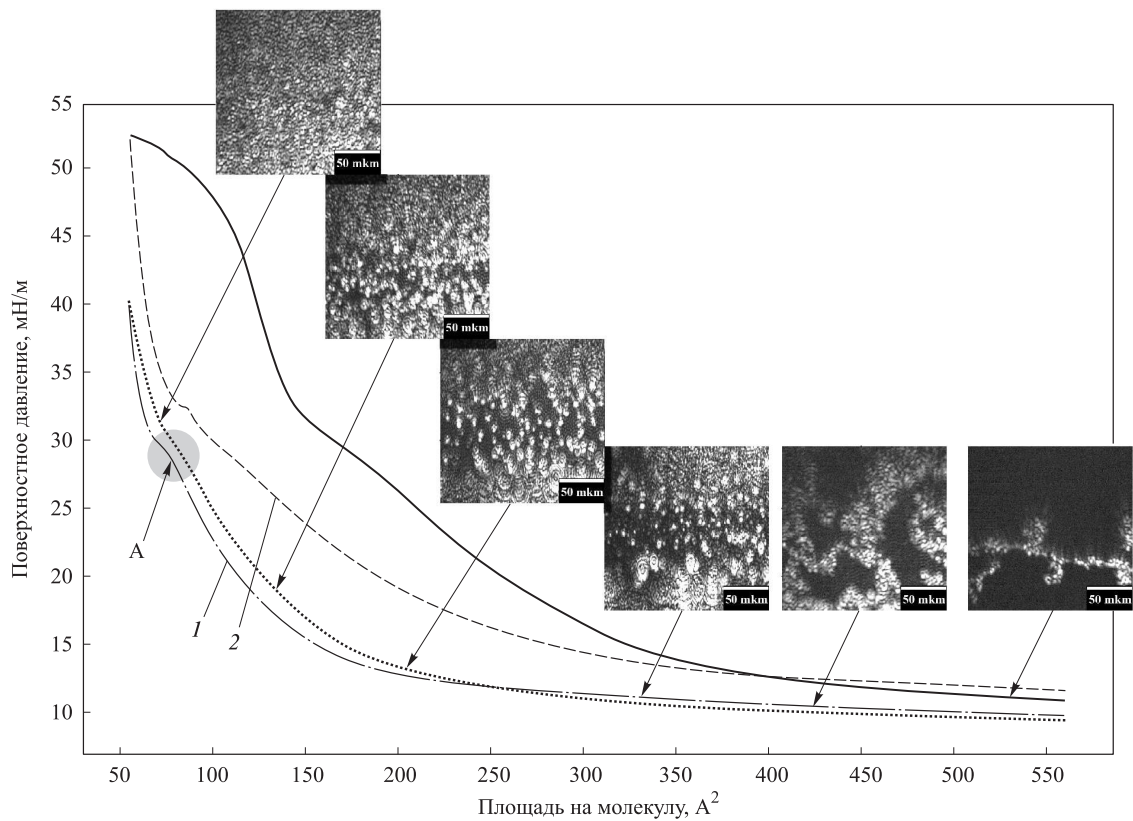


Рис. 5. Гистерезисы сжатия-расширения слоев ВОГ из искусственного графита с фотографиями поверхности субфазы, сделанными с помощью брюстеровского микроскопа: 1 — первый цикл, 2 — второй цикл, А — область окончательного формирования цельного слоя ВОГ

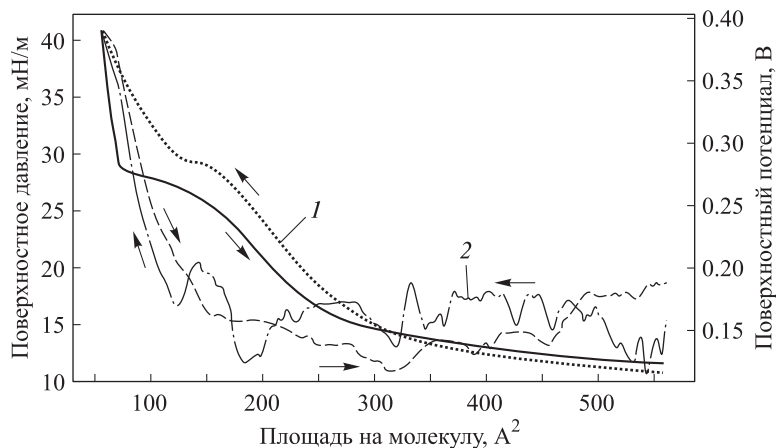


Рис. 6. Гистерезис повторного сжатия-расширения (1) и поверхностный потенциал (2) для слоя ВОГ из природного графита

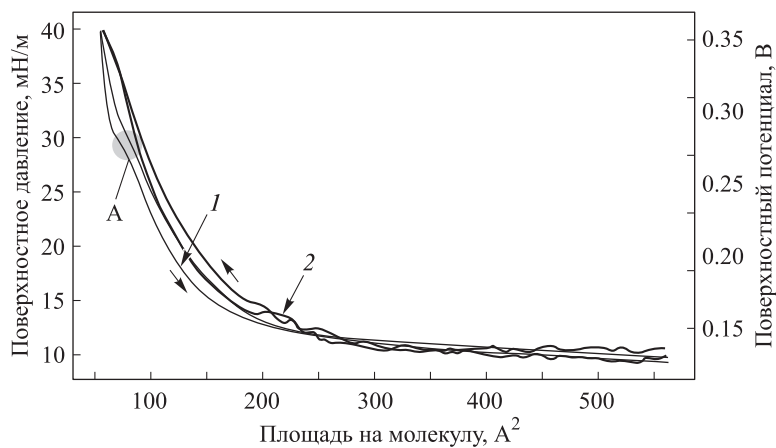


Рис. 7. Гистерезис сжатия-расширения (1) и поверхностный потенциал (2) для слоя ВОГ из искусственного графита. А – область окончательного формирования цельного слоя ВОГ

подъем/спуск графика соответствует нахождению над электродом цельной пленки. Плато изотермы сжатия слоя ВОГ («ступенька») соответствует перестройке частиц на поверхности субфазы, их компоновке после образования плотных контактов между ними. Конец плато (участок А) должен соответствовать формированию сплошного слоя, который затем сжимается как твердая фаза.

Следует отметить, что кривая поверхностного потенциала пленки ВОГ из искусственного графита более гладкая, чем таковая пленки ВОГ из природного графита. Это подтверждает предположение, что причиной основного отличия природного и искусственного образцов является различие поверхностных свойств их частиц: частицы искусственного образца распространяются по поверхности субфазы более равномерно, что влияет на вид поверхностного потенциала. Это позволяет создавать более однородный слой на поверхности субфазы.

Заключение

В настоящей работе подобраны условия нанесения на поверхность водной субфазы частиц ВОГ и описано их поведение при сжатии-расширении слоя. Результаты исследований показали, что при сжатии слои ВОГ проходят следующие стадии: формирование контактов между частицами, компоновка частиц и формирование

сплошного слоя, затем сжатие сплошного слоя. Слой частиц ВОГ из природного графита на поверхности раздела вода/воздух является стабильной структурой, которая при повторных циклах сжатия-расширения образует сплошную пленку. Частицы ВОГ из искусственного графита при первом сжатии также образуют однородную сплошную пленку, однако после расширения слоя частицы формируют устойчивую сетчатую структуру.

В результате исследований определены условия, при которых на поверхности водной субфазы формируется сплошной слой ВОГ, т. е. условия переноса пленки на твердые подложки.

Список литературы

1. Ткачев С.В., Буслева Е.Ю., Губин С.П. // Неорг. мат-лы. 2011. **47**. С. 5.
2. Rao C.N.R., Biswas K., Subrahmanyam K.S., Govindaraj A.J. // Mater. Chem. 2009. **19**. P. 2457.
3. Geim A.K., Novoselov K.S. // Nat. Mater. 2007. **6**. P. 183.
4. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F. et al. // Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 2005. **102**. P. 10451.
5. Somani P.R., Somani S.P., Umeno M. // Chem. Phys. Lett. 2006. **430**. P. 56.
6. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A. et al. // Nature. 2009. **458**. P. 872.

7. Jiao L.Y., Zhang L., Wang X.R. et al. // Nature. 2009. **458**. P. 877.
8. Голоудина С.И., Пасюта В.М., Кудрявцев В.В., Склизкова В.П. // Биотехносфера. 2009. № 4. С. 2.
9. Laura J.C., Franklin K., Jiaying H. // J. Amer. Chem. Soc. 2009. **131**. P. 1043.
10. Xiaolin L., Guangyu Z., Xuedong B. et al. // Nature Nanotechnology. 2010. **3**. P. 538.
11. Je S.P., Sung M. C., Woo-Jae K. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. **3**. P. 360.
12. Zheng Q., Ip W.H., Lin X. et al. // ACS Nano. 2011. **5**, N 7. P. 6039.
13. Szabo T., Hornok V., Schoonheydt R.A., Dekany I. // Carbon. 2010. **48**. P. 1670.
14. Sutar D.S., Narayanam P.K., Singh G. et al. // Thin Solid Films. 2012. **520**. P. 5991.
15. Hai L., Xiehong C., Bing L. et al. // Chem. Commun. 2011. **47**. P. 10070.
16. Sohyeon S., Changhua J., Young R.J. et al. // J. Mater. Chem. 2011. **21**. P. 5805.
17. Gengler R., Veligura A., Enotiadis A. et al. // Small. 2010. **6**. P. 35.
18. Yan G., Xiaoqiang C., Hao X. et al. // Carbon. 2010. **48**. P. 4475.
19. Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Губин С.П. и др. // Неорг. мат.-лы. 2012. **48**. С. 909.
20. Hummers W.S., Offman R.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. **80**. P. 1339.
21. Квачева Л.Д., Абрамчук С.С., Бобринецкий И.И. и др. // Тез. докл. на национальной конф. РСНЭ-2007. 2007. С. 280.

Study of the behavior of reduced graphene oxide nanoplates on the air/water interface

E. P. Mironov^{1,2,a}, L. D. Kvacheva³, S. P. Chervonobrodov⁴, G. S. Plotnikov^{1,b}, T. V. Bukreeva²

¹ Department of General Physics and Molecular Electronics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

² A. V. Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp. 59, Moscow 119333, Russia.

³ A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilov str. 28, Moscow 119991, Russia.

⁴ "Carbonlight" Ltd., Institutskii lane 9, Dolgoprudnyi, Moscow Region 141700, Russia.

E-mail: ^a qvantus@mail.ru, ^b plot@vega.phys.msu.ru.

Nanoplates of reduced graphene oxide (RGO) were obtained from the natural and synthetic graphite by the method of chemical reduction. The nanoparticles were placed on the surface of aqueous subphase in Langmuir trough using the suspensions of RGO in CCL₄. Surface pressure–area isotherms were obtained for different amounts of suspension deposited on the subphase. The layers on the surface of water were investigated by Brewster angle microscopy and surface potential measurements. A comparison of the results allows to determine the stage of the formation of RGO continuous layer.

Keywords: reduced graphene oxide, Langmuir trough, surface pressure–area isotherms, surface potential sensing, Brewster angle microscopy.

PACS: 68.18.Jk.

Received 30 May 2013.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2013).

Сведения об авторах

1. Миронов Евгений Павлович — студент, инженер; тел.: (499) 135-40-20, e-mail: qvantus@mail.ru.
2. Квачева Лариса Дмитриевна — научный сотрудник.
3. Червонобродов Семен Павлович — канд. физ.-мат. наук, ген. директор ООО «Карбонлайт», тел.: (905) 582 08 25, e-mail: chervon@mail.ru.
4. Плотников Геннадий Семенович — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-30-27, e-mail: plot@vega.phys.msu.ru.
5. Букреева Татьяна Владимировна — канд. хим. наук, зав. лабораторией; тел.: (499) 135-60-10, e-mail: bukreeva@crys.ras.ru.