

Исследование гранулометрического состава графитовых нанопластинок

Л. Ю. Мацуй, Л. Л. Вовченко, Ю. С. Перец

Представлен метод получения графитовых нанопластинок (ГНП) и установлены временные параметры для получения ГНП различного гранулометрического состава, которые могут быть использованы в качестве наполнителя в полимерных композиционных материалах (КМ). С целью получения ГНП проведено ультразвуковое диспергирование (УЗД) терморасширенного графита (ТРГ) в среде ацетона. Показано, что по мере увеличения времени УЗД ТРГ от 15 до 180 мин увеличивается количество взвешенных (мелких и легких) частиц графита в суспензии диаметром от 0,2 – 5 мкм, а более тяжелые частицы графита, образующие осадок в суспензии, уменьшаются в диаметре. Исследования методом атомно-силовой микроскопии показали, что увеличение времени ультразвукового диспергирования ТРГ от 30 до 360 минут приводит к значительному увеличению числа частиц с толщиной от 5 до 65 нм.

Ключевые слова: терморасширенный графит, графитовые нанопластины, композиты, ультразвуковое диспергирование, атомно-силовая микроскопия.

The paper presents a method for preparing graphite nanoplatelets (GNPs) and establishes the time parameters for various size distribution of graphite particles, which can be used as a perspective filler in polymer composites. In order to prepare GNPs the ultrasonic dispersing (USD) of thermoexfoliated graphite (TEG) in the medium of acetone was carried out. It was shown that increase USD duration from 15 to 180 minutes increases the amount of suspended (small and light) of graphite particles with a diameter D of 0.2-5 microns, while the heavier particles of graphite, forming a precipitate in the suspension are reduced in diameter. The data of atomic force microscopy studies showed that the increase in the time of the ultrasonic dispersion of TEG from 30 to 360 minutes leads to a significant increase in the number of particles with a thickness h from 5 to 65 nm.

Key words: thermoexfoliated graphite, graphite nanoplatelets, composite, ultrasonic dispersing, atomic force microscope.

Введение

Применение наполнителя дает возможность на одной и той же полимерной основе (матрице) получить ряд КМ с различными свойствами. При этом наполнитель может оказывать влияние на свойства, характерные для полимерной матрицы, расширять интервал температур и снижать уровень механических потерь, улучшать электроизоляционные свойства и т.д. В ряде случаев, однако, полимерному материалу необходимо придать свойства, не заложенные в химической природе матрицы, такие как электро- [1] и теплопроводность [2]. Использование разных типов наполнителей в КМ позволяет варьировать в широком диапазоне их электро- и теплопроводность. Известно, что изменение электропровод-

ности с увеличением содержания электропроводящего наполнения носит нелинейный характер. Каждая система характеризуется некоторой критической концентрацией, при которой электропроводность увеличивается скачкообразно на несколько порядков. Это обусловлено образованием цепочечных проводящих структур или проводящих кластеров, играющих роль каналов проводимости в образце. Перколяционный предел зависит от коэффициента формы и состояния поверхности частиц. Для снижения критической концентрации используют наполнители с частицами удлиненной или плоской формы [3 – 5]. Широкое применение при получении электропроводящих КМ нашли также углеродосодержащие материалы — углеродные нанотрубки, графитовые волокна, ТРГ, ГНП и др. Несмотря на то,

что электропроводность собственно углеродных материалов ниже, чем металлов, они обладают выраженной способностью к структурированию в цепные кластеры. Это обуславливает получение полимеров с электропроводностью на уровне металлонаполненных материалов (при сравнительно небольших степенях наполнения (1 – 10 масс. %) [6]. Применение углеродных нанотрубок в качестве наполнителя сдерживается их высокой стоимостью, поэтому в последнее время перспективным является применение ГНП. В [7, 8] представлен метод получения ГНП путем механического расширения мелких частиц высокоориентированного пиролитического графита, но этот метод далек от возможности массового применения. Целый ряд работ посвящен методам получения ГНП, основанным на использовании УЗД в различных средах ТРГ [9 – 11], полученных при использовании в качестве исходного различных типов дисперсных графитов. В связи с этим, получаемые ГНП могут иметь разный гранулометрический состав, определение которого является важной задачей для их дальнейшего использования при создании полимерных нанокомпозитов.

Цель данной работы — отработать метод и установить временные параметры получения ГНП различного гранулометрического состава для использования их в качестве наполнителя в полимерных КМ.

Методика эксперимента

В качестве исходного материала для получения ГНП использовали ТРГ, который формируется при быстром нагреве (термоударе) интеркалированных соединений графита; при этом испарение и распад интеркалянта приводит к “разбуханию” частиц графита [12].

Для механического воздействия использовали ультразвуковую ванну ВК-9050 при частоте УЗ — 40 кГц и максимальной выходной электрической

мощности 50 Вт. Такое комбинированное механико-химическое воздействие приводило к дополнительному расслоению и разламыванию частиц с большим латеральным размером.

С целью получения графитовых нанопластинок проводили УЗД ТРГ в среде ацетона. В результате УЗД разрушается червячная структура ТРГ, он разбивается на отдельные частицы, размер и форма которых, а также гранулометрический состав (распределение по размерам) будут зависеть от продолжительности УЗД и количества используемого ТРГ.

Было проведено УЗД для двух серий порошков ТРГ различной массы — 8 и 40 мг. Для каждой из двух серий экспериментов в навесок засыпали в шесть пробирок, добавляли одинаковое количество ацетона и проводили диспергирование в ультразвуковой ванне: 15, 30, 60, 90, 120 и 180 мин. Полученная таким образом суспензия содержала как осколки объемного графита, так и ГНП. После окончания УЗД растворы отстаивали 24 ч, в результате чего образовалось две фазы — темная (осадок) и практически прозрачная (взвесь). Осевшие большие и тяжелые пластинки графита сформировали темную фазу, прозрачную — взвешенные мелкие и легкие (либо пористые (при малом времени УЗД), либо тонкие в несколько слоев графита ГНП (при большом времени УЗД)) частицы графита, которые визуально не были видны. Суспензию из разных частей (середины темной и прозрачной частей), помещали на прозрачные стекла. После испарения ацетона на стеклах остаются только частицы графита.

Исследования морфологии и распределения по размерам частиц диспергированного ТРГ проводили с помощью оптического микроскопа Микмед-1 с приставкой ЕТРЕК РСМ-510. Полученные оптические изображения преобразовывали с помощью программы Nova в 3D-изображения и гистограммы плотности распределения частиц диспергированного ТРГ. Морфология наиболее мелких частиц дисперги-

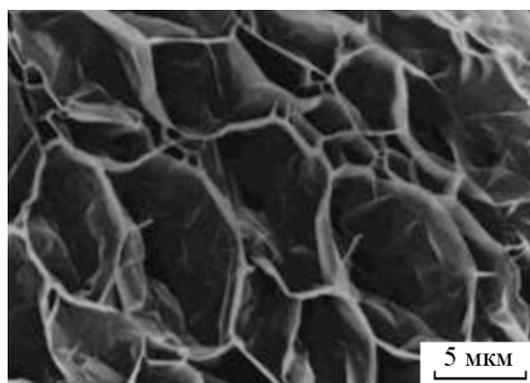
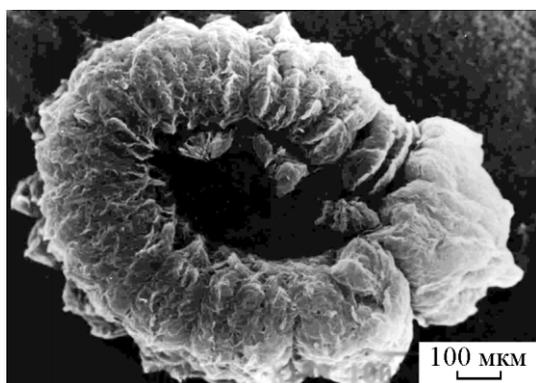


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц.

рованного ТРГ (из взвеси) была исследована при использовании Зондовой НаноЛаборатории ИНТЕГРА, сделана сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) ТРГ размером $15 \times 15 \text{ мкм}^2$ после УЗД 180 мин, а также $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ после УЗД 180 и 360 мин.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения полученного ТРГ при быстром нагреве (термоударе) интеркалированных соеди-

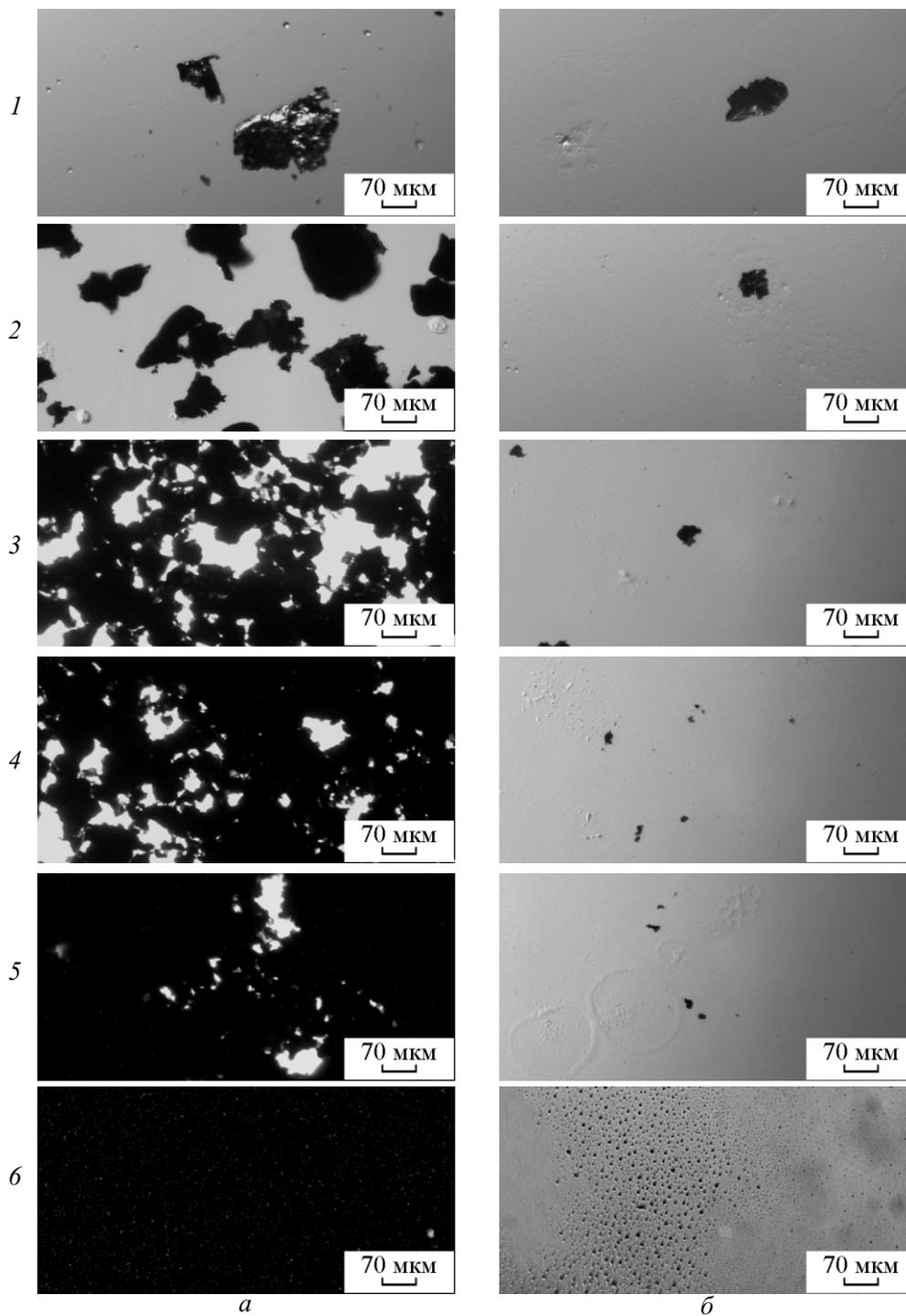


Рис. 2. Оптические изображения частиц из осадка (а) и из взвеси (б) ТРГ в зависимости от времени УЗД, мин: 1 – 15, 2 – 30, 3 – 60, 4 – 90, 5 – 120, 6 – 180.

нений графита. Толщину стенок отдельных листов можно оценить в 20 – 40 нм, размер пор колеблется от 5 – 10 мкм. Общая длина частицы ТРГ велика, порядка 3 – 5 мм, а диаметр — 50 – 100 мкм. Особенность морфологии частиц ТРГ — червеобразная форма его частичек и слоистая структура. В реальных условиях синтеза частицы ТРГ, соединяясь в пластинки, создают объемную массу.

В табл. 1 приведены структурно-морфологические особенности исходного дисперсного графита (Гр) до его термохимической обработки (природный дисперсный графит марки ГАК-2 Завальевского месторождения — порошок серебристого цвета, состоящий из плоских частичек правильной формы) и после термохимической обработки (окисление графита серной кислотой, отмывка водой, сушка и термоудар) — ТРГ.

Результаты исследования методом оптической микроскопии структурно-морфологических особенностей диспергированного УЗ 40 мг ТРГ в ацетоне представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, наблюдается увеличение количества, как осевших частиц графита, так и мелких частиц графита во взвешенном состоянии при увеличении времени УЗД. Для осадка это уменьшение размера “червячков” ТРГ, имеет более равномерное распределение, что вполне закономерно, поскольку происходит разрушение их пористой структуры, вследствие чего они оседают на дно пробирки. Для взвеси наблюдается уменьшение размера фрагментов

Таблица 1

Структурно-морфологические характеристики исходного дисперсного графита и полученного на его основе терморасширенного графита

Характеристика	Дисперсный графит (Гр)	Терморасширенный графит (ТРГ)
Форма частиц	пластинки	“червячки”
Размер частиц	50 – 300 мкм (диаметр D)	3 – 5 мм (длина)
	5 – 30 мкм (толщина h)	50 – 100 мкм (диаметр)
Пористость, P	~ 0	~0,99, поры 5 – 10 мкм, толщина стенок пор 20 – 40 нм
Параметр упаковки, F_m	0,15 – 0,19	$(1 - 3) \cdot 10^{-3}$
Аспектное отношение, $A = D/h$	~10	~50
Расстояние между слоями графита, d_{002}	3,35 Å	3,36 Å

ТРГ и их количества, в то время как увеличивается количество очень мелких и легких частиц ГНП при увеличении времени УЗД.

На рис. 3. представлены диаграммы распределения частиц диспергированного ТРГ ($m_1 = 8$ мг, $m_2 = 40$ мг) по размерам (диаметру) в зависимости от времени УЗД. Как видно из рис. 3, с увеличением времени УЗД происходит увеличение общего количества взвешенных частиц графита, но для навески в

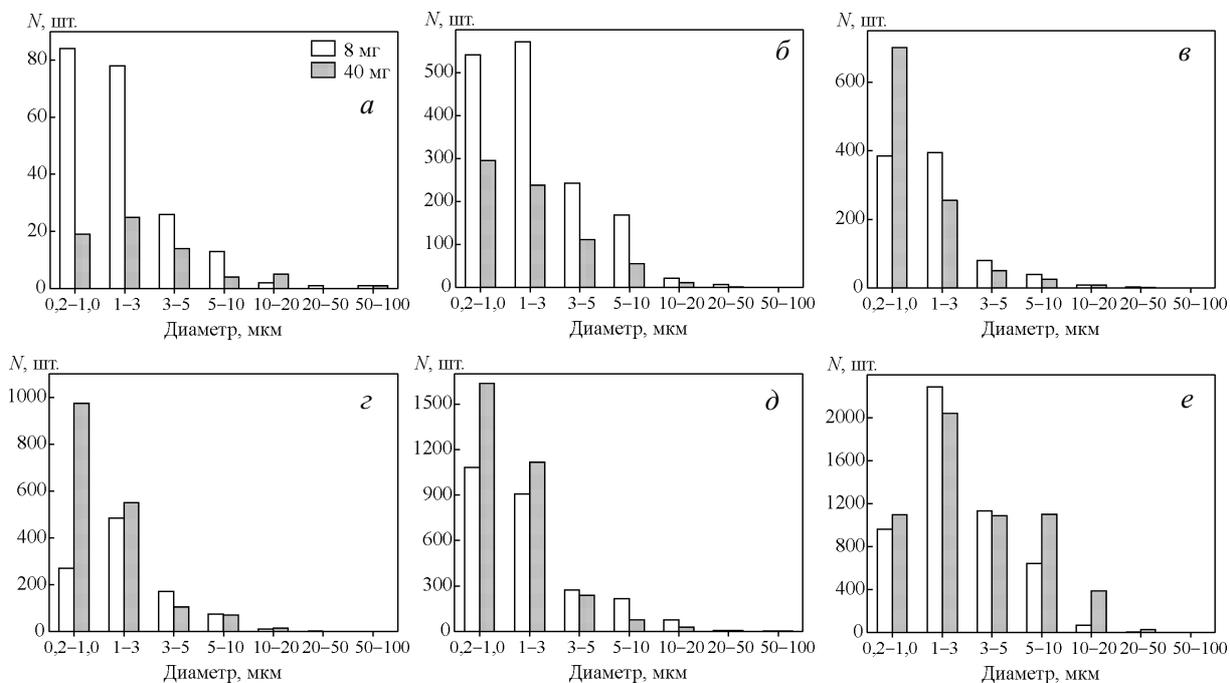


Рис. 3. Диаграммы распределения частиц диспергированного ТРГ ($m_1 = 8$ мг, $m_2 = 40$ мг) по размерам в зависимости от времени УЗД в ацетоне, мин: а – 15, б – 30, в – 60, г – 90, д – 120, е – 180.

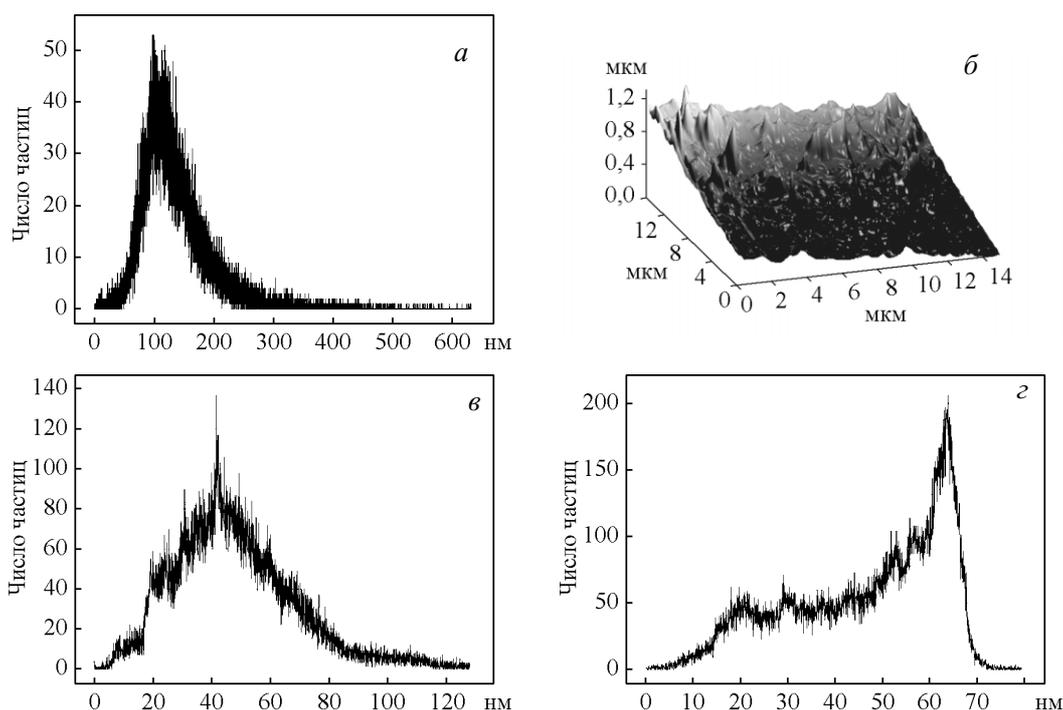


Рис. 4. Гистограмма плотности распределения диспергированных частиц ТРГ ($m_1 = 8$ мг) по высоте (толщине) после 180 мин УЗД (а, в) и после 360 мин УЗД (z), и 3D-СЭМ изображение частиц графита после 180 мин УЗД (б). Участок сканирования: а, б – 15×15 мкм², в, z – 1×1 мкм².

8 и 40 мг есть существенная разница. После 15 минут УЗД ТРГ в ацетоне для навески 8 мг на диаграмме наблюдается максимум от 0,2 – 1 мкм, для 40 мг — максимум при 1 – 3 мкм и общее количество частиц отличается в три раза. Однако, после 60 мин УЗД ситуация меняется и для навески в 40 мг количество частиц диаметром от 0,2 – 1 мкм увеличивается в два раза в сравнении с навеской в 8 мг. При достижении оптимального времени УЗД ТРГ в ацетоне в 180 мин, когда взвесь темная, однородная и на поверхность не всплывают частицы ТРГ, — для разных навесок выравнивается количество полученных частиц ГНП и максимум на диаграмме наблюдается в области 1 – 3 мкм.

Такое перераспределение взвешенных в ацетоне частиц графита по размерам (диаметру) при увеличении времени УЗД свидетельствует об образовании легких частиц ГНП большого диаметра (1 – 3 мкм), но при этом достаточно тонких (возможно даже состоящих из нескольких слоев графита). Проведенный анализ данных для двух серий порошков ТРГ показал, что полученные ГНП можно использовать в КМ, как наполнители с микронным диаметром частиц.

Для оценки толщины нанопластинок графита, полученных УЗД ТРГ, были проведены исследования частиц графита из взвеси диспергированной смеси с

использованием атомно-силового микроскопа. На рис. 4 представлены СЭМ изображение частиц, преобразованное в 3D-картинку, а также гистограммы плотности распределения графитовых частиц по высоте (толщине), полученных в результате УЗД ТРГ в течение 180 и 360 мин, то есть когда уже практически весь ТРГ разбит на отдельные графитовые пластинки. При сканировании участка площадью 15×15 мкм² (рис. 4а, б) получали информацию о толщине графитовых пластинок с различным диаметром — от 0,2 до 15 мкм, а сканирование участка площадью 1×1 мкм² позволяло определить толщину частичек графита диаметром до 1 мкм, гистограммы плотности распределения диспергированных частиц ТРГ по высоте (толщине) (рис. 4в, z).

Как видно из рис. 4, в результате УЗД ТРГ в течение 180 мин во взвеси находятся частицы графита с достаточно широким распределением по толщине — от 3 до 250 нм с максимумом при 100 нм. Можно предположить, что достаточно большая толщина графитовых частиц относится к частицам большого диаметра 5 – 10 мкм, а также может свидетельствовать о неполном разбиении ТРГ на отдельные пластинки. Что касается более мелких частиц графита (диаметр до 1 мкм, рис. 4в), то они более тонкие с максимумом распределения при 40 нм. При увеличении времени УЗД до 360 мин частицы ТРГ разбиваются еще на

более тонкие мелкие (диаметром до 1 мкм, рис. 4з) графитовые пластинки и кривая распределения ГНП по толщинам уже становится очень несимметричной — максимум несколько смещается в область 65 нм, но появляются и более тонкие пластинки толщиной от 5 мкм и выше (хотя их количество и невелико) и, чем больше толщина пластинок ГНП, тем больше их количество для интервала толщин 5–65 нм. Возрастает также и общее количество частиц ГНП, взятых из взвеси для исследований при помощи атомно-силового микроскопа. Было также установлено, что данные по диаметру частиц ГНП, полученные этим методом, удовлетворительно коррелируют с данными оптической микроскопии.

Выводы

1. При исследовании гранулометрического состава графитовых нанопластинок было определено, что увеличение продолжительности УЗД частиц ТРГ в среде ацетона от 15 до 180 мин увеличивает количество получаемых графитовых нанопластинок во взвеси диаметром от 0,2 до 5 мкм.

2. Исследования методом АСМ показали, что увеличение времени УЗД ТРГ до 360 мин приводит к изменению кривой распределения нанопластинок графита по толщине в сторону увеличения числа более тонких частиц толщиной от 5 до 65 нм.

3. Показано, что методика УЗД ТРГ в ацетоне позволяет получить графитовые нанопластины с высоким аспектным отношением, что является важным для создания полимерных композитных материалов с низким порогом перколяции.

Литература

1. Hernandez Y. R., Gryson A., Blighe F. M., Cadek M., Nicolosi V., Blau W. J., Gunkoc Yu. K., Colemana J. N. Comparison of carbon nanotubes and nanodisks as

- percolative fillers in electrically conductive composites. Scripta Materialia. 2008, v. 58, p. 69 – 72.
2. Mu Q., Feng S. Thermal conductivity of graphite/silicone rubber prepared by solution intercalation. Thermochimica Acta. 2007, v. 462, p. 70 – 75.
3. Josef Z. Kovacs, Bala S. Velagala, Karl Schulte, Wolfgang Bauhofer. Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites. Composites Science and Technology. 2007, v. 67, p. 922 – 928.
4. Afanasov I.M., Morozov V.A., Kerman A.V., Ionov S.G., Seleznev A.N., Van Tendeloo G., Avdeev V.V. Preparation, electrical and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites. Carbon. 2009, v. 47, p. 263 – 270.
5. Biercuk M. J., Llaguno M. C., Radosavljevic M., Hyun J. K., Johnson A. T. Carbon nanotube composites for thermal management. Applied Physics Letters, 2002, v. 80, p. 2767 – 2769.
6. Du J.-H., Bai J., Cheng H.-M.. The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites.- eXPRESS Polymer Letters. 2007, v. 1, no. 5, p. 253 – 273.
7. Novoselov, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science. 2004, v. 306, p. 666 – 669.
8. Gain A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene. Nature Materials. 2007, v. 6, p. 183 – 191.
9. Geng Y., Wang S. J., Kim J.-K. Preparation of graphite nanoplatelets and graphete sheets. Journal of colloid and interface science. 2009, v. 336, p. 592 – 598.
10. 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, v. 139, p. 221 – 225.
11. Cezard A., McRae E., Mareche J. F., FuRdin G., Dufort M., Deleuze C. Composites based on micron-sized exfoliated graphite particles: electrical conduction, critical exponents and anisotropy. J. Phys. Chem. Solids. 1996, v. 57, no. 6 – 8, p. 715 – 718.
12. Харьков Э.И., Лысов В.И., Мацуй Л.Ю., Вовченко Л.Л., Цуруль М.Ф., Морозовская Н.О. Устройство для получения терморасширенного графита. Патент 40256А Украина, МПК6 С01В31/04. Заявитель и патентообладатель КНУ им. Т.Г. Шевченко. № 2000116217; заявл. 02.11.2000; опубл. 16.07.2001, Бюл. № 6.

Статья поступила в редакцию 1.03.2012 г.

Мацуй Людмила Юрьевна — Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, физический факультет (г. Киев, Украина), доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией. Специалист в области физики твердого тела.

Вовченко Людмила Леонтьевна — Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, физический факультет (г. Киев, Украина), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физики твердого тела. Email: vovch@univ.kiev.ua.

Перец Юлия Сергеевна — Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, физический факультет (г. Киев, Украина), аспирант. Специализируется в области физики твердого тела. Email: peres2007@yandex.ru.