

Эффективность применения поверхностно-активных веществ и органических добавок при получении водных суспензий графена из природного графита под воздействием ультразвука

**А. В. Николаева, В. М. Самойлов, Е. А. Данилов, Д. В. Маякова,
Н. Н. Трофимова, С. С. Абрамчук**

Водные суспензии малослойных графенов, полученных путём прямой эксфолиации графитов под воздействием ультразвука в присутствии различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и органических добавок (ОД), были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновского дифракционного анализа и лазерной дифракции. Установлено, что естественный графит, в отличие от искусственного графита и высокоориентированного пирографита, позволяет получать суспензии, содержащие от 57,4 % до 92,5 % малослойных графенов в концентрации 6 мг/мл. Присутствие однослойных графенов в суспензиях подтверждено методом ПЭМ. Наиболее эффективным из исследованных в работе оказался неионогенный фторсодержащий ПАВ с брутто-формулой $C_{26}H_{34}O_{11}F_{20}$, который обеспечивает максимальный выход малослойных графенов и высокую агрегативную устойчивость полученных суспензий. Водные суспензии, а также суспензии, содержащие бензол и нафталин в виде добавок, обеспечивали сравнительно высокий выход малослойных графенов, однако агрегативная устойчивость суспензий при этом оставалась низкой.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, графеновые частицы, эксфолиация, лазерная дифракция, просвечивающая электронная микроскопия.

Введение

В настоящее время в научной литературе представлен широкий спектр различных жидкофазных способов получения графенов в виде суспензий [1 – 4]. В большинстве работ в качестве исходного материала используют окисленный графит (по зарубежной терминологии “graphite oxide” [5, 6]). Для его получения естественный графит обрабатывают интеркалянтами, например, гидроксидом калия [5] или серной кислотой [6]. Окисленный графит содержит частицы с уже нарушенными в результате интеркаляции связями между слоями, что облегчает процесс эксфолиации (расщепления) графита на отдельные слои [2 – 6].

Однако такой способ имеет недостатки, поскольку требует использования значительных количеств токсичных компонентов и последующего удаления и

утилизации их остатков [2 – 4]. Кроме того, предварительное окисление графита создаёт значительное количество внутрислойных дефектов, изменяющих свойства графеновых частиц, и приводящих к превращению их в диэлектрик [6 – 8]. Устранить такие дефекты химическими методами, например, восстановлением гидразином (способ Хаммерса [6, 7]), или термообработкой при температурах порядка 1000 °С в среде водорода [8], полностью не удаётся. В некоторых случаях из-за этого могут быть потеряны преимущества, ожидаемые от применения суспензий графеновых частиц, например, при необходимости получения проводящих композиций [4, 7 – 10].

В связи с этим продолжается поиск экологически чистых, применимых для массового производства, и, в тоже время, достаточно производительных способов получения суспензий графена, предназначенных для производства нанокomпозиционных материалов,

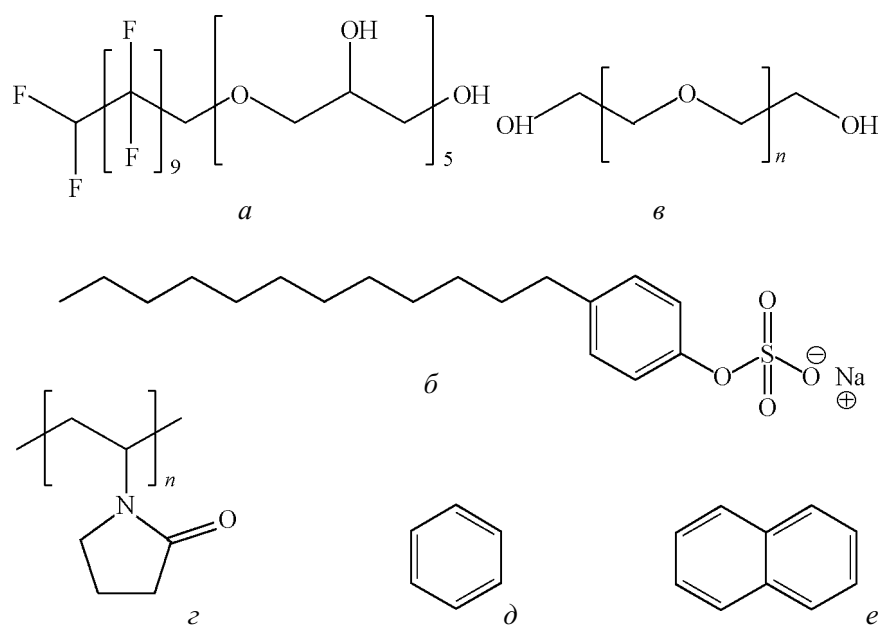


Рис. 1. Структурные формулы молекул ПАВ и органических ароматических добавок, использованных для стабилизации графеновых суспензий: *a* — полиглицидиловый эфир 1H,1H,11H-тригидроэйкозифтор-1-ундеканола (ФПАВ); *b* — додецилбензосульфат натрия (сульфонол) (АППАВ); *c* — полиэтиленгликоль (ПЭГ); *d* — бензол; *e* — нафталин.

источников тока, биосенсоров и т.д. [7–11]. В качестве перспективных рассматривают способы получения суспензий графена путём прямой эксфолиации природного графита в органических растворителях или водных растворах, содержащих ПАВ, под действием ультразвука [12–19]. При этом вопросам выбора ПАВ и оценке их сравнительной эффективности уделяется значительное внимание [12–19].

Цель данной работы — оценка эффективности разных ПАВ и некоторых органических веществ в качестве инициаторов эксфолиации естественного графита в водной среде в процессе ультразвуковой обработки и в качестве стабилизаторов получаемых суспензий малослойных графенов.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного материала использовали естественный графит (ЕГ) марки ГЭ производства ОАО “Завальевский графитовый комбинат”. Для предварительной очистки от примесей и термического отжига дефектов структуры исходный порошок,

содержащий до 10 масс. % минеральных примесей, обрабатывали в графитовых тиглях при температуре 2800 °С в промышленной печи графитации, после чего дополнительно проводили газотермическую очистку фреоном при температуре 2200 °С на оборудовании и по технологии ООО “Графи”. В итоге содержание примесей в полученном графите составляло менее 0,01 масс. %. Предельные размеры частиц порошка составляли 200 мкм. Для сравнения использовали очищенный искусственный графит марки ГМЗ производства ООО “Графит-Эл-МЭЗ” (ИГ), а также высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) производства ООО “Атомграф АГ”. Температура обработки, плотность (кажущаяся), размеры частиц и межслоевое расстояние исходных графитовых материалов приведены в табл. 1.

Для стимулирования процесса эксфолиации графита и стабилизации получаемых суспензий использовали разные виды ОД (структурные формулы представлены на рис. 1): неионогенный фторсодержащий ПАВ (ФПАВ) с брутто-формулой $C_{26}H_{34}O_{11}F_{20}$, анионный алифатический ПАВ —

Таблица 1

Свойства исходных графитовых материалов для получения суспензий малослойных графенов

Материал	Размер частиц, мкм	Температура обработки, °С	Плотность, d_k , г/см ³	Межслоевое расстояние, d_{002} , нм
ЕГ	порошок 10 – 200 мкм	2800	2,24	0,3365
ИГ	10 – 50 мкм	2800	1,85	0,3370
ВОПГ	Монолит, 10 × 10 × 1 мм	2900	2,15	0,3358

$C_{18}H_{29}SO_4Na$ (АПАВ), бензол C_6H_6 , нафталин $C_{10}H_8$, полиэтиленгликоль (ПЭГ) ($M_r = 4000$) с брутто-формулой $HOCH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2OH$, поливинилпирролидон (ПВП) ($M_r = 8000$) — $CH_3(CH_2CH(C_4H_6ON^*))_nCH_3$.

Суспензии графеновых частиц получали обработкой исходного графита ультразвуком с частотой 22,5 кГц на установке “Мэлфиз” МЭФ 391 с акустической мощностью 200 Вт. Для введения ПАВ готовили суспензию 300 мг графитового порошка в 50 мл воды (6 мг/мл). ПАВ добавляли в количестве 30 мг (0,6 мг/мл). Концентрация ПАВ была одинакова для всех добавок и значительно выше критической концентрации мицеллообразования [20]. Для сравнения эффективности остальные вещества брали в той же концентрации. Время обработки суспензий ультразвуком составляло от 10 мин до 6 ч.

Для оценки полноты протекания процесса эксфолиации использовали метод рентгеновского дифракционного анализа. Дифрактограммы регистрировали на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном рентгеновской трубкой с медным анодом ($CuK_{\alpha 1}$, $CuK_{\alpha 2}$), с шагом 0,01° и экспозицией в точке 2 мин. Разбавленные деионизованной водой 1:3 суспензии с фиксированной концентрацией графита помещали на кремниевую пластину и высушивали.

Форму графеновых частиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции на электронном микроскопе LEO-912 AB OMEGA. Измерения проводили в вакууме 10^{-6} Па. В качестве препарата использовали высушенную каплю неразбавленной суспензии.

Распределение по размерам частиц полученных суспензий определяли методом лазерной дифракции (статическое светорассеяние) на лазерном анализаторе фирмы Fritsch (Германия) “Analysette 22 СОМРАСТ” с диапазоном измерений 0,3 – 300 мкм. Эффективность стабилизирующего действия ОД оценивали путём сравнения дифференциальных функций распределения частиц по размерам при увеличении времени пребывания суспензии в измерительной ячейке лазерного анализатора А-22 от 3 до 30 мин.

Результаты и обсуждение

Для сравнительной оценки эффективности в процессах эксфолиации графита и стабилизации полученных суспензий выбрали несколько органических соединений, структурные формулы которых представлены на рис. 1. Приведенные вещества с точки зрения химического строения можно подраз-

делять на 3 основные группы: (1) собственно ПАВ (неионогенный полиглицидиловый эфир 1Н,1Н,1Н-тригидроэйкозофтор-1-ундеканол (ФПАВ, рис. 1а) и анионный додецилбензосульфат натрия (сульфонол, АПАВ) (рис. 1б)), (2) водорастворимые полимеры, обладающие заметной поверхностной активностью [20] (содержащий сопряженную электронную систему в составе элементарного звена ПВП (рис. 1в) и насыщенный несопряженный полимер ПЭГ (рис. 1з)), а также (3) низкомолекулярные органические ароматические соединения бензол (рис. 1д) и нафталин (рис. 1е). Выбор неионогенного ПАВ на основе олигомера глицерина и фторированного *n*-алкильного фрагмента обусловлена высокой поверхностной активностью подобных соединений [20, 21], а также высокой электроотрицательностью атомов фтора [22], что, предположительно, может способствовать снижению электронной плотности в графеновой плоскости и, соответственно, ослаблению межслоевого взаимодействия. Хорошо известно, что энергия адсорбции ароматических соединений на поверхности графеновой плоскости высока [23], что приводит к уменьшению межслоевой связи и облегчению процесса эксфолиации. В свете этих представлений в качестве анионного ПАВ был выбран сульфонол, содержащий в составе гидрофобной части ароматический фрагмент; также было исследовано влияние низкомолекулярных ароматических добавок (бензол, нафталин) на процессы эксфолиации графита и стабилизации полученных суспензий. Получение стабилизированных водорастворимыми полимерами графеновых суспензий особенно привлекательно с точки зрения как биоприменений, так и получения полимерных композиционных материалов [4]. В настоящей работе было исследовано влияние добавок двух нетоксичных полимеров: ПЭГ и ПВП; высокая эффективность последнего при эксфолиации графита в органических средах известна [24].

Известны теоретические исследования [25, 26], описывающие стабильные конфигурации кластеров воды на поверхности графена; следовательно, значительный интерес представляет изучение возможностей получения стабильных графеновых суспензий в водных средах без использования ПАВ, что снимает проблемы с получением частиц, поверхность которых свободна от адсорбированных органических молекул.

На образцах высушенных суспензий с фиксированной концентрацией графита, полученных с добавкой различных ОД, проводили исследования методом рентгеновского дифракционного анализа. Полученные дифрактограммы содержали только

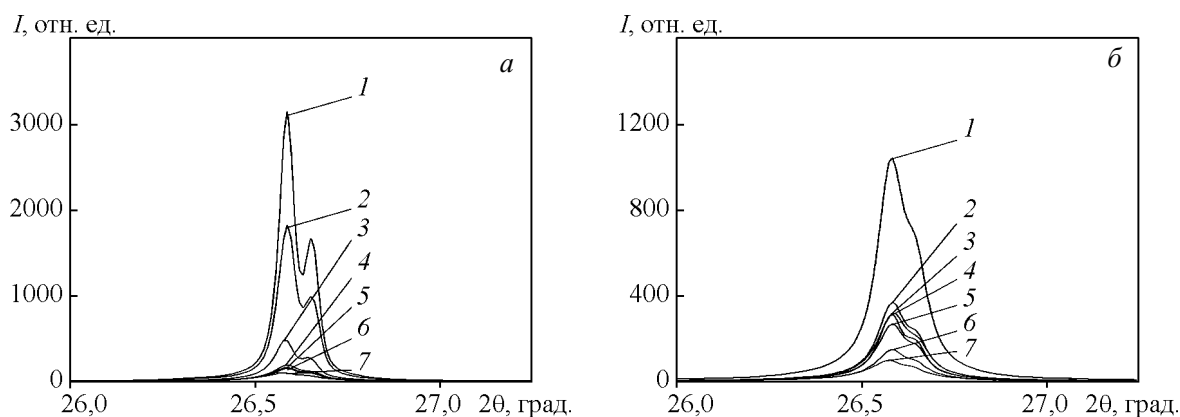


Рис. 2. Профиль рентгеновского пика (002) для суспензий графеновых частиц, полученных в процессе ультразвуковой обработки, ч: а – в присутствии ФПАВ: 1 – без обработки (исходный графит), 2 – 1, 3 – 2, 4 – 3, 5 – 4, 6 – 5, 7 – 6; б – в присутствии разных ПАВ и органических добавок (после обработки в течение 6 ч): 1 – ПВП; 2 – нафталин; 3 – АПАВ; 4 – бензол; 5 – ПЭГ, 6 – без ПАВ; 7 – ФПАВ.

рефлексы типа (00 l), остальные рефлексы либо имели крайне малую интенсивность, либо отсутствовали совсем. Вероятнее всего, это связано с сильной ориентацией частиц на кювете. После визуальной оценки дифрактограммы обрабатывали в программе EVA DIFFRAC^{plus} [27] с целью определения интегральной интенсивности линии (002); предварительно математически вычитали вклад от $K_{\alpha 2}$ -линии. Интегральную интенсивность рассчитывали как среднее по трем параллельным измерениям, относительная погрешность определения не превышала 25 %. Кроме того, с помощью программы TOPAS [28] определяли межплоскостное расстояние d_{002} и размер кристаллитов в направлении перпендикулярном плоскости графенового слоя L_c .

Исходный графит имел интенсивный пик в области 2θ порядка $26,5^\circ$, профиль которого приведён на рис. 2а. Там же приведены данные об уменьшении интенсивности линии (002) при увеличении времени обработки ультразвуком суспензии, содержащей ФПАВ. Из представленных на рис. 2а данных видно, что после 6-часовой обработки ультразвуком интенсивность линии (002) снизилась примерно в 10 раз.

Из данных, представленных на рис. 2б, видно, что интенсивность линии (002) после 6-часовой обработки исследуемых суспензий ультразвуком отличались для разных видов ОД. В табл. 2 приведены результаты измерений интенсивности линии (002) и межслоевого расстояния d_{002} для исследованных суспензий, полученных после ультразвуковой обработки в течение 6 ч.

Очевидно, что для всех суспензий наблюдается уменьшение интенсивности линии (002) при неизменном межслоевом расстоянии d_{002} . Так как однослойные графеновые частицы не могут иметь линии (002), наблюдаемое уменьшение интенсивности исходной линии связано с количеством образовавшихся графеновых частиц. Следовательно, по остаточной интенсивности линии (002) можно определить эффективность действия различных ОД в данном процессе.

Если считать, что уменьшение интенсивности линии (002) пропорционально количеству образовавшегося графена, то выход малослойных графеновых структур, согласно оценке, составил от 57,4 до 92,5 %. Более точная оценка содержания графенов

Таблица 2

Интенсивность линии (002) и межслоевое расстояние d_{002} для суспензий с добавками ПАВ и органических веществ после ультразвуковой обработки в течение 6 ч

Свойства	ФПАВ	АПАВ	ПВП	ПЭГ	Нафталин	Бензол	Вода
Интегральная интенсивность*, усл. ед.	15,4	37,89	87,4	29,44	40,34	31,17	15,5
Межслоевое расстояние d_{002} , нм	0,3356	0,3356	0,3355	0,3356	0,3356	0,3357	0,3354
Размер кристаллитов в направлении перпендикулярном плоскости графенового слоя, L_c , нм	5,9	9,1	10,6	8,8	9,8	11,0	8,2
Остаточный графит, %	7,5	18,5	42,6	14,3	19,7	15,2	7,6
Выход графенов, %	92,5	81,5	57,4	85,7	80,3	84,8	92,4

* — интегральная интенсивность для суспензии исходного графита составляет 205 усл. ед.

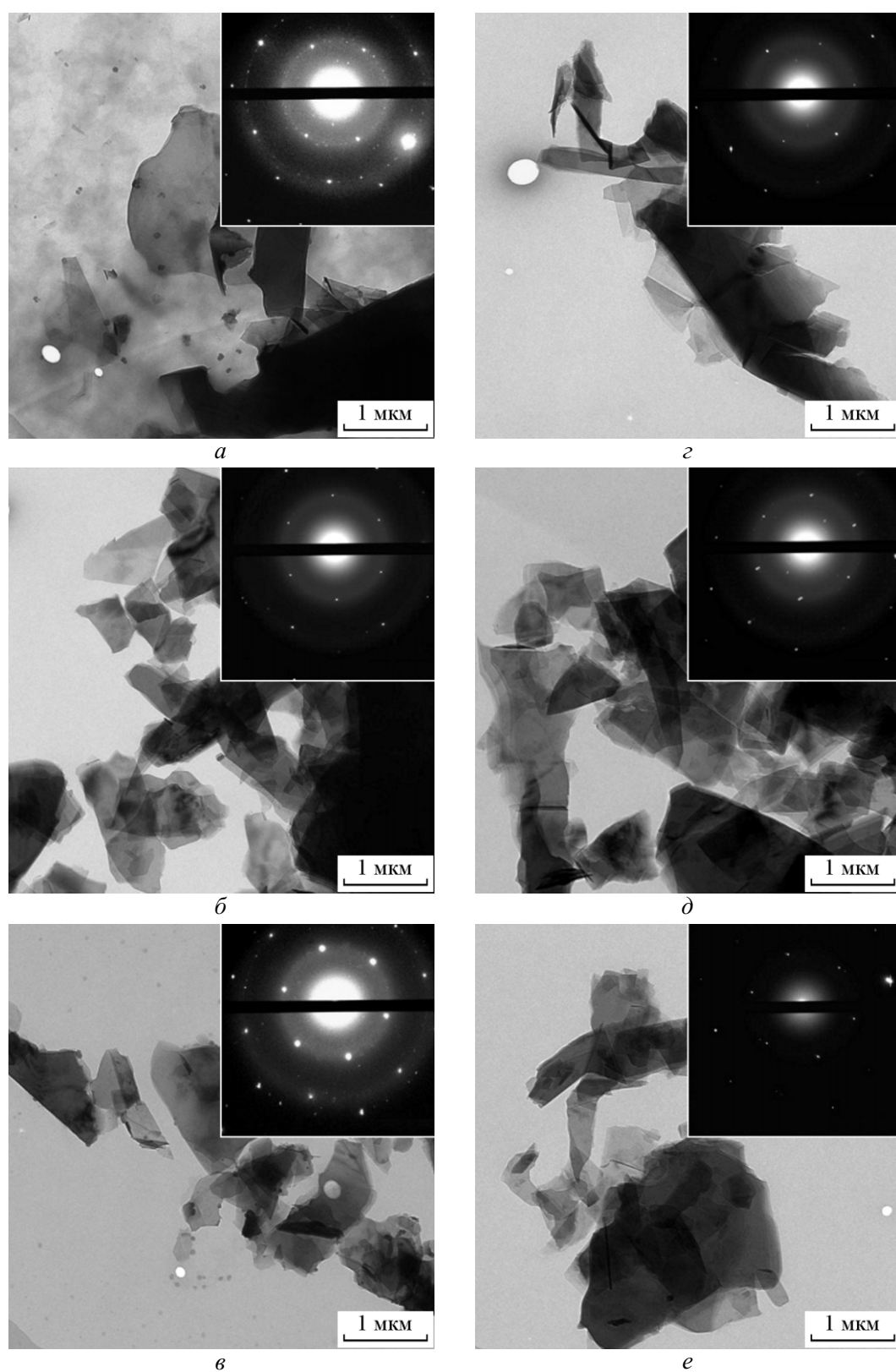


Рис. 3. ПЭМ графеновых частиц, полученных ультразвуковой обработкой водных суспензий графита в присутствии (*a – в*) и в отсутствие (*з – е*) ФПАВ, при времени ультразвуковой обработки: *a, з* – 10 мин; *б, д* – 4 ч; *в, з, е* – 6 ч. Электронные дифрактограммы соответствующих представительных участков приведены во врезках.

в суспензиях в данном случае невозможна из-за погрешностей применённой методики.

Полученные данные показывают, что процесс эксфолиации природного графита в водной среде существенно отличается от процессов получения графенов путём окисления исходного графита [29, 30]. В нашем случае не наблюдается появления линий в области углов 2θ от 9 до 15° [29, 30], связанных с увеличением межслоевого расстояния исходного графита в результате интеркаляции. Существенны и отличия исследуемого процесса от процесса измельчения графита в высоконагруженных шаровых мельницах, когда уменьшение размеров частиц сопровождается одновременным уменьшением размеров кристаллитов и увеличением d_{002} из-за резкого роста концентрации дефектов кристалли-

ческой структуры [31, 32], даже при значительно меньших значениях подведённой энергии [31].

Дополнительная информация об изменении размеров частиц исходного графита в процессе ультразвуковой обработки была получена с использованием метода ПЭМ. На рис. 3а – е приведены микрофотографии, полученные методом ПЭМ, на образцах высушенных суспензий, полученных в присутствии и в отсутствие ФПАВ при обработке ультразвуком в течение 10 мин, 4 и 6 ч. Очевидно, что с увеличением времени обработки в ультразвуке уменьшаются средние размеры частиц, с другой стороны, растёт доля низкоконтрастных частиц, что указывает на возрастание концентрации малослойных графеновых частиц в суспензии. Следует отметить, что концентрация низкоконтрастных частиц в сус-

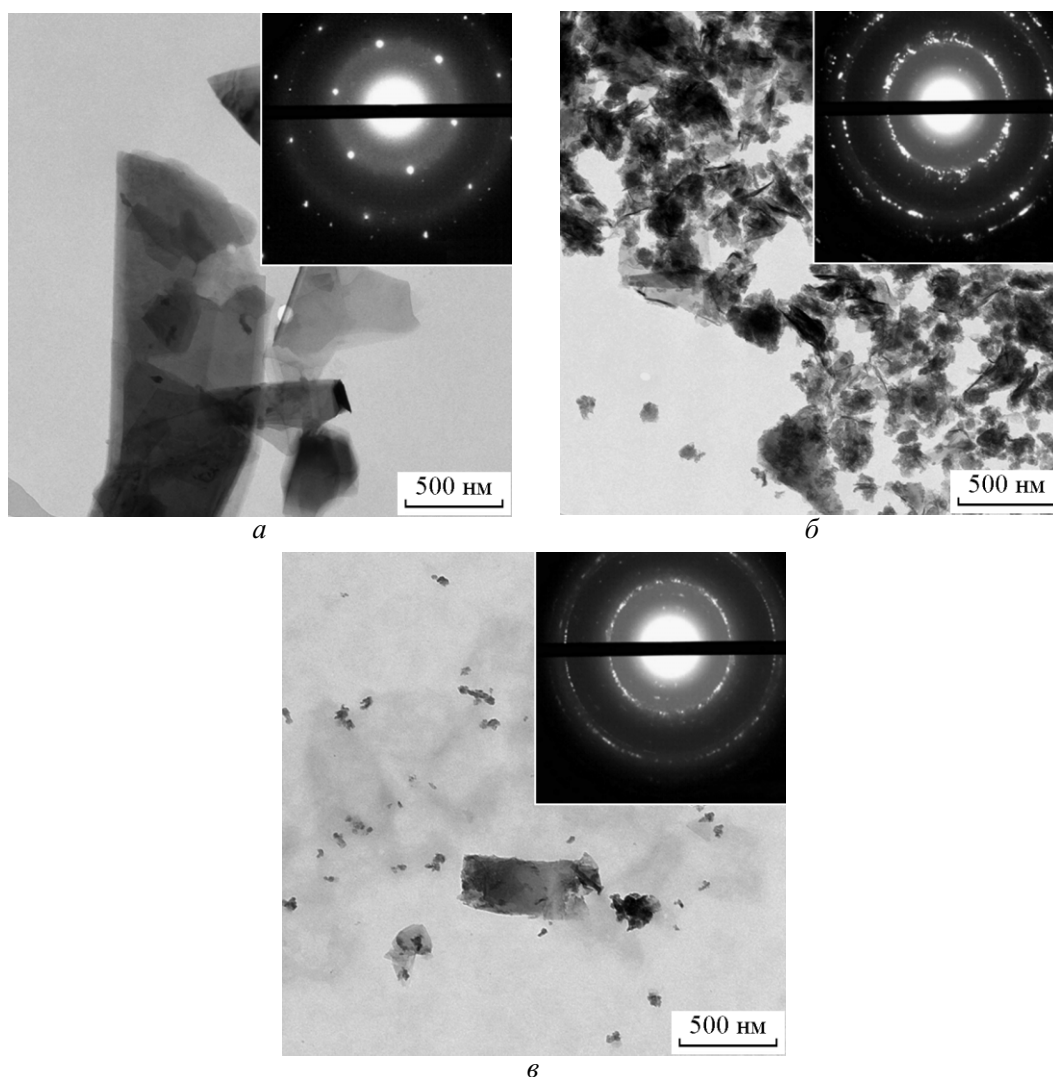


Рис. 4. ПЭМ суспензий графеновых частиц, полученных после ультразвуковой обработки течение 4 ч в присутствии ФПАВ: а – природного графита, б – искусственного графита, в – высокоориентированного пироуглерода.

пензиях, полученных в присутствии ФПАВ заметно выше, чем в водных суспензиях, не содержащих ФПАВ; доля нерасщеплённых графитовых частиц, имеющих чёрный цвет, также заметно выше в суспензиях, не содержащих ФПАВ (рис. 3в и 3е).

Экспериментальным подтверждением появления однослойных графенов в суспензиях, обработанных ультразвуком в течение 6 часов, являются дифрактограммы, приведённые на рис. 3. Известно, что соотношение интенсивностей рефлексов (1100) и (2110) позволяют проводить локальную идентификацию исследуемой частицы. Для монослоя графена соотношение интенсивностей (светимостей) $I_{1100}/I_{2110} > 1$, в то время как для многослойных частиц $I_{1100}/I_{2110} < 1$ [33–36].

В целом, вид дифрактограмм при субъективном выборе точки съёмки мало меняется для всех исследованных суспензий. Уже через 10 мин обработки суспензий ультразвуком дифракционная картина даёт рефлексы гексагональной структуры, однако гексагональные рефлексы наружного и внутреннего круга практически равны по светимости (рис. 3а), что указывает на появление малослойных графеновых структур. На ряде дифрактограмм (рис. 3д) видны редкие дублированные рефлексы, что указывает на наличие небольшой разориентации наложенных друг на друга графеновых слоёв или кристаллитов [37, 38]. Наконец, имеются дифрактограммы показывающие чёткие рефлексы гексагональной решётки, причём рефлексы внутреннего круга ярче внешнего (рис. 3в), что, согласно [33–36], является подтверждением наличия однослойных графеновых структур.

Метод ПЭМ оказался весьма эффективным и для оценки влияния исходного сырья на процесс получения малослойных графенов. Исследования проводили на суспензиях, полученных из ЕГ, ИГ и ВОПГ после 4 ч обработки ультразвуком в присутствии ФПАВ.

Сравнение микрофотографий, полученных методом ПЭМ, и приведённых на рис. 4, показывает, что именно ЕГ (рис. 4а), обладающий большими размерами исходных кристаллитов в сочетании с низкой концентрацией внутрислоевых дефектов [39], позволяет получать суспензии с высоким содержанием графеновых частиц с размером 1–2 мкм, имеющих одновременно низкую контрастность и чёткие рефлексы гексагональной структуры.

Напротив, для суспензий ИГ и ВОПГ дифрактограммы, соответствовали нахождению в растворе множества мелких разориентированных кристаллитов [36, 37] (рис. 4б и в). По-видимому, для этих материалов процессы разрушения отдельных частиц по границам кристаллитов преобладают над про-

цессами эксфолиации. Вероятно, это связано с разной дефектностью исходных материалов: в ИГ, например, несмотря на большие размеры зерна (около 100 мкм), разрушение происходит в первую очередь по границе матрица – наполнитель [31, 32, 40]. Образование множества мелких кристаллитов может быть связано с отслоением от зерна и разрушением поликристаллического углерода связующего. Наполнителем для данного графита служил кокс с изотропной структурой, который даже после графитации состоит из сильно искривлённых углеродных слоёв. При длительном измельчении возможно и разрушение зерна по внутренним границам составляющих его структурных элементов, что также ведёт к появлению множества поликристаллов.

В ВОПГ дефектность имеет другой характер и обусловлена наличием дислокаций, расположенных по образующей конусов роста [33]. Видимо, при длительном измельчении ультразвуком, разрушение пироуглерода проходит по границам дислокаций, что также приводит к появлению множества мелких поликристаллических частиц.

Однако, помимо концентрации малослойных графенов, важное значение, как полагает ряд авторов [12–19], имеет стабильность полученных суспензий. Как было показано в нашей предшествующей работе [41], метод лазерной дифракции (статическое светорассеяние) оказался весьма чувствительным к агрегативной устойчивости суспензий, содержащих частицы графита с размерами порядка 1 мкм. Результаты регистрации дифференциальных функций распределения через 3 и через 30 мин после окончания обработки суспензий ультразвуком приведены на рис. 5а–в.

Из рис. 5 видно, что сразу после прекращения действия ультразвука, средние размеры частиц (в данном случае эквивалентный диаметр сферы равный среднему латеральному размеру), регистрируемые методом лазерной дифракции, составляют от 0,96 до 3,36 мкм, что, в общем, соответствует данным, полученным методом ПЭМ. Интересно отметить, что минимальные значения средних размеров частиц получены для суспензий с добавками бензола и нафталина, что связано, по-видимому, с лёгкостью адсорбции их многочисленных молекул на поверхности графеновых частиц. За ними следует суспензия, полученная с добавкой ФПАВ. Максимальные размеры частиц, $\delta_{\text{макс}}$ для этой группы суспензий не превышают 9 мкм. Средние и максимальные размеры графеновых частиц для суспензий, полученных в присутствии ПЭГ, ПВП, АПАВ, а также для суспензии, полученной без ОД, примерно в полтора раза превышают аналогичные значения, измеренные для первой группы суспензий.

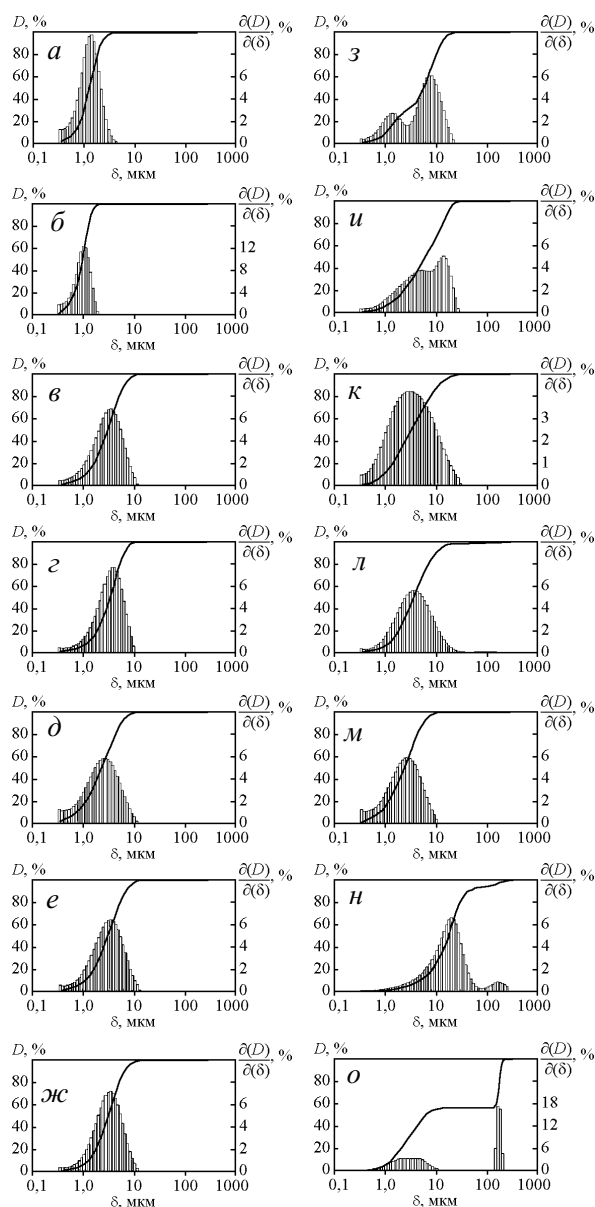


Рис. 5. Дифференциальные функции распределения частиц по размерам для суспензий графеновых частиц, полученных в присутствии различных ПАВ и органических добавок: а, з — бензол; б, и — нафталин; в, к — ФПАВ; г, л — ПЭГ; д, м — ПВП; е, н — АПАВ; жс, о — водная суспензия. Время после окончания ультразвуковой обработки, мин: а — жс — 3, з — о — 30.

Тем не менее, эти данные позволяют утверждать, что ультразвуковая обработка, даже в отсутствие ОД, препятствует образованию крупных агломератов для графеновых частиц с размерами порядка 1 мкм.

Вместе с тем, дифференциальные функции распределения, зарегистрированные через 30 мин после обработки, показывают, что исследуемые суспензии существенно отличались по агрегативной

устойчивости. Суспензии с добавлением ФПАВ и ПВП, дифференциальные функции распределения которых приведены на рис. 5в, к и 5д, м соответственно, обнаруживают значительно более высокую агрегативную устойчивость. Видно, что через 30 мин образование второго пика не происходит, однако у суспензии с добавлением ФПАВ происходит увеличение δ_c с 2,94 мкм до 3,23 мкм, а $\delta_{\max}$ с 12,11 мкм до 32,85 мкм, что говорит об укрупнении частиц и протекании процессов агломерации. У суспензии с добавлением ПВП δ_c и $\delta_{\max}$ остались неизменными.

Для суспензий с добавлением ПЭГ, бензола, нафталина и АПАВ, агрегативная устойчивость снижается: через 30 мин обнаруживаются интенсивные пики в диапазоне размеров частиц от 9 до 30 мкм. Минимальную агрегативную устойчивость имеет суспензия, полученная без ОД: по истечении 30 мин в диапазоне размеров частиц более 100 мкм появляется интенсивный второй пик, отвечающий за агломераты частиц, при этом δ_c увеличиваются от 3,45 до 6,35 мкм, а $\delta_{\max}$ — от 13,53 до 216,30 мкм. Худшая агрегативная устойчивость водной суспензии (рис. 5жс, о), подтверждает тот факт, что после прекращения действия ультразвука, агрегативная устойчивость суспензий определяется стабилизирующим действием ОД.

Заключение

В целом, результаты работы указывают на возможность получения суспензий графеновых частиц методом прямой эксфолиации естественного графита, с высоким выходом, без использования окислителей, интеркалянтов и значительных количеств токсичных компонентов.

Рентгеновская дифракция является одним из эффективных методов, позволяющих дать оценку эффективности процесса эксфолиации по остаточной интенсивности линии (002). Максимальную эффективность в процессе эксфолиации среди рассмотренных ПАВ и ОД наблюдали у ФПАВ, а также у примененных ароматических добавок (бензола и нафталина), что является косвенным подтверждением того, что снижение электронной плотности на базальной поверхности графита за счет адсорбции фторсодержащих соединений и ароматических веществ облегчает процесс эксфолиации, снижая силы взаимодействия между слоями. Минимальная эффективность оказалась у ПВП. В то же время, следует отметить, что существует возможность получать водные суспензии малослойных графенов из естественного графита и без ОД, причём с достаточно высоким (до 92,4 %) выходом малослойных графенов.

Показано, что присутствие ОД необходимо для образования агрегативно-устойчивых суспензий малослойных графенов. Максимальную агрегативную устойчивость имели суспензии, полученные при наличии ПВП и ФПАВ. Таким образом, по совокупности исследованных факторов неионогенный фторсодержащий ПАВ (ФПАВ) с брутто-формулой $C_{26}H_{34}O_{11}F_{20}$ является наиболее эффективной ОД, из использованных в данной работе.

Литература

1. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, 2007, v. 6, p. 183 – 191.
2. Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Yong Soo Kang. Synthesis of graphene and its applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2010, v. 35, no. 1, p. 52 – 71.
3. Malig J., Englert J.M., Hirsch A., Guldi D.M. Wet chemistry of graphene. *The Electrochemical Society Interface*, 2011, v. 20, p. 53 – 56.
4. Ciesielski A., Samori P. Graphene via sonication assisted liquid-phase Exfoliation. *Review Article. Chem. Soc. Rev.*, 2013, no. 43, p. 381 – 398.
5. Park S., An J., Piner R. D., Jung I., Yang D., Velamakanni A., Nguyen S. T., Ruoff R.S. Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. *Chem. Mater.*, 2008, v. 20, no. 21, p. 6592 – 6594.
6. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L. B., Lu W., Tour J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 2010, v. 4, no. 8, p. 4806 – 4814.
7. Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007, v. 45, no. 7, p. 1558 – 1565.
8. Gomez-Navarro C., Weitz R.T., Bittner A.M., Scolari M., Mews A., Burghard M., Kern K. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano letters*, 2007, v. 7, no. 11, p. 3499 – 3503.
9. Du J., Cheng H.-M. The fabrication, properties, and uses of graphene / polymer composites. *Macromol. Chem. Phys.*, 2012, v. 213, p. 1060 – 1077.
10. Huang X., Qi X., Boeyab F., Zhang H. Graphene-based composites. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, v. 41, p. 666 – 686.
11. Zhang Y., Nayak T.R., Hong H., Cai W. Graphene: a versatile nanoplatform for biomedical applications. *Nanoscale*, 2012, v. 4, p. 3833 – 3842.
12. Coleman J.N. Liquid exfoliation of defect-free graphene. *Acc.Chem.Res.*, 2013, v. 46, no. 1, p. 14 – 22.
13. Cheung W., Brukh R., Chiu P.L., Zhou T., Liu Z., Garfunkel E., He H. Production of graphene sheets by direct dispersion with aromatic healing agents. *Small*, 2010, v. 6, no. 10, p. 1071 – 1155.
14. Smith R.J., Lotya M., Coleman J.N. The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants. *New Journal of Physics*, 2010, v. 12, p. 125008-1 – 125008-11.
15. Sim Y., Park J., Kim Y.J., Seong M.-J., Hong S. Synthesis of graphene layers using graphite dispersion in aqueous surfactant solutions. *Journal of the Korean Physical Society*, 2011, v. 58, no. 4, p. 938 – 942.
16. Lotya M., Hernandez Y., King P.J., Smith R.J., Nicolosi V., Karlsson L.S., Blighe F. M., De S., Wang Z., McGovern I.T., Duesberg G.S., Coleman J.N. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, v. 131, no. 10, p. 3611 – 3620.
17. Geng J., Kong B.-S., Yang S.B., Jung H.-T. Preparation of graphene relying on porphyrin exfoliation of graphite. *Chem.Comm.*, 2010, v. 46, p. 5091 – 5093.
18. Hsieh A.G., Punckt C., Korkut S., Aksay I.A. Adsorption of sodium dodecyl sulfate on functionalized graphene measured by conductometric titration. *J.Phys.Chem. B*, 2013, v. 117, p. 7950 – 7958.
19. Guardia L., Fernández-Merino M.J., Paredes J.I., Solís-Fernández P., Villar-Rodil S., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. *Carbon*, 2011, v. 49, no. 5, p. 1653 – 1662.
20. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. England: John Wiley & Sons Ltd., 2003, p. 43 – 48.
21. Соединения фтора: Синтез и применение. Под ред. Н. Исикавы. М.: Мир, 1990, 407 с.
22. Dean J.A. *Lange's handbook of chemistry*. New York: McGraw- Hill, 1998, 429 p.
23. Zacharia R., Ulbricht H., Hertel T. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons. *Phys.Rev. B*, 2004, v. 69, no. 15, p. 155406-(1 – 8).
24. Wajid A.S., Das S., Irin F., Ahmed H.S.T., Shelburne J.L., Parviz D., Fullerton R.J., Jankowski A.F., Hedden R.C., Green M.J. Polymer-stabilized graphene dispersions at high concentrations in organic solvents for composite production. *Carbon*, 2012, v. 50, no. 2, p. 526 – 534.
25. Rangel Cortes E., Magaña Solís L.F., Arellano J.S. Interaction of a water molecule with a graphene layer. *Revista Mexicana de Fisica S*, 2013, v. 59, no. 1, p. 118 – 125.
26. Zhang T, Xue Q, Zhang S, Dong M. Theoretical approaches to graphene and graphene-based materials. *Nano Today*, 2012, v. 7, no. 3, p. 180 – 200.
27. DIFFRACplus EVA, Search match software for powder diffraction data, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.
28. TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual. Bruker AXS, 2008, 118 p.
29. Ramalingam P., Pusuluri S.T., Periasamy S., Veerabahu R., Kulandaivel J. Role of deoxy group on the high concentration of graphene in surfactant/water media. *RSC Adv.*, 2013, v. 3, p. 2369 – 2378.
30. Kumar A., Reddy A.L.M., Mukherjee A., Dubey M., Zhan X., Singh N., Ci L., Bilups W.E., Nagurny J., Mital G., Ajayan P.M. Direct synthesis of lithium-

- intercalated graphene for electrochemical energy storage. *ACS Nano*, 2011, v. 5, no. 6, p. 4345 – 4349.
31. Самойлов В.М., Стрелецкий А.Н. Влияние сверхтонкого измельчения на кристаллическую структуру и графитируемость тонкодисперсных углеродных наполнителей. *Химия твердого топлива*, 2004, № 2, с. 53 – 59.
32. Aladekomo J.B., Bragg R.H. Structural transformations induced in graphite by grinding: analysis of 002 X-ray diffraction line profiles. *Carbon*, 1990, v. 28, no. 6, p. 897 – 906.
33. Meyer J.S., Geim A. K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.I., Roth S. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 2007, v. 446, p. 60 – 63
34. Shih C.-J., Vijayaraghavan A., Krishnan R., Sharma R., Han J.-H., Ham M.-H., Jin Z., Lin S., Paulus G.L.C., Reuel N.F., Wang Q.H., Blankschtein D., Strano M.S. Bi- and trilayer graphene solutions. *Nature Nanotechnology*, 2011, no. 6, p. 4.
35. Regan W., Alem N., Alemán B., Geng B., Girit C., Maserati L., Wang F., Crommie M., Zetti A. A direct transfer of layer-area graphene. *Applied Physics Letters*, 2010, v. 96, 113102.
36. Lee Z., Jeon K.-J., Dato A., Erni R., Richardson T. J., Frenklach M., Radmilovic V. Direct imaging of soft-hard interfaces enabled by graphene. *Nano Letters*, 2009, v. 9, no. 9, p. 3365 – 3369
37. Bourlinos A.B., Georgakilas V., Zboril R., Steriotis T.A., Stubos A.K. Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized graphenes. *Small*, 2009, v. 5, no. 16, p. 1841 – 1845.
38. Sun Z., Kohama S., Zhang Z., Lomeda J. R., Tour J. M. Soluble graphene through edge-selective functionalization. *Nano Res.*, 2010, v. 3, p. 117 – 125.
39. Уббеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: МИР, 1965, 256 с. (Ubbelohde A.R., Lewis F.A. Graphite and its crystal compounds – Oxford, At the Clarendon Press, 1960).
40. Ritchie R.O. Fatigue and fracture of pyrolytic carbon: a damage-tolerant approach to structural integrity and life prediction in “ceramic” heart valve prostheses. *Journal of Heart Valve Disease*, 1996, v. 5, Suppl. 1, p. S9 – S31.
41. Самойлов В.М., Николаева А.В., Тимошук Е.И., Рочев В.Я., Ляпунов А.Я., Балаклиенко Ю.М., Петров А.Б. Применение лазерной дифракции для определения размеров частиц тонкодисперсных порошков искусственного графита. *Прикладная аналитическая химия*, 2012, т. III, № 2(8), с. 28 – 35.
4. Ciesielski A., Samori P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. Review article. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, no. 43, pp. 381 – 398.
5. Park S., An J., Piner R. D., Jung I., Yang D., Velamakanni A., Nguyen S. T., Ruoff R.S. Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, no. 21, pp. 6592 – 6594.
6. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L. B., Lu W., Tour J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 2010, vol. 4 (8), pp. 4806 – 4814.
7. Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 7, pp. 1558 – 1565.
8. Gomez-Navarro C., Weitz R.T., Bittner A.M., Scolari M., Mews A., Burghard M., Kern K. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano letters*, 2007, vol. 7, no. 11, pp. 3499 – 3503.
9. Du J., Cheng H.-M. The Fabrication, properties, and uses of grapheme. *Polymer Composites. Macromol. Chem. Phys.*, 2012, vol. 213, pp. 1060 – 1077.
10. Huang X., Qi X., Boeyab F., Zhang H. Graphene-based composites. *Chem. Soc. Rev.* 2012, vol. 41, pp. 666 – 686.
11. Zhang Y., Nayak T.R., Hong H., Cai W. Graphene: a versatile nanoplatform for biomedical applications. *Nanoscale*, 2012, vol. 4, pp. 3833 – 3842.
12. Coleman J.N. Liquid exfoliation of defect-free grapheme. *Acc.Chem.Res.*, 2013, vol. 46, no. 1, pp. 14 – 22.
13. Cheung W., Brukh R., Chiu P.L., Zhou T., Liu Z., Garfunkel E., and He H. Production of graphene sheets by direct dispersion with aromatic healing agents. *Small*, 2010, vol. 6, no. 10, pp. 1071 – 1155.
14. Smith R.J., Lotya M., Coleman J.N. The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants. *New Journal of Physics*, 2010, vol. 12, 125008-1 – 125008-11.
15. Sim Y., Park J., Kim Y.J., Seong M.-J., Hong S. Synthesis of graphene layers using graphite dispersion in aqueous surfactant solutions. *Journal of the Korean Physical Society*, 2011, vol. 58, no. 4, pp. 938 – 942.
16. Lotya M., Hernandez Y., King P.J., Smith R.J., Nicolosi V., Karlsson L.S., Blighe F. M., De S., Wang Z., McGovern I.T., Duesberg G.S., Coleman J.N. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *JACS*, 2009, vol. 131, no. 10, pp. 3611 – 3620.
17. Geng J., Kong B.-S., Yang S.B., Jung H.-T. Preparation of graphene relying on porphyrin exfoliation of graphite. *Chem. Commun.*, 2010, vol. 46, pp. 5091 – 5093.
18. Hsieh A.G., Punckt C., Korkut S., Aksay I.A. Adsorption of sodium dodecyl sulfate on functionalized graphene measured by conductometric titration. *J.Phys.Chem.B*, 2013, vol. 117, pp. 7950 – 7958.
19. Guardia L., Fernandez-Merino M.J., Paredes J.I., Solis-Fernandez P., Villar-Rodil S., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. *Carbon*, 2011, vol. 49, no. 5, pp. 1653 – 1662.

References

1. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of grapheme. *Nature materials*, vol. 6, pp. 183 – 191.
2. Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Yong Soo Kang Synthesis of Graphene and its applications: A review. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, 2010, vol. 35, no. 1, pp. 52 – 71.
3. Malig J., Englert J.M., Hirsch A., Guldi D.M. Wet Chemistry of grapheme. *The Electrochemical Society Interface*. 2011, vol. 20, pp. 53 – 56.

20. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and polymers in aqueous solution. John Wiley & Sons Ltd. 2003, England, pp. 43 – 48.
21. Ishikawa N., ed. *Soedineniya flora: sintez i primeneniye* [Fluorine Compounds: Synthesis and Applications]. transl. from Japanese, Moscow, Mir Publ., 1990, 407 p.
22. Dean J.A. Lange's handbook of chemistry. 15th ed. McGraw-Hill. New York, 1998, 429 p.
23. Zacharia R., Ulbricht H., Hertel T. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons. *Phys.Rev.B*, 2004, vol. 69(15), pp. 155406-(1 – 8).
24. Wajid A.S., Das S., Irin F., Ahmed H.S.T., Shelburne J.L., Parviz D., Fullerton R.J., Jankowski A.F., Hedden R.C., Green M.J. Polymer-stabilized graphene dispersions at high concentrations in organic solvents for composite production. *Carbon*, 2012, vol. 50(2), pp. 526 – 534.
25. Rangel Cortes E., Magaña Solís L.F., Arellano J.S. Interaction of a water molecule with a graphene layer. *Revista Mexicana de Fisica S.* 2013, vol. 59(1), pp. 118 – 125.
26. Zhang T., Xue Q., Zhang S., Dong M. Theoretical approaches to graphene and graphene-based materials. *Nano Today*, 2012, vol. 7(3), pp. 180 – 200.
27. DIFFRACplus EVA, Search Match Software for Powder Diffraction Data, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.
28. TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual. Bruker AXS. 2008, 118 p.
29. Ramalingam P., Pusuluri S.T., Periasamy S., Veerabahu R., Kulandaivel J. Role of deoxy group on the high concentration of graphene in surfactant/water media. *RSC Adv.* 2013, vol. 3, pp. 2369 – 2378.
30. Kumar A., Reddy A.L.M., Mukherjee A., Dubey M., Zhan X., Singh N., Ci L., Bilups W.E., Nagurny J., Mital G., Ajayan P.M. Direct synthesis of lithium-intercalated graphene for electrochemical energy storage. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, no. 6, pp. 4345 – 4349.
31. Samoilov V.M., Streletskiy A.N. Vliyaniye sverkh-tonkogo izmel'cheniya na kristallicheskuyu strukturu i grafitiruyemost' tonkodispersnykh uglerodnykh napolniteley [Effect of ultrafine pulverization on the crystal structure and graphitability of carbonaceous fillers]. *Khimiya tvordogo topliva — Solid fuel chemistry*, 2004, no. 2, pp. 53 – 59.
32. Aladekomo J.B., Bragg R.H. Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 X-ray diffraction line profiles. *Carbon*, 1990, vol. 28, no. 6, pp. 897 – 906.
33. Meyer J.S., Geim A. K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.I., Roth S. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 2007, vol. 446, pp. 60 – 63.
34. Shih C.-J., Vijayaraghavan A., Krishnan R., Sharma R., Han J.-H., Ham M.-H., Jin Z., Lin S., Paulus G.L.C., Reuel N.F., Wang Q.H., Blankschtein D., Strano M.S. Bi- and trilayer graphene solutions. *Nature Nanotechnology*, 2011, no. 6, pp. 4.
35. Regan W., Alem N., Alemán B., Geng B., Girit C., Maserati L., Wang F., Crommie M., and Zetti A. A direct transfer of layer-area grapheme. *Applied Physics Letters*. 2010, vol. 96, 113102.
36. Lee Z., Jeon K.-J., Dato A., Erni R., Richardson T. J., Frenklach M., Radmilovic V. Direct imaging of soft-hard interfaces enabled by grapheme. *Nano Letters*, 2009, vol. 9, no. 9, pp. 3365 – 3369.
37. Bourlinos A.B., Georgakilas V., Zboril R., Steriotis T.A., Stubos A.K. Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized graphenes. *Small*, 2009, vol. 5, no. 16, pp. 1841 – 1845.
38. Sun Z., Kohama S., Zhang Z., Lomeda J. R., Tour J. M. Soluble graphene through edge-selective functionalization. *Nano Res.*, 2010. vol. 3, pp. 117 – 125.
39. Ubbelohde A.R., Lewis F.A. Graphite and its crystal compounds. Oxford, Clarendon Press, 1960, 217 p.
40. Ritchie R.O. Fatigue and fracture of pyrolytic carbon: A Damage-tolerant approach to structural integrity and life prediction in "Ceramic" heart valve prosthes. *Journ of heart valve disease*, 1996, vol. 5, SupLpl.1, pp. S9 – S31.
41. Samoilov V.M., Nicolayeva A.V., Timoshook Y.I., Rochev V.Y., Lyapunov A.Y., Balaklienکو Y.M. et al. Primeneniye lasernoy difraktsii dlya opredeleniya razmerov chastits tonkodispersnykh poroshkov iskusstvennogo grafita [The application of laser diffraction for definition of particle size of fine-grained powders of artificial graphite] [in Russian]. *Prikladnaya analiticheskaya khimiya — Applied analytical chemistry*, 2012, vol. 3(2 – 8), pp. 28 – 35.

Статья поступила в редакцию 6.11.2014 г.

Самойлов Владимир Маркович — АО "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИГрафит" (111524, г. Москва, ул.Электродная, д. 2), доктор технических наук, начальник отдела, специалист в области химической технологии. E-mail: vsamoylov@rambler.ru.

Николаева Анастасия Васильевна — АО "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИГрафит" (Москва), научный сотрудник, специалист в области химической технологии. E-mail: anikolaeva@niigrafit.org.

Данилов Егор Андреевич — АО “Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита “НИИграфит” (Москва), заместитель начальника отдела, специалист в области химии твердого тела и наночастиц. E-mail: danilovegor1@gmail.com.

Маякова Дарья Владимировна — АО “Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита “НИИграфит” (Москва), аспирант, специалист в области химической технологии. E-mail: ma9lkova@gmail.com.

Трофимова Наталия Николаевна — АО “Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита “НИИграфит” (Москва), научный сотрудник, специалист в области рентгенофазового анализа и термогравиметрии. E-mail: trofimova.cryst@gmail.com.

Абрамчук Сергей Савельевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) (119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. E-mail: abr@polly.phys.msu.ru.

Effectiveness of application of surfactants and organic additives in the manufacturing of the aqueous suspensions of graphene from natural graphite under ultrasonic treatment

**A. V. Nikolaeva, V. M. Samoilov, E. A. Danilov, D. V. Mayakova,
N. N. Trofimova, S. S. Abramchuk**

Aqueous suspensions of few-layered graphenes obtained via direct exfoliation of different graphites under ultrasonication in the presence of various surfactants and organic additives, were studied using transmission electron microscopy, X-Ray diffraction and laser diffraction techniques. It can be stated that pristine graphite, as opposed to artificial graphite and highly oriented pyrographite, allows obtaining of suspensions containing 57.4 up to 92.5 % of few-layered graphenes (concentration of about 6 mg/ml). The presence of one-layered graphenes was established via transmission electron microscopy. Non-ionic fluorinated surfactant (empirical formula $C_{26}H_{34}O_{11}F_{20}$) turned out to be the most effective providing the maximal yield of few-layered graphene particles as well as high aggregative stability of the suspensions. Aqueous suspensions with no surfactants added as well as those containing benzene and naphthalene, allowed for high yield of few-layered graphene particles, although their aggregative stability was quite low.

Keywords: surfactant, graphene nanoplatelets, exfoliation, laser diffraction, transmission electron microscopy.

Samoilov Vladimir — Stock Company Research Institute of Graphite-Based structural Materials “NIIGraphit” (2, Elektrodnyaya str., Moscow, 111524, Russia), Dr.Sci (Eng.), head of department, specialist in chemical engineering. E-mail: vsamoylov@rambler.ru.

Nikolaeva Anastasiya — Stock Company Research Institute of Graphite-Based structural Materials “NIIGraphit” (Moscow), staff research scientist, specialist in chemical engineering. E-mail: anikolaeva@niigraphit.org.

Danilov Egor — Stock Company Research Institute of Graphite-Based structural Materials “NIIGraphit” (Moscow), assistant head of department, specialist in solid state chemistry and nanoparticles. E-mail: danilovegor1@gmail.com.

Mayakova Darya — Stock Company Research Institute of Graphite-Based structural Materials “NIIGraphit” (Moscow), PhD student, specialist in chemical engineering. E-mail: ma9lkova@gmail.com.

Trofimova Nataliya — Stock Company “Research Institute of Graphite-Based structural Materials “NIIGraphit” (Moscow), staff research scientist, specialist in X-Ray diffraction and thermogravimetry techniques. E-mail: trofimova.cryst@gmail.com.

Abramchuk Sergey — A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of sciences (INEOS RAS) (Russia, 119991, GSP-1, Moscow, V-334, Vavilova St. 28, INEOS, Moscow), PhD, senior research scientist, specialist in high resolution transmission electron microscopy. E-mail: abr@polly.phys.msu.ru.