

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.47: 546.05: 546.06: 54.057: 535.372

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА

А.Я. Шаляпина, аспирант, А.Ю. Соловьева, студент,

*М.А. Запорожец, научный сотрудник, **Э.М. Хохлов, старший научный сотрудник, ***В.Г. Плотниченко, заведующий лабораторией,

*Е.Ю. Буслаева, ведущий научный сотрудник,

**Е.Г. Рустамова, научный сотрудник, **С.П. Губин, профессор кафедры Химии и технологии наноразмерных и композиционных материалов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова

**Институт общей физики РАН им. А.М. Прохорова

*** Научный центр волоконной оптики РАН

e-mail: anastasya-g@list.ru

Разработан метод получения нанокompозита оксид цинка на поверхности чешуек графена. Полученные нанокompозиты охарактеризованы комплексом методов исследования: просвечивающей электронной микроскопией, рентгенофазовым анализом, спектрами фотолюминесценции.

A method for obtaining zinc oxide nanocomposite on the surface of graphene flakes was developed. The resulting nanocomposites were characterized by a complex of research methods: transmission electron microscopy, X-ray phase analysis, and photoluminescence spectra.

Ключевые слова: графен, наночастицы, оксид цинка, нанокompозиты, мультифункциональные наночастицы.

Key words: graphene, nanoparticles, zinc oxide, nanocomposites, multifunctional nanoparticles.

Графен [1] является сопряженной π -системой, состоящей из большого числа конденсированных ароматических колец. Исследование координационных возможностей такого богатого электронами, легко поляризуемого лиганда по отношению к ионам металлов и в особенности к наночастицам (НЧ) – актуальная задача. С одной стороны, лиганды определяют стабильность и растворимость НЧ, а также их основные характеристики: большинство физических эффектов (спектральных, магнитных и др.) возникают на поверхности частиц, т.е. появление нового типа лигандов открывает широкие возможности для модификации свойств НЧ. С другой стороны, координация с НЧ одно-, двух и многослойного графенов позволит экспериментально оценить изменение координационной ёмкости (поляризуемости) при изменении числа слоёв. Взаимное влияние графена и металлосодержащих НЧ может, таким образом, привести к созданию новых материалов, обладающих необычными свойствами.

Так как оксид цинка – уникальный функциональный полупроводниковый материал, характеризующийся широкой запрещенной зоной (3.37 эВ), большой энергией связи экситона (60 мэВ) при комнатной температуре и обладающий эффективной ультрафиолетовой люминесценцией [2], представлялось целесообразным вывить возможности получения нанокompозитов путем иммобилизации НЧ оксида цинка на поверхности чешуек графена (Γ/ZnO) [3]. Такие нанокompозиты могут быть использованы

в наномасштабных транзисторах, сенсорах, электронной эмиссии и др. областях [4].

Разработка метода получения нанокompозитов на основе графена и оксида цинка и характеристика полученных образцов являются предметом настоящей статьи.

Экспериментальная часть

Исходные вещества и реактивы: ацетат цинка $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, ГОСТ 5823-78; природный графит, фракция 200–300 мкм; изопропанол $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, квалификация «о.с.ч.», ТУ 2632-011-29483781-09; гидроксид калия KOH , квалификация «о.с.ч.», ГОСТ 24363-80; серная кислота H_2SO_4 , 96%, квалификация «х.ч.», ГОСТ 4204-77; соляная кислота HCl , 36%, квалификация «х.ч.», ГОСТ 3118-77; пероксид водорода H_2O_2 (35%), квалификация «о.с.ч.», ТУ 2611-003-25665344-08; пентаоксид фосфора P_2O_5 , ТУ 6-09-4173-85; персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, квалификация «ч.д.а.», ТУ 6-09-2869-78; перманганат калия KMnO_4 , квалификация «х.ч.», ГОСТ 20490-75.

Получение дисперсии нанокompозита Γ/ZnO , в которой матрицей для оксида цинка выступает графен, проводили в несколько стадий. Первоначально готовили дисперсию оксида графена (ГО), полученного по модифицированному методу Хамерса [5] в изопропанол. Растворенный заранее в изопропанол ацетат цинка ($\text{C}_{\text{Zn}} = 0.04 \text{ M}$) добавляли к полученной дисперсии ГО при температуре 60°C [6]. НЧ ZnO на поверхности оксида графена получали щелочным гидролизом соли цинка в безводной среде, где в

качестве прекурсора брали двухводный ацетат цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, а в качестве среды – изопропанол. Выбор изопропилового спирта в качестве растворителя обусловлен тем, что синтез НЧ ZnO в нём сравнительно легко контролируется, воспроизводится и позволяет получать частицы определенных размеров. Кроме того, выбранный растворитель препятствует агрегации наночастиц за счет взаимодействия функциональных OH-групп с поверхностью НЧ ZnO.

Перемешивали полученный раствор в течение 15 мин, наблюдая изменение цвета раствора от черного до серо-черного. Затем к нему добавляли раствор КОН в изопропанол с концентрацией 0.08 М. Таким образом, соблюдали те же условия, что и для получения дисперсии НЧ ZnO без графена. Видимых изменений в цвете не происходило. Раствор перемешивали в течение 2.5 ч. При УФ-облучении раствор люминесцирует, что подтверждает присутствие НЧ оксида цинка. После охлаждения раствора до комнатной температуры наблюдали образование осадка серо-черного цвета, который промывали несколько раз изопропиловым спиртом и водой, центрифугировали при 6000 об/мин 5 мин и высушивали при комнатной температуре. Для восстановления оксида графена до графена 0.1 г полученного порошка редиспергировали в изопропанол с использованием мощной ультразвуковой обработки. Для этого навеску порошка нанокompозита помещали в цилиндрический стакан, добавляли необходимое количество изопропилового спирта и подвергали УЗ-обработке (параметры: частота 20.4 кГц, удельная мощность 0.1–1 Вт/см³) в течение 15 мин. Далее содержимое стакана помещали в автоклав и выдерживали при температуре около 300°C в течение 18 ч [7]. Переход в сверхкритическое состояние происходил за счет повышения температуры реактора и, одновременно, внутреннего давления в автоклаве. После охлаждения автоклава до комнатной температуры полученный осадок черного цвета промывали изопропанолом и водой, центрифугировали при 6000 об/мин 10 мин и высушивали при комнатной температуре.

Для характеристики дисперсий НЧ ГО/ZnO и Г/ZnO использовали комплекс структурных и спектральных методов: рентгенофазовый анализ (РФА) [8–10], просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) [11, 12] и метод фотолюминесценции [13, 14].

Размеры металлсодержащих НЧ оксида цинка определяли путем расчета изображений микрофотографий, полученных на просвечивающем электронном микроскопе фирмы JEOL 2000FX при ускоряющем напряжении 150 кВ.

Фазовый состав определяли с помощью рентгенографического метода [8–10] на

дифрактометре Дрон-3 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных JCPDS. Для расчета среднего размера частиц профиль линии описывали функцией Лоренца. В качестве стандарта для расчета аппаратного уширения использовали NaCl. Уширение линии рассчитывали по формуле:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}, \quad (1)$$

где B – экспериментально найденная ширина, b – ширина линии стандарта. Средний размер частиц (D) рассчитывали по уравнению Дебая-Шеррера [8–10]:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где λ – длина волны, β – уширение линии, θ – дифракционный угол.

Возбуждение люминесценции наночастиц в матрице изопропанола производили импульсным азотным лазером ЛГИ-21 со средней мощностью ≈ 4 мВт на длине волны излучения 337 нм. Частота следования импульсов составляла 100 Гц при длительности импульса ≈ 10 нс. Измерение спектров люминесценции осуществляли с помощью спектрометра OCEAN OPTICS S2000 (USA) с областью регистрации 200–1100 нм и разрешением порядка 1 нм. Видимая глазом при комнатном освещении люминесценция полученных образцов НЧ позволяла регистрировать спектры в полном диапазоне 200–900 нм со временем накопления сигнала менее 1 с.

Результаты и их обсуждение

Графен – это слой углерода толщиной в один атом, состоящий из конденсированных пятичленных колец. С химической точки зрения, это полимер, одна молекула которого имеет массу около одного пикограмма [1]. Несомненный интерес вызывают химические свойства данного уникального вещества и, в частности, использование графена в качестве матрицы для НЧ. Чтобы реализовать эту идею, было решено осаждать НЧ ZnO на поверхность оксида графена, а затем полученное вещество восстанавливать до графена. Необходимо было подобрать восстановитель, который бы восстанавливал ГО, не восстанавливая при этом оксид цинка. Именно таким восстановителем является сверхкритический изопропанол (СКИ).

Ранее в лаборатории «Химии наноматериалов» ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова было показано, что изопропанол в сверхкритическом состоянии является универсальным восстановителем ряда простых и сложных оксидов [15, 16]. Ряд оксидов металлов восстанавливается СКИ до металлического состояния, часть – до промежуточных степеней окисления, некоторые обра-

зуют гидроксиды металлов. Известны оксиды металлов, которые не взаимодействуют со СКИ [16]. Установлено, что ZnO в виде порошка и в виде НЧ внутри полиэтиленовой матрицы не восстанавливается СКИ [17]. НЧ оксида цинка на поверхности ГО также не восстановились при обработке СКИ.

На рис. 1 представлены микрофотографии ПЭМ НЧ ГО/ZnO и Г/ZnO. На всех изображениях четко видно, что НЧ ZnO в исследуемых дисперсиях образуют близкую к сферической форму, а также обладают узким распределением по размерам.

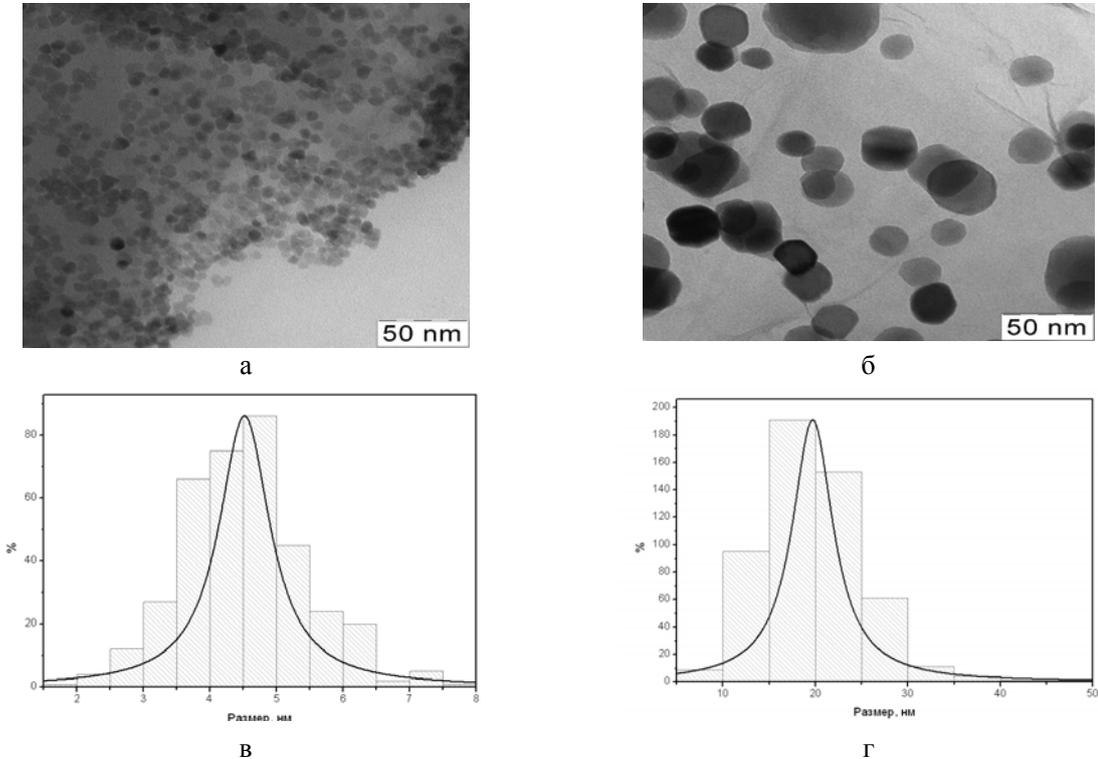


Рис. 1. Микрофотографии дисперсий и гистограммы распределения НЧ ZnO по размерам: а, в – наноккомпозит ГО/ZnO; б, г – наноккомпозит Г/ZnO.

Гистограмма распределения НЧ по размерам, представленная на рис. 1, указывает на то, что средний размер НЧ ZnO в дисперсии

ГО/ZnO составил, по данным ПЭМ, ≈ 5 нм, а в дисперсии Г/ZnO частицы укрупнились (≈ 20 нм).

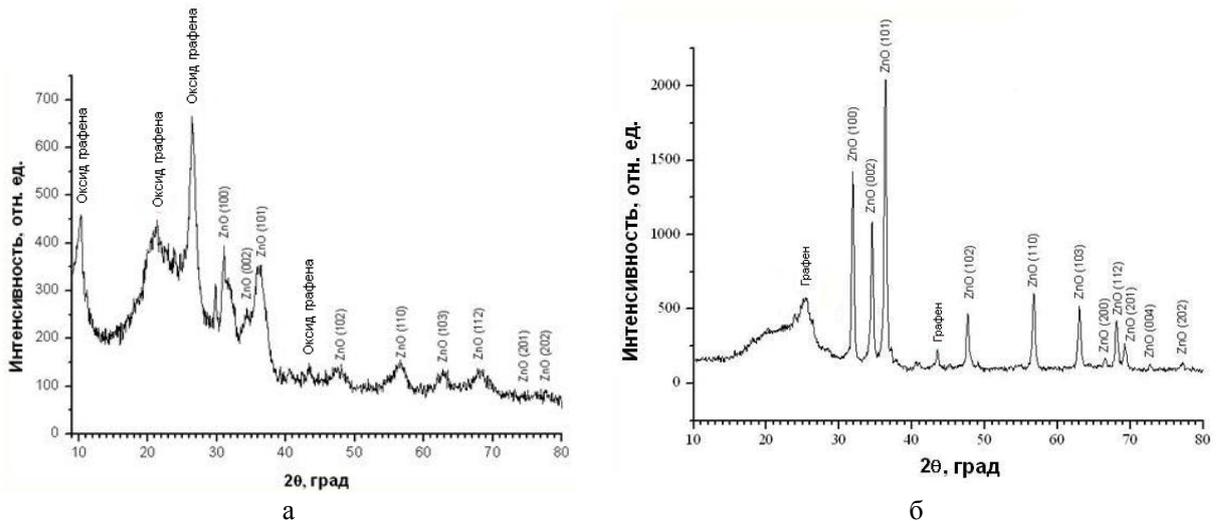


Рис. 2. Рентгенограммы полученных образцов: а – наноккомпозита ГО/ZnO, б – наноккомпозита Г/ZnO.

Исследование фазового состава НЧ с помощью РФА (рис. 2) свидетельствует о наличии двух фаз: оксида цинка с гексагональной структурой кристаллической решетки вюрцит (JCPDS 36-1451) и оксида графена (JCPDS 74-

1229) (рис. 2а), оксида цинка с гексагональной структурой кристаллической решетки вюрцит и графена (JCPDS 75-1621) (рис. 2б). Пик при 26° (рис. 2а), относящийся к оксиду графена, обладает высокой интенсивностью и значи-

тельно заужен. Как видно из рис. 2, рефлексы на дифрактограммах, относящиеся к оксиду цинка, заметно уширены, что свидетельствует о малом размере исследуемых частиц. Средний размер НЧ оксида цинка, оцениваемый по области когерентного рассеивания, составил ≈ 4.5 нм для НЧ ГО/ZnO. На рис. 2б наблюдается обратная тенденция: пик при $2\theta^0$, относящийся к графену, уширился, интенсивность заметно упала, что свидетельствует о восстановлении ГО до Г. Исчезает также пик при 11^0 , соответствующий фазе оксида графена; рефлексы, соответствующие оксиду цинка, приобрели зауженный характер, что говорит об увеличении размера НЧ (средний размер составил 17 нм для НЧ Г/ZnO).

Ранее нами было показано, что НЧ, в том числе ZnO, находясь внутри полимерной матрицы и будучи изолированными друг от друга, не изменяют своих размеров при обработке СКИ в тех же условиях [17]. Полученные в данном случае результаты указывают на то, что НЧ на поверхности графена обладают определенной степенью свободы перемещения, и это обстоятельство, по-видимому, является причиной их существенного укрупнения. Происходит миграция НЧ по поверхности.

Проведены исследования фотолюминесценции (ФЛ) образцов. Из литературных данных известно [18], что НЧ ZnO имеют два характерных пика люминесценции: первый – в области ближнего ультрафиолета и второй – в видимой области спектра. Пик в УФ-области обусловлен излучательной рекомбинацией электронов зоны проводимости и дырок валентной зоны (экситонная эмиссия). Люминесценция в видимой области спектра вызвана рекомбинацией фотоиндуцированных электронов и дырок через ловушки – глубоко лежащие в запрещенной зоне уровни, определенные дефектами кристаллической решетки. Для НЧ ZnO механизм неэкситонной рекомбинации является характерным ввиду большого количества поверхностных дефектов, обусловленных вакансиями кислорода на поверхности НЧ ZnO.

Как видно из рис. 3, спектры в значительной мере повторяют друг друга. В отношении положения максимума (560 нм) и ширины пика по полувысоте спектры практически идентичны. Следовательно, наличие оксида цинка на поверхности оксида графена доказывает широкий, зеленый пик при 560 ± 50 нм, соответствующий рекомбинационному свечению, определенному поверхностными дефектами наночастиц. Пик при 335 нм соответствует рассеянному излучению УФ-диода.

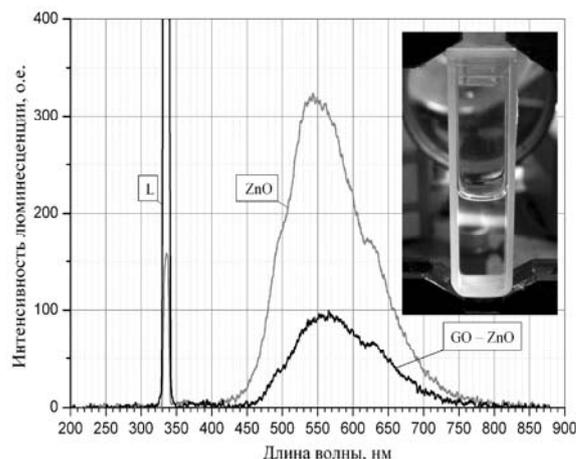


Рис. 3. Спектры люминесценции наночастиц ZnO и нанокompозита ГО/ZnO (пик L вызван рассеянной компонентой лазерного излучения).

Выводы

Впервые получены нанокompозиты, в которых на поверхности графена иммобилизованы наночастицы оксида цинка. Исследовано взаимодействие наночастиц ZnO с оксидом графена в изопропанолe и показано, что оксид графена может выступать в качестве эффективной подложки и фиксировать на своей поверхности данные наночастицы. Изучено взаимодействие нанокompозита ГО/ZnO со сверхкритическим изопропанолом. Установлено, что превращение оксида графена в графен не приводит к существенному изменению состава, структуры и некоторых свойств наночастиц ZnO.

Комплексное исследование образцов методами РФА, ПЭМ, фотолюминесценции подтвердило наличие фаз ZnO в образцах ГО/ZnO и Г/ZnO. Средний размер НЧ оксида цинка составил 5 нм в дисперсии ГО/ZnO и 15 нм - в дисперсии Г/ZnO.

Впервые осуществлено восстановление НЧ ГО/ZnO до Г/ZnO сверхкритическим изопропанолом, который не оказывает действия на НЧ ZnO.

Полученные нанокompозиты являются перспективными материалами для использования в оптоэлектронике, в электромагнитных приборах, в фильтрах для воды, катализе и других областях.

Работа выполнена в лаборатории «Химии наноматериалов» ИОНХ РАН (зав. лаб. проф. д.х.н. Губин С.П), при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ грант № 12-03-00533-а «Модификация графена наночастицами») и программы Фундаментальных исследований ОХНМ РАН ОХ 2.7 «Композиционные материалы на основе графена».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноформы углерода. – М.: Книжный дом «Либроком», 2012. 104 с.
2. Небукина Е.Г., Аршакуни А.А., Губин С.П. Наночастицы оксида цинка в матрице этиленпропилендиенового каучука // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 11. С. 1763–1766.
3. Cuong T.V., Pham V.H., Chung J.S., Shin E.W., Yoo D.H., Hahn S.H., Huh J.S., Rue G.H., Kim E.J., Hur S.H., Kohl P.A. Solution-processed ZnO-chemically converted graphene gas sensor // Materials Lett. 2010. V. 64. № 22. P. 2479–2482.
4. Zhang N., Sun J., Jiang D., Feng T., Lia Q. Anchoring zinc oxide quantum dots on functionalized multi-walled carbon nanotubes by covalent coupling // Carbon. 2009. V. 47. P. 1214–1219.
5. Tian L., Wang X., Cao L., Meziani M. J., Kong C.Y., Lu F., Sun Y. Preparation of bulk C-enriched graphen materials // J. Nanomaterials. Special issue on Graphene. 2010. article ID 742167, 5 p.
6. Sun D., Wong M., Sun L., Li Y., Miyatake N., Sue H. Purification and stabilization of colloidal ZnO nanoparticles in methanol // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2007. V. 43. P. 237–243.
7. Buslaeva E.Yu., Kravchuk K.G., Kargin Yu.F., Gubin S.P. Reactions of MnO₂, Mn₂O₃, A-Bi₂O₃ and Bi₁₂Ti_{1-x}Mn_xO₂₀ with supercritical isopropanol // Inorganic Materials. 2002. V. 38. № 6. P. 582–585.
8. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. 160 с.
9. Уманский Я., Скаков Ю., Иванов А., Расторгуев Л. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. 632 с.
10. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ: Получение и измерение рентгенограмм: справ. руководство. – М.: Наука, 1976. 863 с.
11. Синдо Д., Оикова Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. – М.: Техносфера, 2006. 265 с.
12. Запорожец М.А. Комплекс исследований морфологии и строения металлсодержащих нано-частиц: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2008. 139 с.
13. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. – М.: Высшая школа, 1987. 367 с.
14. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Изд. 2-е. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. 896 с.
15. Каргин Ю.Ф., Буслаева Е.Ю., Кравчук К.Г., Губин С.П. Взаимодействие сложных оксидов с суперкритическим изопропиловым спиртом // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 11. С. 1765–1768.
16. Каргин Ю.Ф., Буслаева Е.Ю., Кравчук К.Г., Егорышева А.В., Губин С.П. Взаимодействие оксидов с суперкритическим изопропиловым спиртом // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 111–115.
17. Губин С.П., Буслаева Е.Ю. Сверхкритический изопропанол как восстановитель неорганических оксидов // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2009. Т. 4. № 4. С. 73–96.
18. Wang Z.G., Zu X.T., Zhu S., Wan L.M. Green luminescence originates from surface defects in ZnO nanoparticles // Physica E. 2006. V. 35. P. 199–202.