

06;07

Механохимическое диспергирование терморасширенного графита

© М.Е. Компан, Е.В. Москалев, Е.И. Теруков, Д.С. Крылов,
Д.А. Саксеев, П.В. Гладких, В.Г. Рупышев, Ю.В. Четаев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный технологический университет
ООО «Управляющая компания „ПЕНОПЛЭКС холдинг“»,
Санкт-Петербург
E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 27 февраля 2010 г.

Описан новый материал на основе терморасширенного графита, созданный для специального применения — подавления радиационной компоненты теплопереноса в теплоизолирующих материалах. Приведены результаты исследований методами электронной микроскопии и рамановского рассеяния. Показано, что новый материал состоит из анизотропных углеродных частиц с латеральными размерами порядка десятков микрон, с толщиной порядка пяти слоев углерода, что представляется близким к оптимальному для предполагаемого применения данного материала.

Углеродные материалы широко используются в различных областях техники. В последнее десятилетие активно исследуется графен — фрагменты одноатомной плоскости sp^2 координированного углерода. Особо перспективным представляется применение графена в электронике, где, как ожидается, удастся эффективно использовать нулевую эффективную массу носителей тока. Однако до настоящего времени сколько-нибудь качественные образцы однослойного графена удается получать только методом, далеким от возможностей массового применения [1]. Получающиеся в большинстве технологий одновременно с однослойным графеном фрагменты из нескольких слоев не имеют специального названия. Многослойные образцы графена приближаются по свойствам к объемному графиту.

Возможные применения графена и близких к нему материалов не ограничиваются указанными выше перспективами в электронике. В частности, при разработке нового поколения термоизоляционных

материалов с теплопроводностью порядка $0.001 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ применяются специальные добавки к материалу, обеспечивающие эффективное блокирование излучательного теплопереноса, например [2,3]. Графен и родственные ему кластеры в силу плоскостности при достаточных латеральных размерах могут явиться наполнителями, обеспечивающими эффективное подавление переноса тепла излучением и при этом лишь незначительно увеличивающими теплопроводность.

При разработке материалов с заданными теплоизолирующими свойствами, даже для проведения отдельных опытов, требуется достаточно большое количество материала, которое не может обеспечить современная технология получения графенов. С другой стороны, требования к графеноподобным кластерам-модификаторам существенно менее строгие, чем к образцам графенов, предназначенных для применения в электронике. В частности, можно ожидать, что для целей теплоизоляции не требуется графеновых фрагментов большой площади, так же как представляется необязательным применение однослойных углеродных слоев. Данная работа описывает опыты по механохимическому диспергированию терморасширенного графита для получения наполнителя — теплоизолятора из малослойных графеновых кластеров.

Графеновые кластеры для исследования готовились в 2 этапа.

На первой стадии порошок графита по стандартной технологии импрегнировался HClO_4 и быстро нагревался до температуры 600°C [4]. В результате взрыва проходило вспенивание графита с образованием слоистой структуры. Терморасширенный графит не имеет посторонних включений и примесей, содержит до 99.9% углерода. На рис. 1 представлена электронная микрофотография полученного таким способом терморасширенного графита. Толщину отдельных листов (вид с торца) можно оценить в $10\text{--}20 \text{ nm}$. При этом общая длина вспененной чешуйки графита велика, порядка $1000 \text{ }\mu\text{m}$, поэтому попытка использования таких чешуек в качестве теплоизолирующего наполнителя может привести к обратному эффекту — увеличению теплопроводности.

На втором этапе проводили обработку суспензии вспененного графита в среде органического окислителя с помощью ультразвука. Для механического воздействия использовался ультразвуковой генератор марки ИЛ10-0.63 с частотой 21 kHz , мощность излучателя составила до 500 W . Такое комбинированное механохимическое воздействие приводило к дополнительному расслоению и разламыванию частиц с большим латеральным размером. Полученная таким образом суспензия

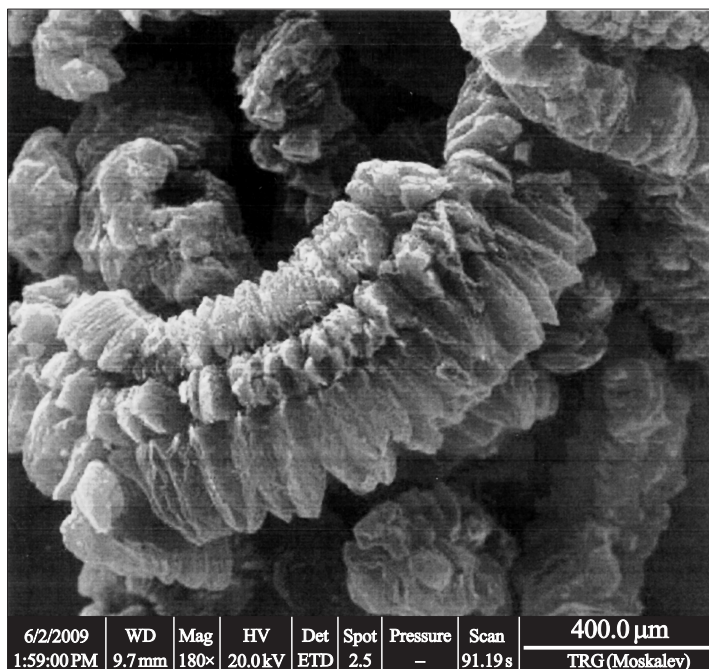


Рис. 1. Микрофотография фрагмента терморасширенного графита, получаемого по стандартной технологии. Метка масштаба на фотографии — 400 μm .

содержала как осколки объемного графита, так и графеновые листы. После этого методом седиментации проводили отделение графена от частиц графита.

Строение материала на разных стадиях его обработки изучалось в растровом электронном микроскопе JSM-7001F (JEOL, Япония) с термополювым катодом и предельной разрешающей способностью в единицы нанометров. Микроанализ проводился на этом же микроскопе с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра INCA PentaFETx3 (Oxford Instruments, Англия).

Микрофотографии материала тонкослойной фракции представлены на рис. 2, 3. При большом увеличении на рис. 2 отчетливо видны наложения углеродных листов; в некоторых случаях по виду торцов

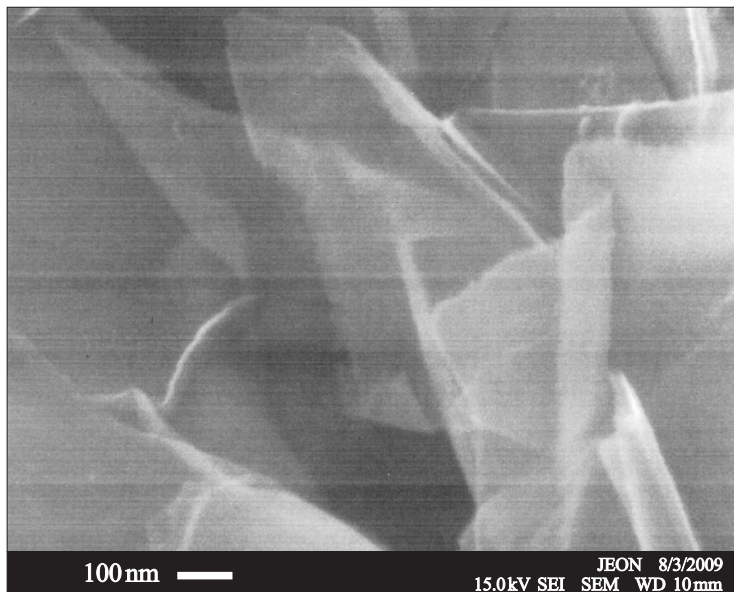


Рис. 2. Микрофотография графенового наполнителя, полученного с применением механохимической обработки. Большое увеличение. Метка масштаба на фотографии соответствует длине 100 nm.

можно оценить их толщину порядка единиц нанометров. Фотография на рис. 3 дает представление о латеральных размерах чешуек — от единиц до $100\ \mu\text{m}$. Поскольку тепловое излучение при температурах вблизи комнатной имеет максимум интенсивности вблизи длины волны около $10\ \mu\text{m}$, получившееся распределение размеров чешуек представляется близким к оптимальному при использовании их для блокирования теплового излучения [5].

Состояние материала контролировалось также по спектрам комбинационного рассеяния света. Для этих экспериментов использовался микрорамановский спектрометр Horiba Jobin-Yvon, MRS320. Для возбуждения спектров использовался He-Ne-лазер с длиной волны $632.8\ \text{nm}$. Свет лазера предварительно селективно фильтровался интерференционным фильтром. Исследование проводилось при комнатной температуре.

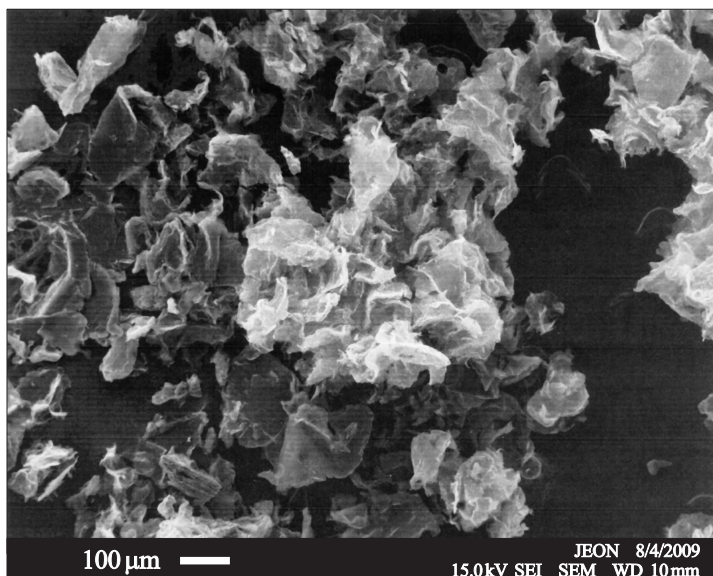


Рис. 3. Микрофотография того же материала с меньшим увеличением, показывающая форму и размер графитовых кластеров (чешуек). Метка масштаба соответствует $100\ \mu\text{m}$.

Спектры различных образцов были идентичны друг другу, что позволяет сделать заключение о воспроизводимости технологии получения материала.

Спектр комбинационного рассеяния конечного продукта приведен на рис. 4. Вид спектра позволяет характеризовать исследуемый материал как состоящий преимущественно из углеродных чешуек, в которых углерод связан в плоские листы, аналогичные плоскостям в графите. Такое заключение может быть сделано на основании полного отсутствия в спектре пика с энергией $1350\ \text{cm}^{-1}$, при наличии интенсивной и узкой линии $1575\ \text{cm}^{-1}$, что говорит о том, что подавляющая часть углеродных атомов находится в sp^2 -состоянии и образует хорошо сформированные плоские структуры. Несколько озадачивает присутствие слабой линии $1331\ \text{cm}^{-1}$, вместо которой в образцах, полученных из графита, обычно наблюдается линия $1350\ \text{cm}^{-1}$. Принято считать, что

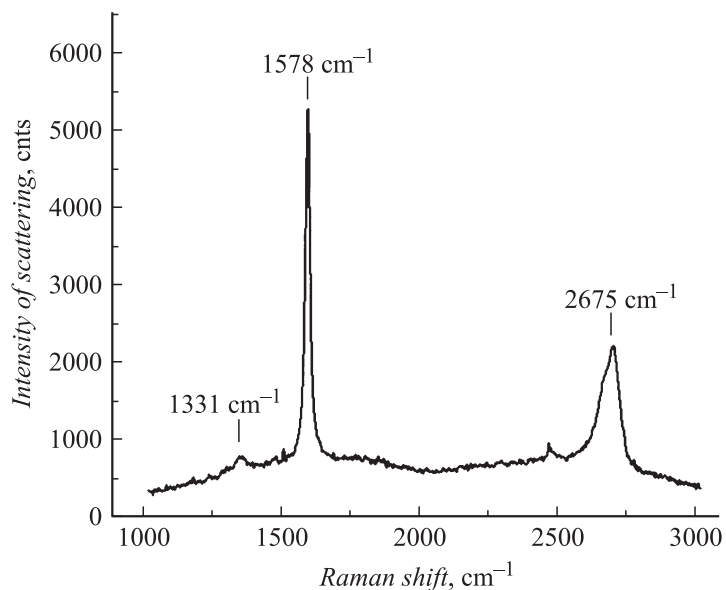


Рис. 4. Спектр рамановского рассеяния света в графеновом наполнителе, полученном с применением механохимической обработки.

линия 1350 cm^{-1} обусловлена дефектами. Линия 1331 cm^{-1} — хорошо известная линия sp^3 координированного углерода, обычно в подобных образцах не наблюдается. Мы можем предположить, что в нашем случае эта линия, близкая по положению к линии 1350 cm^{-1} , связана с некими дефектами, в которых углерод имеет соответствующую координацию.

При детальной интерпретации спектра необходимо иметь в виду, что слоистые кластеры (чешуйки), полученные в данной работе, имеют нерегулярную форму и углеродные плоскости сильно деформированы. Поэтому анализ спектра, основывающийся на опубликованных работах по плоским графеновым слоям, имеет преимущественно оценочный характер. С учетом этого замечания, на основе рамановского спектра можно провести оценки как толщины углеродных чешуек, так и их латеральных размеров.

Известно, что наиболее информативным при анализе количества слоев графеноподобных кластеров является спектр комбинационного

рассеяния второго порядка вблизи 2670 cm^{-1} [6]. В этой же работе [6] приведены спектры образцов с различным количеством углеродных слоев. Положение и профиль соответствующей линии в спектре исследуемого материала соответствует спектру 5-слойного графена. Соответствующая этой оценке средняя толщина равна приблизительно 1.6–1.8 nm.

Принятый способ оценки латеральных размеров графенов восходит к работе [7]. Способ основывался на интерпретации линии в области 1350 cm^{-1} , как принадлежащей дефектам на краях участков идеальных углеродных плоскостей. В некоторых последующих работах другими авторами были предложены эмпирические численные уточнения к методу в [7], которые в нашем случае избыточны. Мы используем подход работы [7] и будем считать, что линия 1331 cm^{-1} в нашем случае также связана с дефектными для графитовых слоев атомами углерода в sp^3 -координации. Считая отношение интенсивностей линий $(I_{1331\text{ cm}^{-1}})/(I_{1570\text{ cm}^{-1}})$ в спектре на рис. 4 равным $1/32$, получаем по методике [7] размер бездефектного участка порядка 3 nm. Полученная оценка находится на нижнем пределе величин, которые можно получить визуальной оценкой по фотографиям на рис. 2, 3. Однако необходимо иметь в виду, что оценка по спектральным данным относится к размеру бездефектной области, тогда как визуальная оценка дает латеральный размер всей чешуйки.

Результаты исследования показывают, что стадия комбинированного механохимического воздействия приводит к появлению дисперсной фракции графеноподобных кластеров-чешуек со средней толщиной порядка 5 углеродных слоев, что составляет по толщине около 1.6–1.8 nm. Размеры чешуек в плоскости графеновых листов, полученных в рамановских экспериментах и определенных из данных электронной микроскопии, составляют в среднем несколько десятков микрометров.

Таким образом, применение механохимической стадии диспергирования терморасширенного графита позволяет получить конгломерат углеродных кластеров-чешуек со свойствами, обещающими перспективность их применения в качестве наполнителей теплоизоляционных материалов.

Авторы работы выражают благодарность М.В. Байдаковой за плодотворное обсуждение структурных данных.

Список литературы

- [1] *Gaim A.K., Novoselov K.S.* // Nature Materials. 2007. V. 6. P. 183.
- [2] *Fricke J., Elbert H.-P., Wienlader H., Wiener M., Geisler M., Vidi S.* // Abstracts of 30 International Conference on Thermal conductivity. Pittsburg, „Anter“, 2009. P. 4.
- [3] *Kicherer R., Schreder F., Dorner L.* Radiant heating Unit. US patent N 4713527. 1987.
- [4] *Кудряшов А.Ф., Кудряшова Н.В., Калабеков О.А., Калабеков Г.О., Москалев Е.В.* Способ получения вспененного графита. Патент РФ № 2377177, приоритет от 19.11.2007. Бюл. № 36. 2009.
- [5] *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. Изд-е 2-е, испр. М.: Наука, 1973. 721 с.
- [6] *Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Gaim A.K.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 187401.
- [7] *Tuinstra F., Koenig J.L.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. N 3. P. 1126.