# Получение и исследование свойств диспергированного оксида графена

Селиверстова Е.В.\*, Ибраев Н.Х., Джанабекова Р.Х., Каримова Г.

Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан \*E-mail: genia\_sv@mail.ru В данной работе изучена способность оксида графена формировать стабильные дисперсии в органических растворителях. Показано, что обработка растворов графена ультразвуком приводит к уменьшению размеров частиц. Была исследована стабильность приготовленных дисперсий графена при измерении распределения числа частиц от их размеров и по изменению оптической плотности растворов во времени. Выяснено, что в тетрагидрофуране и диметилформамиде оксид графена формирует более стабильные дисперсии, чем в хлороформе и ацетоне.

Ключевые слова: оксид графена; дисперсии; органические растворители; синтез; стабильность.

### Дисперсті графен оксидін дайындау және зерттеуі

Селиверстова Е.В.\*, Ибраев Н.Х., Джанабекова Р.Х., Каримова Г.

Молекулалық нанофотоника институты, Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қ., Қазақстан \*E-mail: genia\_sv@mail.ru Жұмыста графен оксидінің органикалық еріткіштерде тұрақты дисперсиялар түзу қабілеттілігі зерттелген. Графен ерітіндісін ультрадыбыспен өңдеу барысында бөлшектер өлшемі азаятыны көрсетілген. Графен оксидінің дисперсияларының тұрақтылығы бөлшектер санының таралуы мен ерітінділердің оптикалық тығыздығының өзгеруі әр түрлі уақыт аралығында зерттелді. Графен оксиді тетрагидрофуран және диметилформамид ерітіндісінде хлороформға және ацетонға қарағанда тұрақты дисперсия түзеді.

Түйін сөздер: графен оксиді; дисперсиялар; органикалық еріткіштер; синтез; тұрақтылық.

## Preparation and study of properties of dispersed graphene oxide

Seliverstova E.V.\*, Ibrayev N.Kh., Dzhanabekova R.Kh., Karimova G.

Institute of Molecular Nanophotonics, E.Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan \*E-mail: genia\_sv@mail.ru Ability of graphene oxide to form stable dispersion in organic solvents was studied in this work. As it was shown, sonication of graphene leads to the decreas of the particle size. Stability of prepared graphene dispersions was studied upon measurements of distribution of number of the particles via size and change of optical density of the solutions with time. It was found that graphene oxide forms a more stable dispersion in tetrahydrofuran and dimethylformamide than in chloroform and acetone.

Keywords: graphene oxide; dispersions; organic solvents; preparation; stability.



# CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

http://bulletin.chemistry.kz/



УДК 544.7

http://dx.doi.org/10.15328/cb642

# Получение и исследование свойств диспергированного оксида графена

# Селиверстова Е.В.\*, Ибраев Н.Х., Джанабекова Р.Х., Каримова Г.

Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан \*E-mail: genia sv@mail.ru

#### 1. Введение

В настоящее время поиск и активное использование новых альтернативных источников энергии, например, солнечной, во многих странах мира приняты в качестве жизненно важных, стратегически необходимых целей для развития экономики и науки. Наиболее широко используемым материалом для производства солнечных ячеек и панелей является кремний. Однако стоимость таких солнечных элементов достаточно высока. Поэтому сейчас большую популярность приобрела идея создания более дешевых и технологически простых солнечных ячеек на основе органических материалов. Ярким примером таких фотовольтаических устройств являются солнечные ячейки, сенсибилизированные красителями.

Графен и его модифицированные производные являются новым классом углеродных материалов с высокой удельной поверхностью и высокой подвижностью электронов и могут быть использованы в качестве электродов солнечных ячеек, сенсибилизированных красителями.

В работах [1,2] было показано, что графен обладает высокими удельной поверхностью, подвижностью электронов И более высоким окислительным потенциалом, чем платиновые катализаторы. Благодаря многообразию существующих форм графена можно улучшить необходимые параметры электродов съема в солнечных ячейках. Например, восстановленный оксид графена имеет поверхностные дефекты решетки, что предполагает более высокую каталитическую активность, нежели полностью восстановленный бездефектный графен [3]. Прозрачность одно- или мультислойной структуры графена и его проводимость, а также то обстоятельство, что затраты на его производство могут быть дешевле, чем для других углеродных наноматериалов, делает графен

весьма перспективным материалом при производстве фотоэлектрических устройств.

В настоящей работе исследована способность графена формировать дисперсии в различных растворителях, а также их стабильность.

#### 2. Эксперимент

В качестве исследуемого соединения был выбран однослойный оксид графена (SLGO) (Cheaptubes, USA). Дисперсии графена были получены в ацетоне, хлороформе, тетрагидрофуране (TГФ) и диметилформамиде (ДМФ). Все растворители марки о.с.ч. были приобретены у Sigma-Aldrich и использованы без дополнительной очистки. Содержание оксида графена в растворе было равно 0,3 мг/мл. Растворы графена обрабатывались в течение 180 мин в ультразвуковой ванне. Размер частиц графена определяли методом динамического рассеяния света с помощью анализатора Zetasizer nano (Malvern). Морфология частиц и пленок графена на поверхности стекол с FTO-покрытием исследовалась на электронном сканирующем микроскопе TESCAN Mira-3.

#### 3. Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлена диаграмма распределения частиц оксида графена в ДМФ по размерам до обработки ультразвуком. Как видно из диаграммы, примерно 80% частиц имеет размер 2000 – 3000 нм. В растворе преобладают частицы с размерами 2300, 2700 и 3000 нм.

После обработки раствора ультразвуком в течение 30 мин наблюдается уменьшение размеров частиц оксида графена в растворе: 60% частиц имеют размер 900 – 1000 нм, 15% – от 850 нм и 17% – около 1100 нм. Дальнейшая обработка диспергированного оксида графена практически не влияет на уменьшение среднего размера частиц и разброс значений их площади. Зависимость распределения размеров частиц SLGO от времени обработки ультразвуком представлена на рисунке 2 (кривая 1). Для построения кривых было проведено не менее пяти измерений.

В других растворителях были получены аналогичные результаты. Так, для ТГФ при обработке дисперсий также происходит уменьшение размеров частиц с 2,5 мкм до 1,8 мкм, и с 1,1 мкм до 750 нм для ацетона и хлороформа. При этом для обеих групп растворителей размеры частиц практически не изменяются после 30 мин диспергирования. Характерно, что в хлороформе ультразвуковая обработка дисперсий SLGO оказывает наиболее сильное влияние на размер частиц. При 30 минутной обработке размеры частиц уменьшаются практически в 2 раза. Такое поведение SLGO может быть связано с тем, что из-за высокой плотности хлороформа растворенные в нем частицы оксида графена наиболее сильно подвержены воздействию ультразвуковых колебаний.

Кроме того, размер частиц оксида графена был оценен из СЭМ-изображений пленок, полученных путем высушивания раствора SLGO из ТГФ на поверхности стекла со слоем FTO. На рисунке 3 видно, что при высушивании листы графена сворачиваются и образуют частицы веретенообразной формы со средним размером около 320 нм. Наблюдаемая конформация графена является результатом термического воздействия [4].

Стабильность дисперсий графена была изучена путем измерения оптической плотности растворов через различные промежутки времени. Результаты измерений представлены на рисунке 4.



Рисунок 1 – Распределение размеров частиц оксида графена в ДМФ до обработки ультразвуком



Рисунок 2 – Зависимость среднего размера частиц оксида графена от времени обработки ультразвуком в различных растворителях: 1 – ДМФ; 2 – хлороформ; 3 – ТГФ; 4 – ацетон

Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2015. – №3(79)



Рисунок 3 – Микрофотография диспергированного оксида графена на поверхности FTO



Рисунок 4 – Зависимость оптической плотности диспергированного оксида графена от времени: 1 – ТГФ; 2 – ДФМ; 3 – ацетон

ISSN 1563-0331

Измерения показали, что изменение оптической плотности дисперсий графена в ДМФ и ТГФ имеет одинаковую тенденцию (кривые 1,2). Оптическая плотность графена в ТГФ практически не изменяется и после 48 ч после обработки ультразвуком (кривая 1). В ДМФ (кривая 2) оптическая плотность уменьшается на 15% в течение первого часа, в дальнейшем этот параметр уменьшался на 40% каждые 24 ч. Наиболее сильные изменения оптической плотности растворов графена были зарегистрированы для ацетона (кривая 3). В течение первого часа D уменьшилась в 3 раза. После 24 ч хранения графен практически полностью выпадает в осадок. Самые нестабильные дисперсии были получены для хлороформа – графен осаждался на дно кюветы в течение 1 ч после приготовления.

#### 4. Заключение

В настоящей работе исследована способность оксида графена образовывать дисперсии в различных органических растворителях, а также их стабильность. Установлено, что при длительной обработке растворов оксида графена ультразвуком происходит уменьшение размеров частиц с 2,5 мкм до 1,8 мкм для ТГФ и ДМФ, и с 1,1 мкм до 750 нм для ацетона и хлороформа. При этом для всех растворителей размеры частиц практически не изменяются после 30 мин диспергирования. Наиболее заметные изменения размеров частиц графена при обработке растворов ультразвуком были зарегистрированы в хлороформе, что может быть связано с тем, что из-за высокой плотности хлороформа растворенные в нем частицы графена наиболее сильно подвержены воздействию ультразвуковых колебаний.

Измерениями временной зависимости оптической плотности растворов показано, что оксид графена в ДМФ и ТГФ сохраняет свои свойства в течение 48 ч, тогда как в ацетоне SLGO выпадает в осадок после 18 ч. Самые нестабильные дисперсии были получены для хлороформа – графен осаждался на дно кюветы в течение 1 ч после приготовления.

#### Список литературы

1 Guo C.X., Guai G.H., Li, C.M. Graphene based materials: enhancing solar energy harvesting // Advanced Energy Materials. – 2011. – Vol.1, Is.3. – P.448-452.

2 Roy-Mayhew J.D., Bozym D.J., Punckt C., Aksay I.A. Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells // ACS Nano. – 2010. – Vol.4, Is.10. – P.6203-6211.

3 Cruz R., Tanaka D.A.P., Mendes A. Reduced graphene oxide films as transparent counter-electrodes for dye-sensitized solar cells // Solar Energy. – 2012. – Vol.86, Is.2. – P.716-724.

4 Whitby R., Gun'ko V.M., Korobeinyk A., Busquets R., Cundy A.B. et al. Driving forces of conformational changes in single-layer graphene oxide // ACS Nano. – 2012. – Vol.6, Is.5. – P.3967-3973.

#### References

1 Guo CX, Guai GH, Li CM (2011) Advanced Energy Materials 1:448-452. http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201100119

2 Roy-Mayhew JD, Bozym DJ, Punckt C, Aksay IA (2010) ACS Nano 4:6203-6211. http://dx.doi.org/10.1021/nn1016428

3 Cruz R, Tanaka DAP, Mendes A (2012) Sol Energy 86:716-724. http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2011.11.010

4 Whitby R, Gun'ko VM, Korobeinyk A, Busquets R, Cundy AB et al (2012) ACS Nano 6:3967-3973. http://dx.doi.org/10.1021/ nn3002278