

# ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ ПОВЕДЕНИЕ И ШЕРОХОВАТОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА ГРАФЕНА

АХМАД АЛЛАХБАХШ

Факультет полимерной инженерии  
Исламский университет имени Азада, Ширазский  
филиал, Шираз, Иран  
ахмад.allahbakhsh@gmail.com

ФАРХАД ШАРИФ

Факультет полимерной инженерии  
Технологический университет  
Амиркабира, Тегеран, Иран  
sharif@aut.ac.ir

САИДА МАЗИНАНИ

Научно-исследовательский институт нанотехнологий Амиркабира (ANTRI)  
Технологический университет Амиркабира, Тегеран, Иран  
s.mazinani@aut.ac.ir

Получено 21 декабря 2012 г.

Принято 11 апреля 2013 г.

Опубликовано 14 мая 2013 г.

Изучено влияние кислородсодержащих функциональных групп на шероховатость поверхности оксида графена тщательно изучено с использованием трехмерных изображений атомно-силовой микроскопии, модели "мяч и палка" и результаты каркасного просмотра. Кроме того, метод рентгеновской дифракции и инфракрасное преобразование Фурье спектроскопия используется для характеристики структурного и химического поведения графена оксид, соответственно. Листы оксида графена демонстрируют явную вогнутость с одной стороны, когда агрегация увеличение функциональных групп с другой стороны. Такое поведение может быть основной причиной колебаний поверхности листов оксида графена, которые наблюдаются на микроскопических изображениях. В кроме того, отдельный лист оксида графена имеет более высокие значения средней шероховатости по сравнению с по сравнению с многослойными листами.

Ключевые слова: Атомно-силовая микроскопия; оксид графена; наночастицы; окисление; шероховатость; поверхность характеристика.

## 1. Введение

Графен представляет собой двумерную (2D) структуру из атомов углерода, связанных sp<sup>2</sup>, которые плотно упакованы в ячеистую решетку.<sup>1</sup> Эта индивидуальная структура приводит к высоким значениям модуля упругости, тепловой и

электрической проводимости, что делает графен перспективным для многих применений.<sup>2-5</sup> Химическая функция локализация графена способствует диспергированию графен в полимерной матрице и стабилизирует граф- фен предотвращает агломерацию.<sup>6</sup> Среди

сообщалось о различных применениях графена, использовании графена в качестве электронно- и теплопроводящего пластичного нанополнителя в производстве нанокомпозитов считается наиболее популярным применением графен.<sup>7-9</sup> Однако для достижения улучшенных электрических и термических свойств требуется высокая степень вспенивания растворения и диспергирования графена в полимере матрицы необходимы.<sup>10</sup> Химическая функционализация использования графена - надежный способ помочь пациенту использование графена в матрице и стабилизации графен для предотвращения агломерации.<sup>6</sup>

Оксид графена (GO) обычно получают путем окисления графита с использованием сильнодействующих окислителей с последующим отслаиванием графита оксид путем термической обработки или ультразвука процессы.<sup>11-13</sup> Наличие кислородсодержащих функциональных групп, таких как гидроксильные, карбоксильные, карбонил и эпоксид приводят к зарегистрированному увеличению  $d$ -интервала GO. Кроме того, присутствие кислородсодержащих функциональных групп приводит к гибридизации окисленных атомов углерода с планарного  $s^{p^2}$  на тетраэдрический  $sp^3$ .<sup>11</sup> GO является сильно гидрофильным  $s^{p^3}$  и из-за наличия функциональных групп прикрепленные к основанию или краю листов могут легко распределяться в матрицах. Кроме того, присутствие кислородсодержащих функциональных групп на поверхности GO приводит к сильным колебаниям поверхности, которые помогают сочетать GO и матрицы.

Наношероховатость является важным фактором вnanoструктурах структурах и наноустройствах, поскольку она не масштабируется следите за размерами устройств.<sup>4</sup> Наноразмерных точность всегда делится на три аспекта, включая: шероховатость кромок, шероховатость ширины и боковины шероховатость. Каждый из этих важных факторов обычно зависит от способа обработки и нанесения наночастицы. Практическое значение этих факторы заключаются в свойствах наноустройств, таких как электрические характеристики транзисторов, емкость тонких изолирующих пленок, рассеяние света в оптоэлектронные устройства, поглощение белков на поверхностях, смачиваемость поверхностей и многие другие области применения.<sup>5,9,14,15</sup> В результате было проведено исследование наношероховатости и эффектов окисления и расположение функциональных групп на этом значении является ключевым фактором для прогнозирования свойств и сочетания поведение GO в различных приложениях.

Имеются лишь ограниченные работы, касающиеся поверхности единого листа GO и влияния окисления на атомистическое поведение GO от Schniepp.<sup>16</sup> В этом в статье было полностью исследовано влияние кислородсодержащих функциональных групп на шероховатость поверхности GO

с помощью атомно-силовой микроскопии (ACM) трехмерные (3D) изображения, а также модели с мячом и палками. Кроме того, в этом разделе мы расскажем о том, что такое "каркас". Влияние различных функциональных групп и расположение этих групп на наношероховатости поверхности была исследована GO.

## 2. Методы эксперимента

### 2.1. Химические вещества и материалы

Графитовый порошок был приобретен у LECO Co. и перманганат калия  $KMnO_4$  серная кислота  $H_2SO_4$  и все другие реагенты и растворители были предоставлены компанией Merck Chemicals Co.

### 2.2. Подготовка GO

Для приготовления GO использовали натуральный графитовый порошок с помощью модификации, разработанной Хаммерсом и Оффеманом методом<sup>17</sup>, в колбу с круглым дном. После этого, в колбу добавляли 100 мл серной кислоты (98%). После этого смесь перемешивали и постепенно добавляли 6 г  $KMnO_4$  к смеси. Еще раз перемешайте перемешивали магнитной мешалкой при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем смеси давали реагировать в течение 4 ч при 35°C. Затем, 300 mL дистиллированной к реакционной смеси добавляли воду. Затем через 15 мин реакцию прекращали добавлением 50 50 mL водного раствора  $H_2O_2$  (25 мл, 30%), в результате получается желто-коричневая смесь. Наконец, смесь центрифугировали и промывали в течение пяти раз с 10% раствором HCl и повторно промывали водой до нейтрального значения pH достигали фильтрата.

Оксид графита диспергировали в воде (5 мг/мл) и обрабатывали ультразвуком (20 кГц, 1000 Вт, мощность 80%) в течение 20 мин. Для удаления нерасслоившихся частиц GO смесь центрифугировали в течение 10 мин при 5000 об/мин для получения суспензии GO. Суспензию GO-постепенно распыляли на стеклянную поверхность, выдерживаемую при 110°C, а затем слой за слоем отделяли от поверхности для получения порошка в виде нанолиста GO. Процедура получения порошка GO была простой и эффективной и привела к образованию многослойных порошков GO.

### 2.3. Методы определения характеристик.

ACM были получены с использованием Dualscope DS 95-200, DME. Образцы для ACM были проявлены на свежесколотой поверхности слюды. Химические характеристики GO

были охарактеризованы ИК-спектрометром Nicolet iR100 FT-trometer. Рентгенограммы были представлены на дифрактометре Inel Equinox 3000 Суk<sub>∞</sub> ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) при 40 кВт и 30 mA Hiel- гомогенизатор scher UIP1000hd (20 кГц, 1000 Вт) использовался для ультразвукового процесса. Коэффициент шероховатости-аметры, анализ силового поля и каркасная модель Трехмерные изображения были рассчитаны с использованием изображения фемтосканирования программное обеспечение для обработки (версия 2.3.94), Avogadro программное обеспечение для редактирования молекул (версия 1.0.3) и Fem-программное обеспечение для обработки изображений toscan, соответственно.

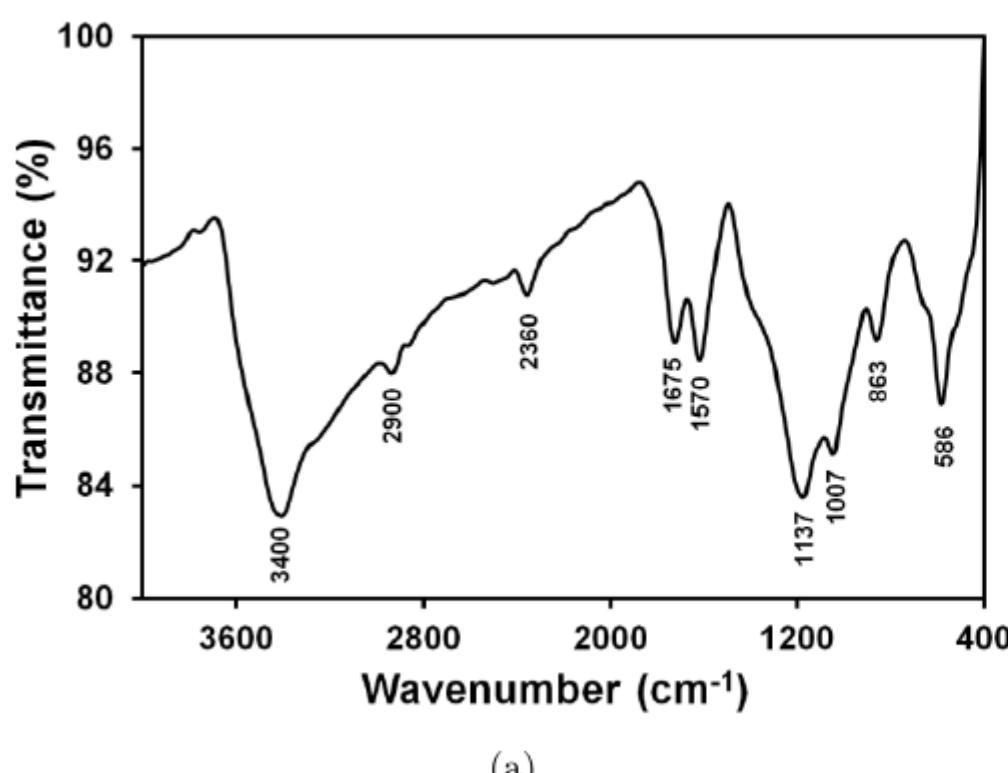
### 3. Результаты и обсуждение

Методы FTIR и XRD были использованы для характеристики химического и структурного поведения GO, как показано на рис. 1. Спектр FTIR GO [см. Рис. 1(а)] показал два пика вокруг  $586 \text{ cm}^{-1}$  и  $863 \text{ cm}^{-1}$  в основном соответствует деформации C–H вибрация. Пики поглощения в точках  $1007 \text{ cm}^{-1}$  и  $1137 \text{ cm}^{-1}$  были обусловлены связью C–O–C. растяжение в структуре эпоксидной группы.<sup>18</sup> Кроме того, пик около  $1570 \text{ cm}^{-1}$  и  $3400 \text{ cm}^{-1}$  соответствовал колебаниям растяжения C–OH в гидроксильных группах и колебаниям растяжения C=C, соответственно.<sup>18,19</sup> Кроме того, пики вибрации в  $1675 \text{ cm}^{-1}$  и  $2900 \text{ cm}^{-1}$  соответствовали Колебаниям растяжения C=O и C–H, соответственно-и вели.<sup>20,21</sup> Кроме того, пик, появившийся вокруг  $2360 \text{ cm}^{-1}$ , был обусловлен деформацией C–H вибраций. Более того, рентгенограмма первозданного графита [см. рис. 1 (б)] содержала резкое отражение пик в  $2\theta = 26^\circ$ , который образовался из промежуточного слоя

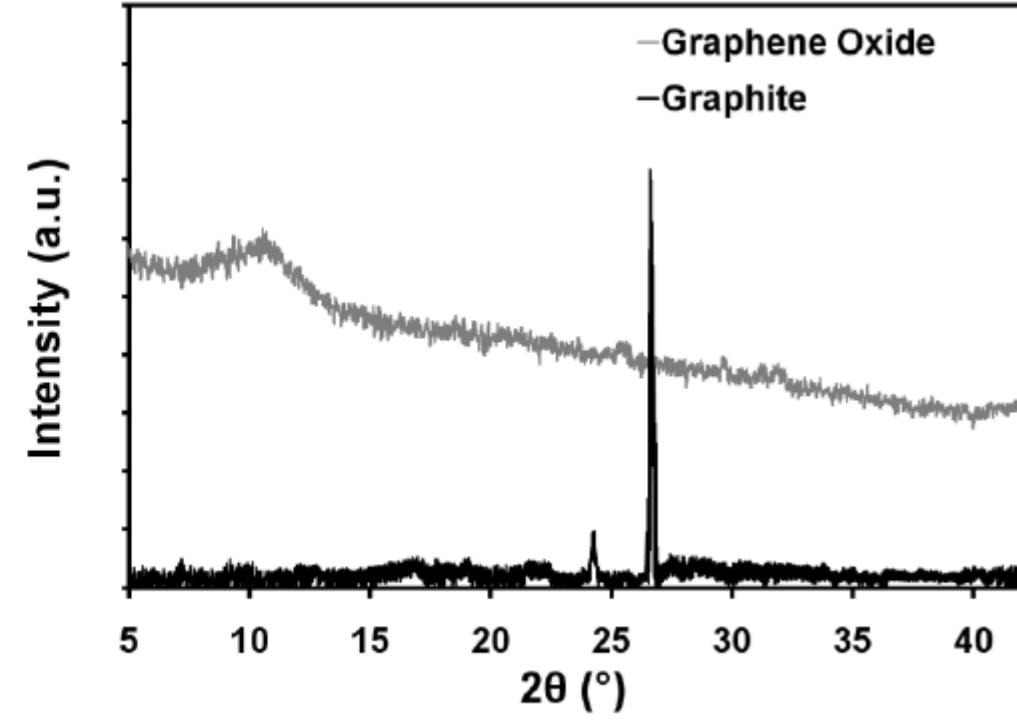
расстояние между  $d = 0.34 \text{ nm}$ . При окислении соседние слои были  $\sim 0.8 \text{ nm}$  отделены друг от друга присутствия кислородсодержащих функциональных групп.

Для характеристики толщины использовали ACM распределение листов гофрокартона, как показано на рис. 2. толщина отдельного листа гофрокартона составляла около 1,5 нм а толщина малослойных листов GO находилась в среднем диапазоне 1,5-2,5 нм. Кроме того, Avogadro программное обеспечение использовалось для изучения влияния кислородсодержащих функциональных групп на поведение поверхности GO и расположение этих прикрепленных групп на поведение листов в силовом поле. Для этой цели разное количество эпоксидных и гидроксильных групп были расположены в разных местах на поверхности была проведена оптимизация отдельных листов и геометрии применено, как показано на рис. 3. Три различных возможных расположения были нанесены на поверхность отдельного листа видуальный лист и возможное распределение листов по высоте. Были исследованы листы GO. Влияние эпоксидных групп на распределение листов по высоте было явно больше, чем у гидроксильных групп. Такое поведение, вероятно, приводит к большему влиянию эпоксидных групп на колебания поверхности и поверхностные шероховатость листов GO по сравнению с гидроксильными.<sup>16</sup>

3D-изображения AFM и 3D-модель с мячом и клюшкой результаты прогнозирования были использованы для исследования влияние функциональных групп на профиль поверхности и поведение шероховатости отдельного листа и многослойных листов GO, как показано на рис. 4. Как на 3D-снимках, полученных методом ACM, поверхность GO была шероховатой в наноскопическом масштабе, включая некоторые морщины, что может указывать на наличие кислородсодержащих функциональных групп. Влияние



(a)



(b)

Рис. 1. Характеристика GO: ИК-спектр GO (а) и рентгенограммы первичного графита и нанолистов GO (б).

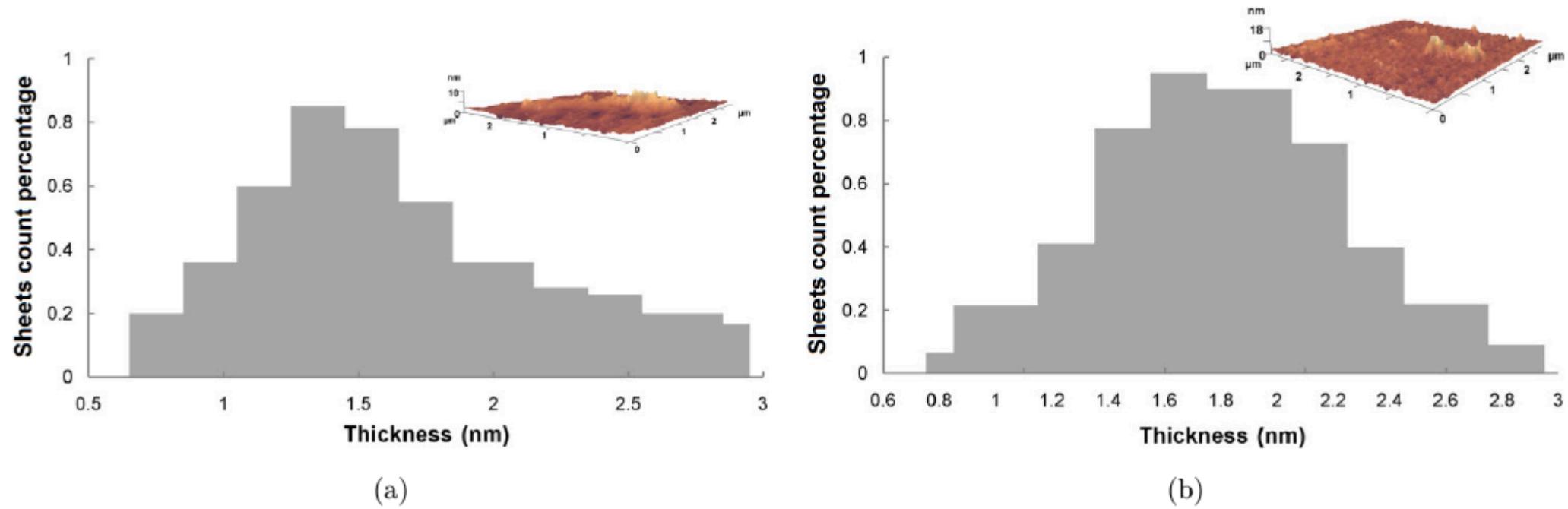


Рис. 2. Гистограммы толщины отдельного листа ГО (а) и многослойных листов ГО (б).

кислородсодержащие функциональные группы на поверхности поведение GO было предсказано с использованием игры в мяч и клюшку модель отдельного листа GO. Для этого соединение функциональных групп эпоксидов и гидроксильных групп было размещено на определенном участке одного графенового листа. Эта область была выбрана исходя из специфики области листа с большей высотой листа в 3D. Виды ACM. Однако, поскольку влияние эпоксидной смолы групп по увеличению высоты было явно больше, чем у гидроксила [см. Анализ силового поля на Фиг. 3(а) и 3(б)], количество эпоксидных групп

при моделировании было больше гидроксильных групп геометрия.

Очевидно, что высота листа заметно увеличилась в моделируемой геометрии с большей агрегацией функциональных групп на определенной области листа. Такое поведение наблюдалось при моделировании игры в мяч и клюшку как отдельных, так и многослойных листов GO (см. рис. 4). Высота листов GO увеличивается

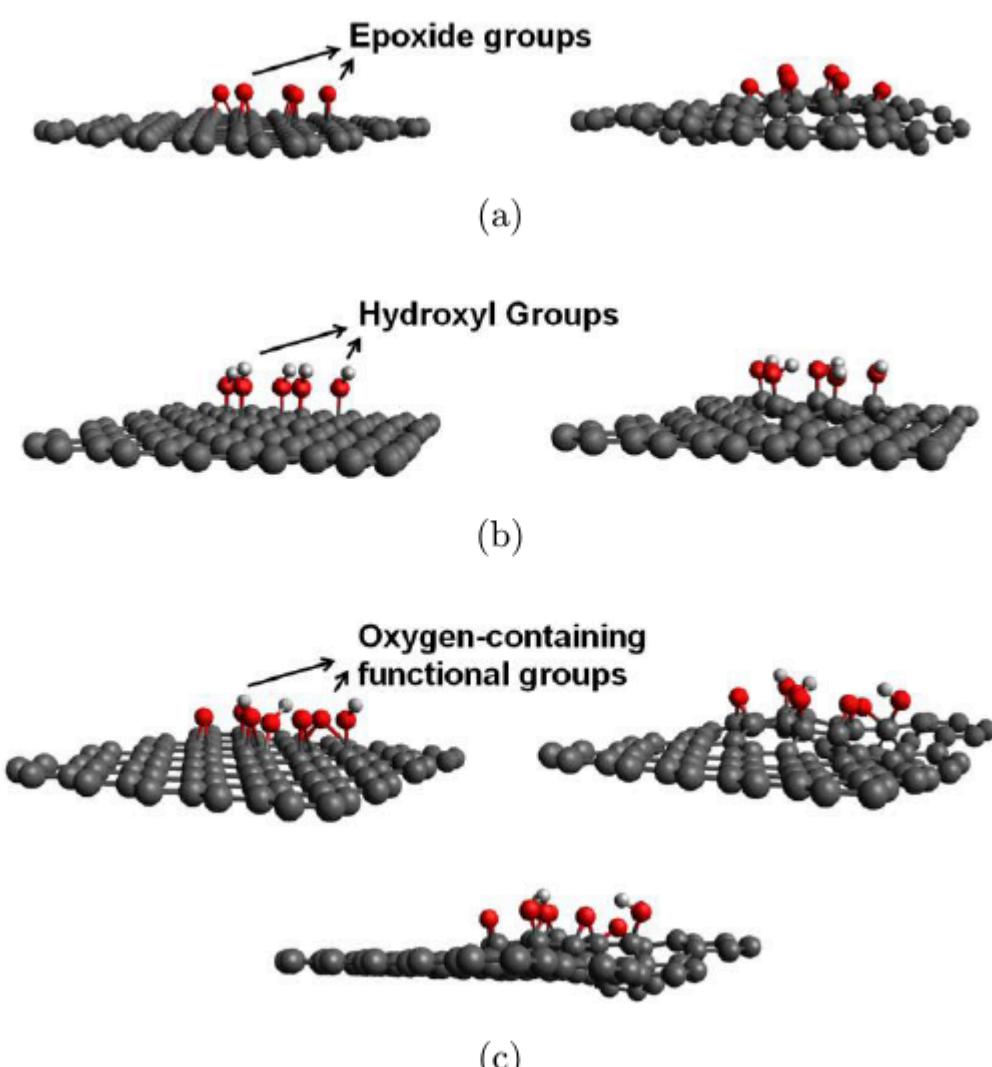


Рис. 3. Анализ силового поля отдельного листа размещение эпоксидного (а) гидроксила (б) и эпоксид-гидроксильного (с) GO с помощью функциональных групп.

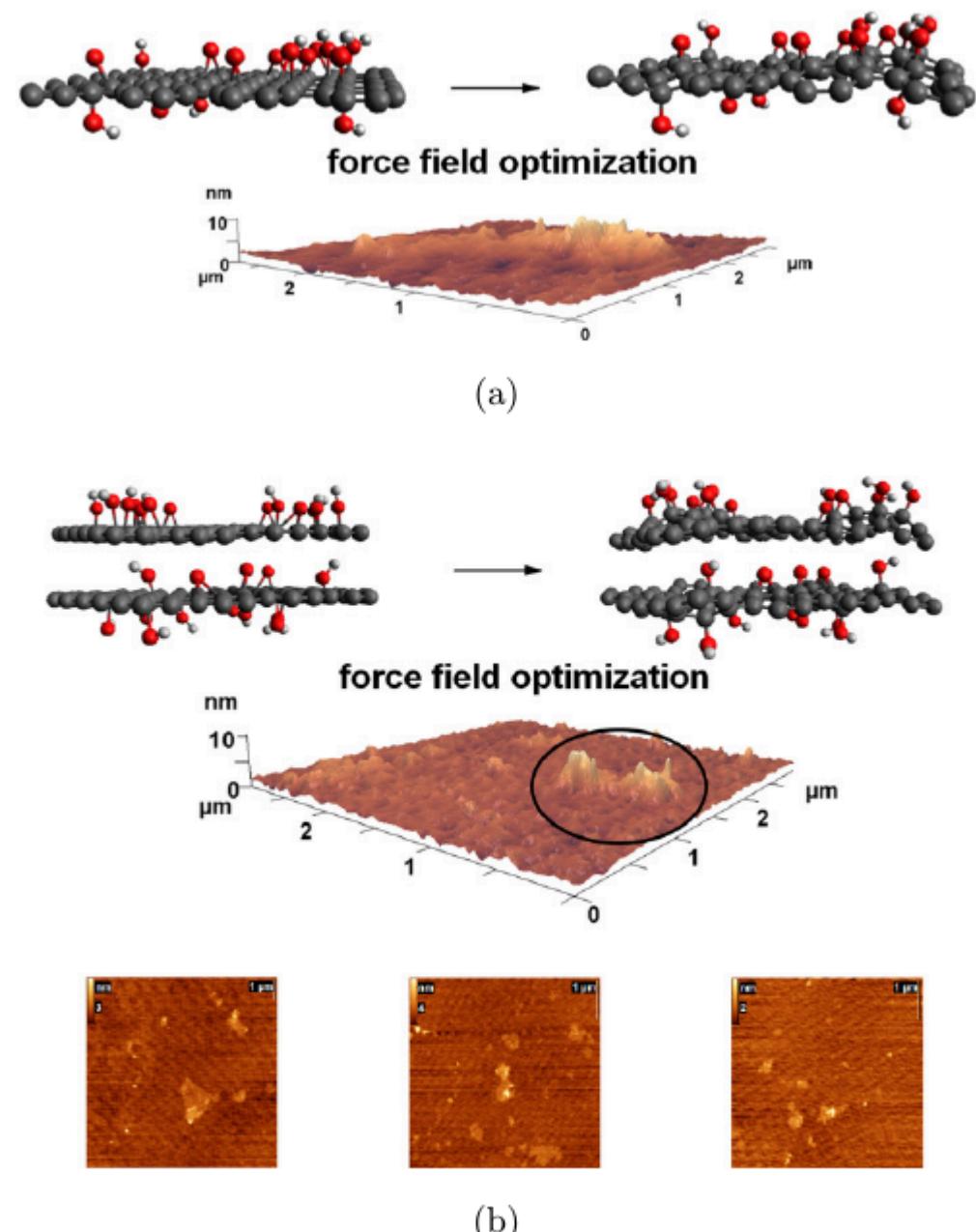


Рис. 4. Анализ силового поля отдельного листа ГО (а) и листов ГО оптом (б) при наличии функциональных групп с использованием модель прогнозирования игры в мяч и клюшку и ACM-3D и 2D виды.

## В процессе окисления из-за усадки

<sup>в</sup> Листы переходят в шестиугольные кольца. Такая усадка происходит из-за увеличения длины С-С связей в конструкционных шестиугольных кольцах листов в присутствии кислородсодержащих функциональных групп.<sup>22</sup>

Листы GO показали явную вогнутость с одной стороны когда агрегация функциональных групп увеличилась с другой стороны. Такое поведение можно рассматривать как основную причину колебаний поверхности GO листы, наблюдаемые на 3D-изображениях ACM.<sup>16</sup> Точное расположение прикрепленных функциональных групп на поверхности поверхность GO в виде подвески непредсказуема. Однако расположение скоплений функциональных групп на поверхности GO можно предсказать на максимумах 3D-изображений AFM в соответствии с результатами для модели с мячом и клюшкой. Кроме того, высота листов GO в объемном режиме увеличена до  $11.69 \pm 0.95$  нм [рассчитано для 10 нанолистов GO через три поперечных сечения на рис. 4(б)]. Такое поведение вероятно, связано с взаимодействиями между поверхностями смежных слоев.

Для дальнейшего исследования шероховатости поверхности GO были использованы каркасная модель и ACM 3D-изображения внутренних отдельных и многослойных листов листы, как показано на рис. 5. Трехмерные изображения проволочного каркаса четко видна морщинистая и неровная поверхность GO листы. Такая высокая степень колебания поверхности GO способствовала наличию этих морщин, которые были отнесены к скоплениям функциональных групп. Кроме того,, каркасный 3D вид листов гофрокартона в объемном режиме представлял собой наглядное представление о поведении поверхности многослойных листов гофрокартона которые было больше морщин, чем на индивидуальный лист [см. рис. 5(е)].

Шероховатость поверхности 2D материалы, такие как Go листы очень важны для решения многих фундаментальных проблем, таких как герметичность контактных соединений, а также как теплопроводность и электропроводность.<sup>23</sup> Герметичность контактные соединения листов гофрокартона являются важным фактором при включении этого нанополнителя в приготовление получения нанокомпозитов. Кроме того, одним из большинство интересных применений материалов на основе графена является производство электрических наноустройств. Следовательно, Шероховатость поверхности GO является важным фактором для изготовления высокопроизводительных наноустройств и композитов.

Основные параметры шероховатости изображений ACM были используются для изучения шероховатости поверхности отдельных отдельных и многослойных листов GO, как показано вкратце в таблице 1. Значения средней шероховатости  $R_a$  и

среднеквадратичная шероховатость  $R_q$  представляют среднее арифметическое значений высоты поверхности и стандартное отклонение высоты элемента листов GO соответственно. Более того, пик-пик параметр height (R2) представляет собой среднее арифметическое значение  $R_z$  самых высоких пиков и самой низкой впадины глубины в поперечном сечении и является показателем степени колебания поверхности. Кроме того, значение асимметрии поверхности  $R_{sk}$  описывает асимметрию гистограммы распределения листов по высоте. Кроме того, эксцесс поверхности  $R_{ku}$  описывает остроконечность рельефа поверхности.<sup>23</sup> средние значения параметров, извлеченные из восьми для расчета были использованы различные поперечные сечения параметры шероховатости (см. рис. 6 и таблицу 1).

Значения  $R_a$  и  $R_q$  для отдельного сечения листы были примерно на 0,2 нм и на 0,3 нм больше, чем те же параметры для многослойных листов оптом, соответственно. Такое поведение можно отнести к двум возможные причины: степень отслаивания и окисления окисление гофрокартона. Процесс окисления Отдельного гофрокартона привел к высокой степени колебания поверхности из-за малой толщины GO листа. С другой стороны, интеркаляция оксида- содержание дизеля в листах GO, вероятно, уменьшилось из-за ограничений молекулярной диффузии и, как следствие, окисление графитовых листов уменьшилось. Это поведение привело к уменьшению распределения кислородсодержащих функциональных групп на поверхности многослойных листов GO. Кроме того, указаны значения среднеквадратичная шероховатость для GO в литературе указано около 1,2 нм.<sup>24</sup>

Большее значение  $R_z$  для многослойных листов объясняет больший изгиб листов из-за объединения функциональных групп и более широкого распределения этих групп по поверхности листов GO. Более того, были указаны значения  $R_{sk}$  и  $R_{ku}$  для многослойных листов GO в массе примерно на 0,9 и 3 единицы больше, чем те же параметры для отдельных листов, соответственно. Значения параметра  $R_{sk}$  за пределами 1.0 представляют крайние значения пиков на поверхности листа. Кроме того, значения  $R_{ku}$  за пределами 3.0 указывается узкая высота распределение по поверхности. Очевидно, что агрегация функциональных групп на поверхности листов GO привело к экстремальному количеству пиков с высокой интенсивностью на поверхности многослойных листов. заявленные значения шероховатости GO-листов были близки в соответствии с 3D-видами каркасных симуляций (см. рис. 5). Как показано, поверхность in- отдельные листы были более грубыми, а распределение

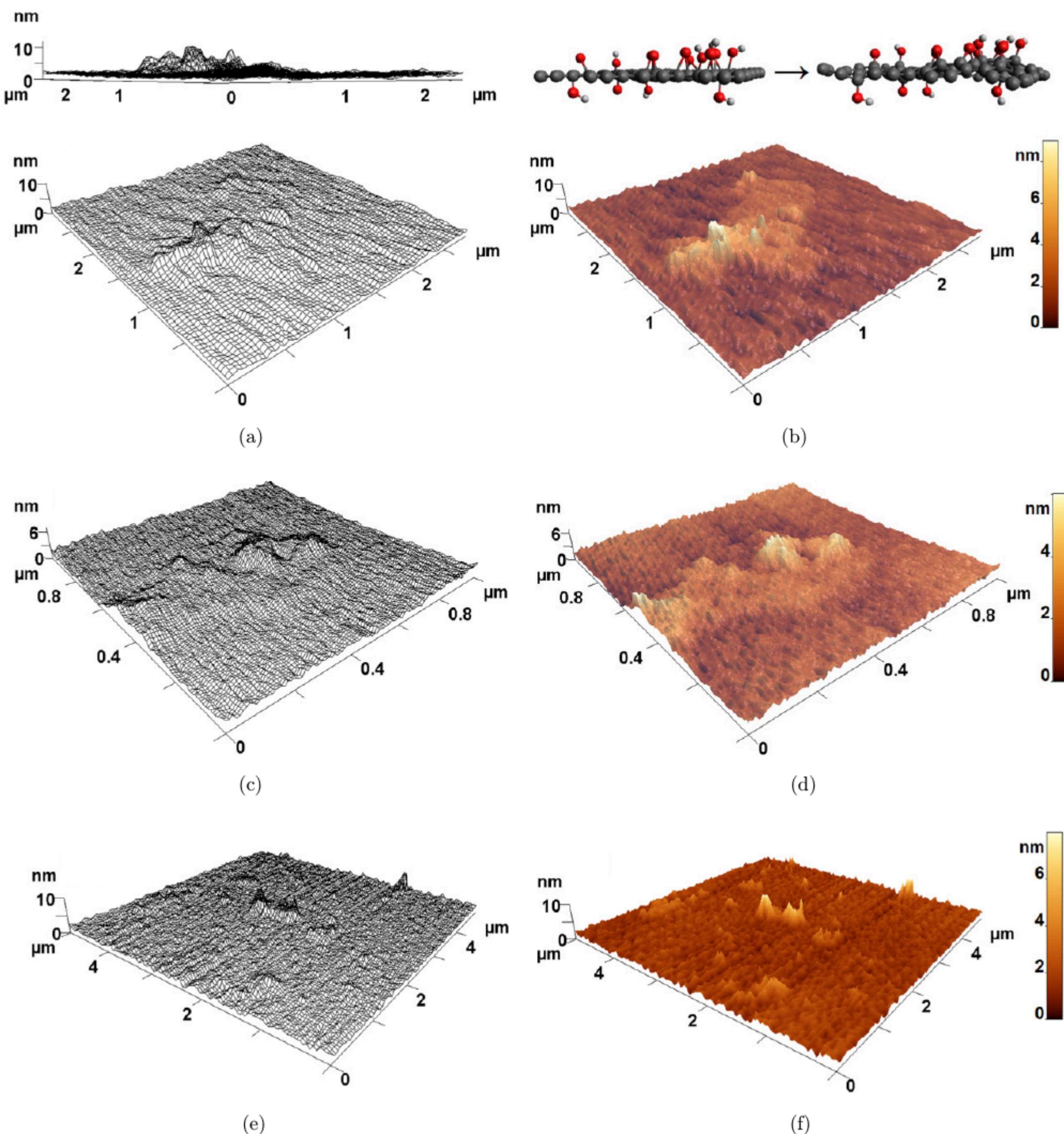


Рис. 5. Трехмерные изображения каркасной модели отдельных листов GO (а, с) и многослойных листов GO (е), а также связанные с ними 3D-изображения AFM из отдельных гофрированных листов (б, д) и гофрированных листов оптом (ф).

Таблица 1. Количественные параметры шероховатости GO.

Параметры шероховатости	$R_a$ (нм)	$R_q$ (нм)	$R_z$ (нм)	$R_{sk}$
Отдельный лист	$>0.792 \pm 0.047^a <$	$>1.017 \pm 0.055 <$	$>1.072 \pm 0.064 <$	$>0.468 \pm 0 <$
Многослойные листы	$>0.619 \pm 0.019 <$	$>0.729 \pm 0.082 <$	$>1.826 \pm 0.094 <$	$>1.362 \pm 0 <$

Параметр шероховатости  $\pm$  стандартное отклонение.

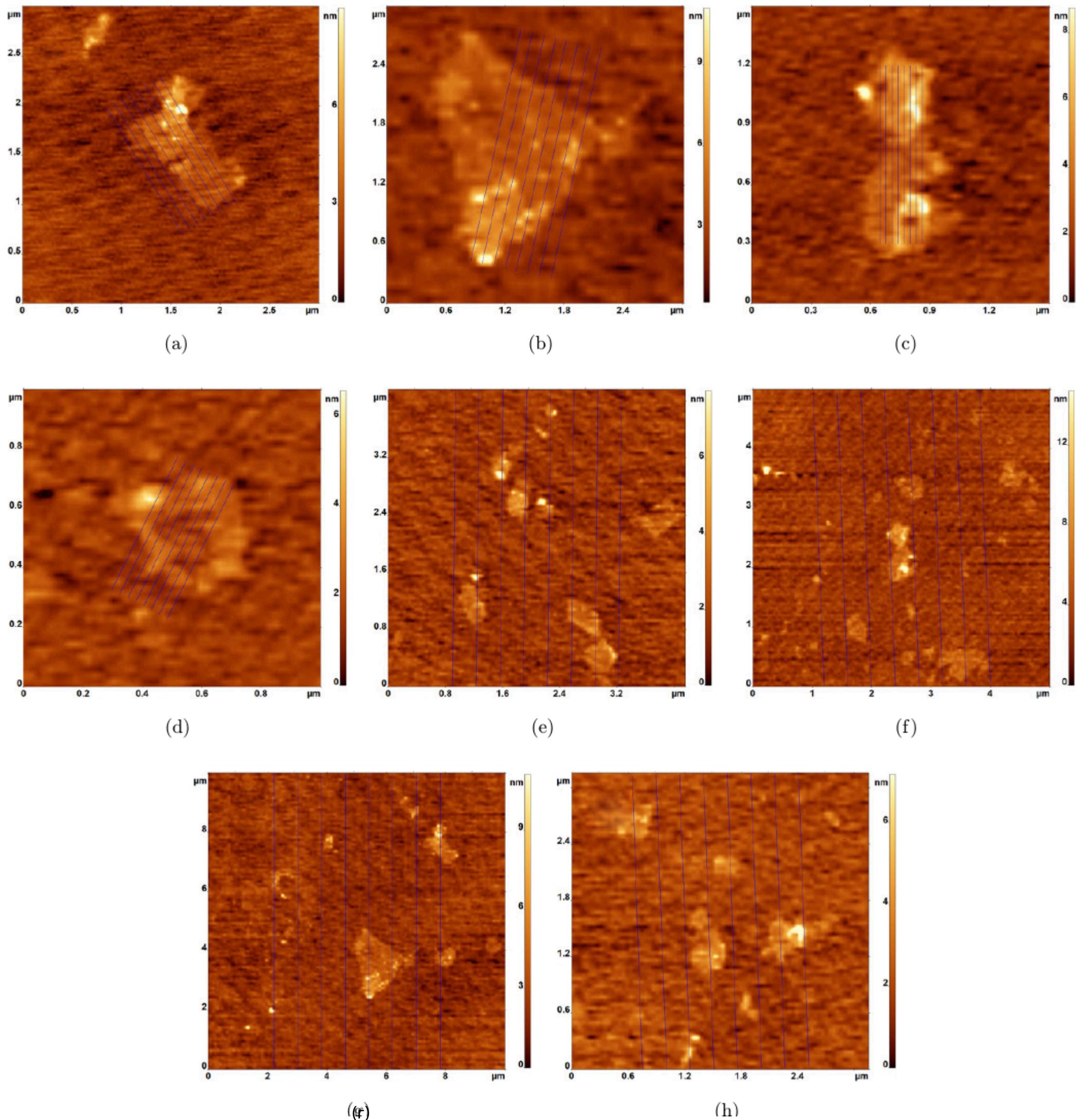


Рис. 6. Поперечные сечения, используемые в этом исследовании для расчета параметров шероховатости отдельных листов GO (a, b, c и d) и листов GO в объеме (e, f, g и h).

peaks был шире по сравнению с многослойными листами GO.

#### 4. Выводы

В шероховатость поверхности синтезированного GO была изучена с использованием ACM-изображений и 3D-моделирования. В

дополнение, было изучено влияние кислородсодержащих функциональных групп на поведение поверхности ГО-листов с использованием модели "мяч и палка" и каркаса из проволоки моделирование. Высокая степень флюктуации поверхности наблюдалась на 3D-изображениях листов GO методом ACM. Это поведение было связано с явной вогнутостью GO листов, что само по себе было связано с увеличением

агрегация кислородсодержащих функциональных групп с другой стороны. Кроме того, значения  $R_a$  и  $R_q$  для отдельных листов GO были больше, чем те же самые параметры для многослойных листов GO, которые объясняется более шероховатая поверхность отдельных листов. Кроме того, поверхность многослойных листов GO имела экстремальное количество пиков с высокими интенсивностью из-за большого количества агрегированных функциональных групп.

### Благодарность

Я хотел бы поблагодарить Милада Шейдаи за его ценную техническую помощь и комментарии.

### Ссылки

1. А. К. Гейм и К. С. Новоселов, Nat. Mater. 6, 183 (2007).
2. Ф. Скарпа, С. Адхикари и А. Шриканта Пхани, Нанотехнологии 20, 065709 (2009).
3. Н. Янг, Дж. Чжай, М. Ван и др., синтезатор. Met. 160, 1617 (2010).
4. Ю. Жэнь, К. Чжу, В. Цай и др., Nano 07, 1150001 (2012).
5. Л. Я. Хуан, К. Хан и Ю. Дж. Лян, Nano 07, 1250033 (2012).
6. Т. Вэй, Г. Луо, З. Фан и др., Углерод 47, 2296 (2009).
7. Д. Р. Дрейер, С. Парк, К. В. Белавски и др., химия. Соч. Rev. 39, 228 (2010).
8. Дж. Ван, Ю. Ван, Д. Хе и др., Синтезатор. Met. 160, 2494 (2010).

9. А. Л. И. Кучи, А. Каземи и М. Абадян, Nano 06, 419 (2011).
10. Дж. Ван, Х. Ван, К. Сюй и др., Полим. Int. 60, 816 (2011).
11. М. Дж. Макалистер, Дж.-Л. Ли, Д. Х. Адамсон и др., Химия. Матер. 19, 4396 (2007).
12. Х. К. Шнипп, Дж.-Л. Ли, М. Дж. Макалистер и др., J. Phys. Chem. B 110, 8535 (2006).
13. С. Ван, М. Тамбропарни, Дж. Цю и др., Макромолекулы 42, 5251 (2009).
14. А. Ранелла, М. Барбероглу, С. Бакогианни и др., Acta Biomater. 6, 2711 (2010).
15. В. Чжоу, Х. Чжун, Х. Ву и др., Прибой. Пальто. Технология. 200, 6155 (2006).
16. Х. К. Шнипп, Дж.-Л. Ли, М. Дж. Макалистер и др., J. Phys. Chem. B 110, 8535 (2006).
17. У. С. Хаммерс и Р. Э. Оффман, J. Am. Chem. Soc. 80, 1339 (1958).
18. Ю. Сюй, Ю. Ван, Дж. Лян и др., Nano Res. 2, 343 (2009).
19. С. Станкович, Р. Д. Пинер, С. Т. Нгуен и др., Углерод 44, 3342 (2006).
20. З. Мо, Ю. Сун, Х. Чен и др., Полимер 46, 12670 (2005).
21. Ю. Мацую, К. Кумэ, Т. Фукуцука и др., Углерод 41, 2167 (2003).
22. Ф. Гюнс, Г. Х. Хан, Х.-Дж. Шин и др., Nano 06, 409 (2011).
23. Э. С. Гадельмаула, М. М. Коура, Т. М. А. Максуд и др., J. Mater. Процесс. Технология. 123, 133 (2002).
24. Х. А. Бесеррил, Дж. Мао, З. Лю и др., ACS Nano 2, 463 (2008).