



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.774.3; 544.77.03; 544.77.051.1; 661.666.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10591

### Свойства суспензий малослойных графеновых частиц, полученных прямой эксфолиацией природного графита в многоатомных спиртах

Егор Андреевич Данилов<sup>1</sup>✉, Владимир Маркович Самойлов<sup>1</sup>,  
Тимофей Сергеевич Калякин<sup>1,2</sup>, Александра Борисовна Шахназарова<sup>1</sup>,  
Анастасия Васильевна Находнова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», Москва, Россия, danilovegor1@gmail.com✉

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

**Аннотация.** В работе приведены результаты исследования процесса жидкофазной эксфолиации природного графита под действием ультразвука в органических средах (N-метил-2-пирролидон, этиленгликоль, диэтиленгликоль) с целью получения коллоидных препаратов малослойных графенов. Оценивалось влияние времени обработки (в пределах до 7 часов) и концентрации частиц (от 0.2 до 20 мг/см<sup>3</sup>); проведено сравнение с ранее полученными данными для эксфолиации в водной среде (в т.ч. в присутствии ПАВ).

Получены зависимости латеральных размеров частиц от времени обработки и показано, что использование этиленгликоля при наименьших энергозатратах приводит к минимальным размерам частиц с наиболее высокой скоростью их изменения. Оценены удельные энергозатраты процесса и проведено их сравнение с традиционными способами измельчения.

Исследованы зависимости удельной электропроводности от концентрации графита в исходной суспензии, природы дисперсионной среды и времени обработки; полученные зависимости проанализированы с точки зрения современных теоретических представлений. Показана возможность получения суспензий с удельной электропроводностью более 100 мкСм/см. Исследованы температурные зависимости вязкости суспензий. Показана их пригодность для изготовления проводящих чернил. Вязкость суспензий в диапазоне температур от 20 до 90°C изменялась в пределах 2-20 мПа·с и была близка к вязкости чистого растворителя. Исследовано влияние центрифугирования с получением прозрачных фугатов на распределение частиц по размерам и структуру графеновых частиц. Среднее количество слоёв графена в частицах определялось методом рамановской спектроскопии до и после центрифугирования и составляла 2-3 слоя. Обнаружен ранее не отмеченный эффект снижения дефектности частиц малослойных графенов при повышении концентрации графита в исходной суспензии.

**Ключевые слова:** графен, эксфолиация, проводящие суспензии, коллоидные системы, электропроводность, рамановская спектроскопия, ультразвук.

**Для цитирования:** Данилов Е.А., Самойлов В.М., Калякин Т.С., Шахназарова А.Б., Находнова А.В. Свойства суспензий малослойных графеновых частиц, полученных прямой эксфолиацией природного графита в многоатомных спиртах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 4. С. 453-465. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10591>

Original article

### Properties of suspensions of few-layer graphene particles obtained by means of the direct exfoliation of natural graphite in polyatomic alcohols

Egor A. Danilov<sup>1</sup>✉, Vladimir M. Samoilov<sup>1</sup>, Timofey S. Kalyakin<sup>1,2</sup>,  
Alexandra B. Shakhnazarova<sup>1</sup>, Anastasiya V. Nakhodnova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Research Institute of Construction Materials Based on Graphite 'NIIGraphite', Moscow, Russian Federation, danilovegor1@gmail.com✉

<sup>2</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

**Abstract.** The article presents the results of the study of the liquid-phase exfoliation of natural graphite under the effect of ultrasound in organic media (N-methyl-2-pyrrolidone, ethylene glycol, and diethylene glycol) aimed to obtain colloidal preparations of few-layer graphenes. The study determined the effect of the time of processing (up to 7 hours) and concentration of particles (from 0.2 to 20 mg/cm<sup>3</sup>). The obtained results were compared to the previously obtained results of exfoliation in an aqueous medium (including in the presence of SAS).

As a result of the study we obtained dependences of the lateral dimensions of the particles on the time of processing. The study determined that the use of ethylene glycol allows obtaining particles of minimum size with the maximum rate of their change at minimum energy consumption. We evaluated the specific energy consumption and compared the results to the traditional grinding methods.

We also studied the dependence of specific electrical conductivity on the concentration of graphite in the initial suspension, as well as the nature of the dispersed medium and the time of processing. The obtained dependences were analysed from the point of view of modern theoretical concepts. The study demonstrated that it is possible to obtain suspensions with specific electrical conductivity of over 100  $\mu\text{S/cm}$ .

The temperature dependences of the viscosity of suspensions were also analysed. The article demonstrates that they can be used to produce conductive ink. Within the temperature range from 20 to 90°C the viscosity of the suspensions varied within the range of 2-20 MPa·s and was close to the viscosity of a pure solvent.

We also investigated the effect of centrifugation resulting in transparent concentrates on the size distribution and the structure of the graphene particles. The average number of graphene layers in the particles (2-3 layers) was determined by means of Raman spectroscopy performed before and after the centrifugation. We also observed an affect which had not been recorded before: the defectiveness of the particles of few-layer graphenes decreased with an increase in the concentration of graphite in the initial suspension.

**Keywords:** graphene, exfoliation, conductive suspensions, colloidal systems, electrical conductivity, Raman spectroscopy, ultrasound.

**For citation:** Danilov E.A., Samoilov V.M., Kalyakin T.S., Shakhnazarova A.B., Nakhodnova A.V. Properties of suspensions of few-layer graphene particles obtained by means of the direct exfoliation of natural graphite in polyatomic alcohols. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 453-465. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10591>

## Введение

В настоящее время графеновые препараты привлекают внимание многих исследователей, занимающихся разработками в области перспективных источников тока [1,2], датчиками и биосенсорами [1, 3, 4], токопроводящими покрытиями (в т.ч. чернилами для печатной электроники) [5, 6], теплопроводящими композиционными материалами и т.д. [7]. Одним их препятствий к развитию подобных технологий является отсутствие методов получения графеновых суспензий стабильного качества способами, легко реализуемыми в промышленном масштабе [1, 8, 9]. В связи с этим продолжается поиск технологий жидкофазной эксфолиации с высокими экономическими и экологическими показателями [1, 8, 9].

Для масштабирования процессов получения графеновых суспензий предполагается применять ультразвуковые установки разнообразных конфигураций, а в

качестве дисперсионной среды использовать воду или органические вещества [1, 8-12].

Водные суспензии малослойных графенов хорошо изучены, однако имеют ограниченное применение ввиду малой совместимости с металлами и полимерами, необходимости применения дорогостоящих ПАВ для достижения стабилизации коллоидной системы, а также длительности процесса ультразвуковой обработки [1, 8-12]. Однако прямого сопоставления параметров процессов получения и характеристик суспензий малослойных графенов в воде или органических средах до настоящего времени не проводилось.

Как было показано в работе Coleman и др. [13], органические среды часто оказываются более эффективными по сравнению с водой, однако они, как правило, токсичны, что требует соответствующего оформления технологического процесса и соблюдения специальных мер предо-



сторожности при их применении в значительных объемах. Кроме того, существующие исследования проведены в области весьма низких концентраций конечного продукта – менее  $1 \text{ мг/см}^3$  [1, 13-15]. Таким образом, вопросы выбора дисперсионной среды и повышения эффективности процесса жидкофазной эксфолиации, являются актуальным направлением исследований в области разработки серийных и масштабируемых технологий получения графеновых препаратов.

При проведении процесса важно, чтобы поверхностное натяжение дисперсионной среды было достаточно для компенсации свободной поверхностной энергии образующихся частиц. По данным [13], оптимальное значение составляет  $40\text{-}50 \text{ мДж/м}^2$ , предпочтительно  $42\text{-}46 \text{ мДж/м}^2$  (для сравнения у воды –  $72 \text{ мДж/м}^2$  [16]), в связи с чем при проведении эксфолиации широко используются органические вещества, в первую очередь, N-метил-2-пирролидон (НМП) ( $40.7 \text{ мДж/м}^2$  [13]). В связи с его токсичностью и сложностью полного отделения от графенового препарата (в случае, если для дальнейшего использования требуется замена растворителя), актуальной задачей представляется поиск новых дисперсионных сред, более пригодных с точки зрения экологичности, низкой токсичности и совместимости с другими спиртовыми средами.

Этиленгликоль (ЭГ) ( $48.6 \text{ мН/м}$  [17]) и диэтиленгликоль (ДЭГ) ( $44.5 \text{ мН/м}$  [18]) обладают значениями поверхностного натяжения, которые должны способствовать процессу эксфолиации. НМП был использован в качестве эталонной органической дисперсионной среды для сравнения полученных результатов с литературными данными [1, 13-15] и оценки сравнительной эффективности природы среды в условиях прямого эксперимента. С теми же целями в качестве дисперсионной среды использовали воду и воду, содержащую фторсодержащее поверх-

ностно-активное вещество (ФПАВ) на основе данных, полученных нами ранее [10].

Целью работы было исследование процесса жидкофазной эксфолиации природного графита под воздействием ультразвука в среде ЭГ, ДЭГ и НМП, а также оценка зависимости удельной электропроводности, размеров и структуры частиц для полученных суспензий малослойных графенов от времени эксфолиации, массовой концентрации дисперсионной фазы и последующего центрифугирования.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовался графит марки ГЭ (ОАО «Завальевский графитовый комбинат»). Для очистки от минеральных примесей и частичного отжига дефектов, графитовый порошок, имевший зольность до 10 масс.%, был термически обработан в промышленной печи графитации при конечной температуре  $2800^\circ\text{C}$  с последующей термообработкой в атмосфере фреона-12 при  $2200^\circ\text{C}$  (оборудование и технология АО «ВНИИЭИ»). Содержание минеральных примесей после обработки составило менее 0.01 масс.%, а максимальный размер частиц – 200 мкм.

В качестве дисперсионных сред были использованы ЭГ (99%, RCC Honeywell, Германия), ДЭГ (99.5%, Acros Organics, Нидерланды), и НМП (99.7%, ООО «Компонент-реактив», Россия). Для получения основной серии образцов с концентрацией  $6 \text{ мг/см}^3$  навеску графита суспендировали в  $50 \text{ см}^3$  дисперсионной среды. Дополнительно готовились исходные суспензии графита в ЭГ с концентрациями 0.2, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20  $\text{мг/см}^3$ .

Обработка суспензий проводилась ультразвуковым диспергатором Мелфиз МФ-391 (Россия) с концентратором рупорного типа. Время обработки суспензий ультразвуком составляло от 1 до 7 часов, частота – 22.5 кГц. Данные по водным суспензиям цитируются по [10, 19],

где суспензии готовились аналогичным образом.

Центрифугирование (Hettich EBA280, Австрия) проводили в течение 30 минут при угловой скорости вращения ротора 4000 об/мин до образования прозрачного фугата (выход твердой фазы в фугате около 5 масс.%)

Латеральные размеры исходных частиц графита оценивали методом лазерной дифракции (ЛД) (Microtrac SYNC, США). Во избежание агломерации частиц во время измерений, анализатор оснащен ультразвуковым диспергатором. Измерения проводили в водной среде. При этом для удаления примесей из воды и введения в измерительную ячейку использовалась установка фильтрации методом обратного осмоса. Результаты обрабатывались в соответствии с теорией светорассеяния Ми.

Поскольку метод ЛД малоприменим для построения распределений частиц по размерам в интервале менее 1 мкм, исследования эксфолиированных частиц проводили методом динамического рассеяния света (ДРС) при помощи анализатора размеров частиц Zetasizer Nano ZS (Великобритания) (пределы измерения от 0.1 до 1000 нм). Для измерения образцы разбавлялись в соотношении 1 капля (~0.05 см<sup>3</sup>) на 10 см<sup>3</sup> растворителя и полученный раствор помещали в кювету из полистирола. Обработка результатов производилась по уравнению Стокса-Эйнштейна.

Электропроводность суспензии измеряли кондуктометром Seven Compact Conductivity meter S230 (Mettler Toledo, Швейцария) с датчиком удельной электропроводности InLab 710 (стекло/платиновый электрод). Измерения проводились напрямую в емкости, в которой образцы были получены.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС, рамановские спектры) снимались на конфокальном микроспектрометре inVia Reflex (Renishaw, Великобритания) на твердотельном Nd:YAG-лазере

(длина волны 532 нм). Перед изготовлением образцов для спектроскопии комбинационного рассеяния суспензии помещали в УЗ-ванну на 5-10 минут, затем из верхней части объема суспензий автоматической пипеткой отбирали пробу 10 мм<sup>3</sup> и наносили на поверхность монокристаллических кремниевых подложек со слоем термического оксида 200 нм. Подложки с нанесенными каплями суспензий высушивали при температуре 120-130°C для удаления органической фазы. Значения интегральных интенсивностей (площади) пиков D (~1350 см<sup>-1</sup>), G (~1570 см<sup>-1</sup>) и 2D (~2700 см<sup>-1</sup>) определялись с помощью встроенного ПО Wire.

### Обсуждение результатов

Данные по изменению средних размеров частиц в суспензиях ( $d$ ), полученные для каждой из органических дисперсионных сред, а также воды и воды с добавлением ФПАВ приведены на рис. 1а. Исходные средние размеры частиц графита составляли порядка 30 мкм. Из данных рисунка видно, что обработка ультразвуком в течение 7 часов снижает значение  $d$  до 1200 нм для НМП, 1000 нм для ДЭГ и 700 нм для ЭГ, причем, как видно из данных рисунков 1а-б, только для ЭГ эксфолиация за это время заканчивается полностью. Для водной суспензии и суспензии с добавкой ФПАВ размеры частиц через 6 часов ультразвуковой обработки остаются более высокими – 3450 и 2940 нм соответственно [19]. Динамика уменьшения размера частиц в суспензиях в зависимости от применяемой среды увеличивается в ряду: ФПАВ-вода~вода → НМП → ДЭГ → ЭГ. Стоит отметить, что наиболее существенные различия в скорости диспергирования наблюдались в течение первых часов ультразвуковой обработки, далее различия уменьшались, и с увеличением длительности ультразвуковой обработки скорости диспергирования становились примерно одинаковыми

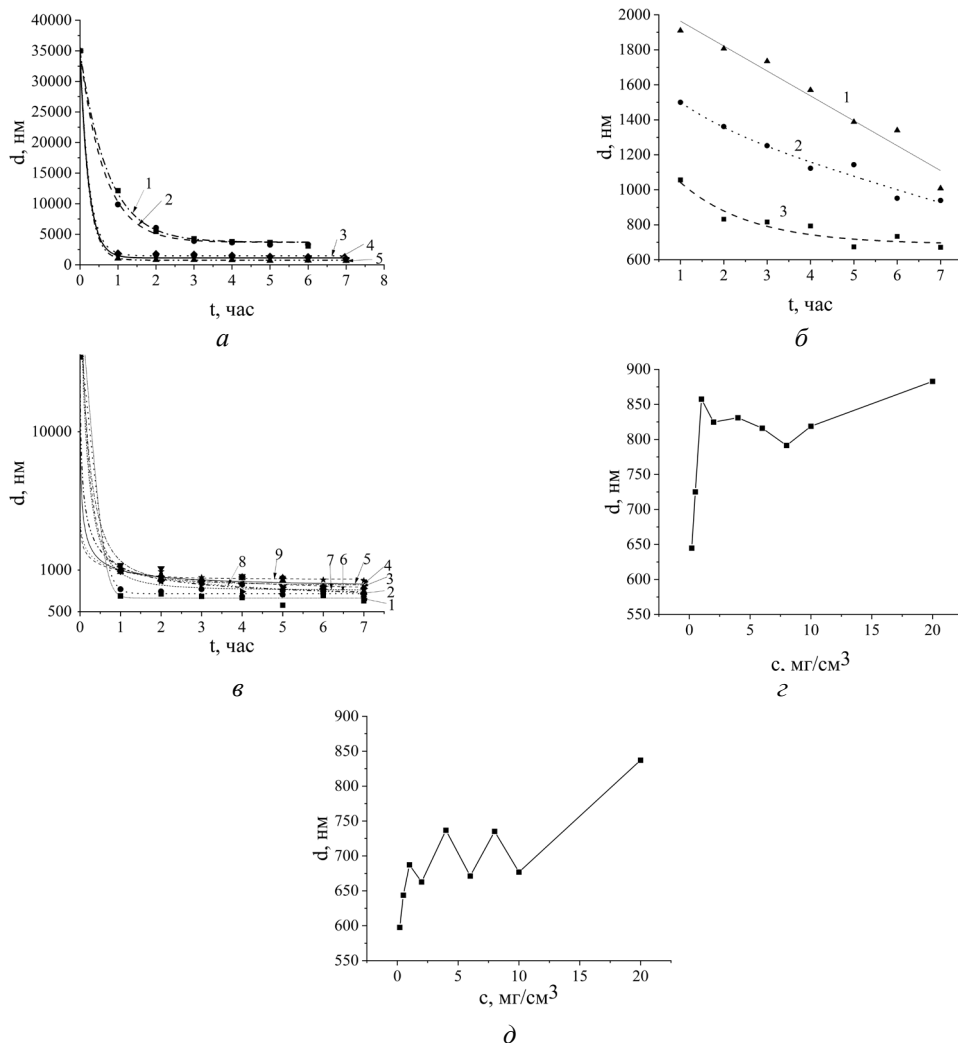


Рис. 1. Зависимости среднего размера частиц от времени ультразвуковой обработки (а, б) и концентрации суспензий (в-д):

а – для различных дисперсионных сред, концентрация твердой фазы 6  $\text{мг/см}^3$  (1 – вода; 2 – ФПАВ+вода; 3 – н-метилпирролидон; 4 – диэтиленгликоль; 5 – этиленгликоль); б – линейная шкала после 1 часа обработки (1 – н-метилпирролидон; 2 – диэтиленгликоль; 3 – этиленгликоль); в – для различных концентраций (среда – ЭГ) (1 – 0.2  $\text{мг/см}^3$ ; 2 – 0.5  $\text{мг/см}^3$ ; 3 – 1  $\text{мг/см}^3$ ; 4 – 2  $\text{мг/см}^3$ ; 5 – 4  $\text{мг/см}^3$ ; 6 – 6  $\text{мг/см}^3$ ; 7 – 8  $\text{мг/см}^3$ ; 8 – 10  $\text{мг/см}^3$ ; 9 – 20  $\text{мг/см}^3$ ); г – зависимость среднего размера частиц от концентрации твердой фазы после 3 часов УЗ-обработки; д – зависимость среднего размера частиц от концентрации твердой фазы после 7 часов УЗ-обработки

Fig. 1. Dependences of the average particle size on the duration of the ultrasonic treatment (a, b) and the concentration of the suspensions (c-e)

для всех типов растворителей, хотя различия в средних размерах частиц по окончании ультразвуковой обработки сохранялись (см. рис.1б). Стоит отметить, что попытки проведения эксфолиации в глицерине не увенчались успехом и приводили к реагломерации частиц без изменения размеров, что может быть связано с чрезмерной вязкостью этого вещества и интенсивным затуханием звуковых колебаний.

На рис. 1в приведены кинетические зависимости средних размеров частиц в суспензиях графита в ЭГ при различных концентрациях. Видно, что наибольшее изменение среднего размера происходит в течение первого часа обработки, а существенные различия сохраняются в первые 3-4 часа (ср. разницу шкал на рис. 1г и д).

После 3 часов диспергирования (рис. 1г) наблюдаются относительно невысокие средние размеры частиц для суспензий с низкой концентрацией твердой фазы (640 и 720 нм для 0.2 и 0.5 мг/см<sup>3</sup> соответственно), остальные образцы имеют размеры частиц в диапазоне примерно 800-850 нм. Этот факт можно связать с тем, что на начальном этапе эксфолиации, вероятно, большую роль играет вероятность столкновений частиц графита с кавитационными пузырьками, а также межчастичных соударений. Конечные размеры частиц (рис. 1д) в полученных суспензиях возрастают с увеличением концентрации, при этом значения средних размеров для концентраций от 1 до 10 мг/см<sup>3</sup> приближаются к значениям для более низких концентраций. Из этого можно предположить, что чем ниже концентрация, тем быстрее образуются малослойные графеновые частицы (МСГЧ), однако при низкой концентрации исходного графита их абсолютное количество относительно мало; по окончании обработки процентный выход МСГЧ для образцов 1-10 мг/см<sup>3</sup> приближается к выходу из суспензий с концентрациями 0.2 и 0.5 мг/см<sup>3</sup>.

Поскольку к суммарному времени ультразвуковой обработки 7 часов размеры частиц в суспензиях перестают изменяться, возможности процесса эксфолиации в применяемом аппаратурном оформлении к данному моменту исчерпываются. Можно оценить энергозатраты на проведение прямой ультразвуковой эксфолиации. Из данных о количестве передаваемой установкой полезной мощности (18 Вт), определенной калориметрическим методом по стандартной методике [20], легко вычислить, что на весь процесс эксфолиации затрачивается 453.6 кДж энергии. Таким образом, удельные энергозатраты на получение МСГЧ составляют (для концентрации от 20 до 0.1 мг/см<sup>3</sup> соответственно) 0.453-90.6 Дж/г в зависимости от концентрации

природного графита в исходной суспензии. Например, для типичной концентрации 6 мг/см<sup>3</sup> они составят 1.512 Дж/г. Для сравнения, при измельчении графита высокоинтенсивным шаровым помолом до тех же размеров частиц около 700 нм они составят более 1000 Дж/г [21]. Следовательно, жидкофазная ультразвуковая эксфолиация графита в ЭГ является крайне энергоэффективным процессом.

На рисунке 2а приведены зависимости удельной электропроводности ( $\kappa$ ) суспензий от времени диспергирования. Из данных рисунка 2а видно, что в целом закономерность связи природы дисперсионной среды с размерами частиц в данном случае нарушается – суспензии на водной основе отличаются более высокими значениями  $\kappa$ . Очевидно, что размер и концентрация частиц в данном случае не в полной мере определяют перенос тока через суспензию. Действительно, на электропроводность коллоидных систем оказывает влияние целый ряд факторов. В классической теории агрегативной устойчивости и электрокинетических явлений в дисперсных системах Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) удельная электропроводность достаточно разбавленных систем в основном определяется свойствами двойного электрического слоя и дисперсионной среды [22]:

$$\kappa = \frac{k\varepsilon^2\zeta^2(1 + \chi r)}{8\pi^2 r^2 \eta}, \quad (1)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, обусловленный выбором системы единиц;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды;  $\zeta$  – дзета-потенциал поверхности частиц;  $\chi$  – величина, обратно пропорциональная толщине двойного электрического слоя на границе фаз;  $r$  – средний эквивалентный радиус частиц;  $\eta$  – динамическая вязкость дисперсионной среды.

Примечательно, что собственные электрофизические свойства частиц дисперсной фазы или ее концентрация в это выражение не входят. Тем не менее, с

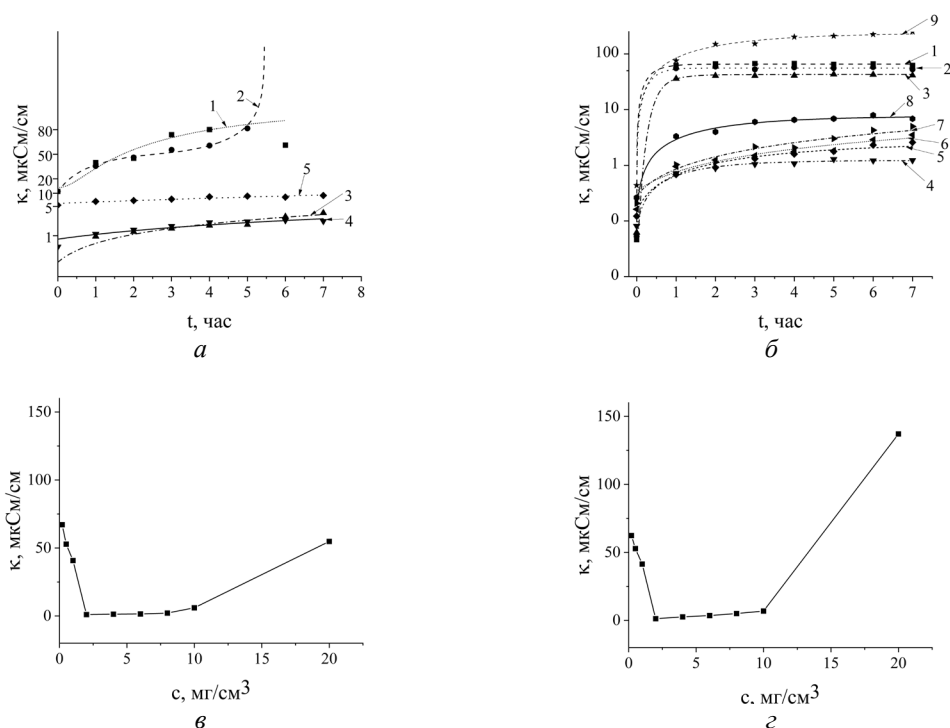


Рис. 2. Зависимости удельной электропроводности суспензий от времени ультразвуковой обработки (а, б) и концентрации суспензий (в, г):  
 а – для различных дисперсионных сред, концентрация твердой фазы 6 мг/см<sup>3</sup> (1 – вода; 2 – ФПАВ+вода; 3 – этиленгликоль; 4 – диэтиленгликоль; 5- н-метилпирролидон); б – для различных концентраций (среда – ЭГ) (1 – 0,2 мг/см<sup>3</sup>; 2 – 0,5 мг/см<sup>3</sup>; 3 – 1 мг/см<sup>3</sup>; 4 – 2 мг/см<sup>3</sup>; 5 – 4 мг/см<sup>3</sup>; 6 – 6 мг/см<sup>3</sup>; 7 – 8 мг/см<sup>3</sup>; 8 – 10 мг/см<sup>3</sup>; 9 – 20 мг/см<sup>3</sup>); в – зависимость удельной электропроводности от концентрации твердой фазы после 3 часов УЗ-обработки; г – зависимость удельной электропроводности от концентрации твердой фазы после 7 часов УЗ-обработки

Fig. 2. Dependences of the specific electrical conductivity of suspensions on the duration of ultrasonic treatment (a, b) and the concentration of the suspensions (c, d)

учетом того, что для ЭГ и ДЭГ имеют  $\epsilon$  около 36, НМП – 30, а вода – 80.4, а также пониженную по сравнению с перечисленными органическими средами вязкость, следует ожидать минимум сорокакратного отличия данных по электропроводности в органических средах по сравнению с водой с учетом квадратичной зависимости  $\kappa$  от  $\epsilon$ . Дополнительно стоит отметить, что для суспензий в органических средах, как правило, характерны гораздо меньшие значения дзета-потенциалов и толщин двойного электрического слоя по сравнению с водными коллоидными системами [22], что связано с их более низкой  $\epsilon$ , полярностью и склонностью к сольватации. Тем не менее, в данном случае (рис. 2а) разница в значениях  $\kappa$  между суспензиями на водной и органических

основах при концентрации 6 мг/см<sup>3</sup> заметно меньше, причем очевидно (рис. 2б) повышается с ростом концентрации суспензии. Например, для суспензии на основе ЭГ с концентрацией 20 мг/см<sup>3</sup>  $\kappa$  заметно выше, чем для водной при отличиях в размерах частиц менее порядка. Таким образом, в данном случае концентрация частиц явно оказывает значительное влияние на электропроводность системы.

Эффект структурирования и образования перколяционных сеток для концентрированных коллоидных систем надежно установлен [23, 24]. В этом случае продуктивнее оказываются подходы, учитывающие собственные электрические свойства частиц. Электропровод-

ность коллоидных систем с высокой собственной проводимостью частиц будет описываться известными для композиционных материалов моделями типа «проводник-диэлектрик». В простейшем случае, для суспензии проводящих частиц этот класс уравнений имеет вид, соответствующий симметричной теории Брюгге-мана [25]. Безусловно, электрокинетические свойства коллоидной системы также должны оказывать влияние на величину  $\kappa$  и в концентрированных суспензиях, однако полноценная количественная теория концентрированных коллоидных систем с проводящими частицами на текущий момент не построена.

Дополнительно обращает на себя внимание тот факт (рис. 2б), что электропроводность всех исследованных суспензий резко возрастает в первые часы ультразвуковой обработки и затем стабилизируется. Из данных рис. 2в и г видно, что концентрационные зависимости  $\kappa$  через 3 и 7 часов обработки имеют принципиально одинаковый характер с минимумом в области средних концентраций и резким возрастанием к  $20 \text{ мг/см}^3$ . Тот факт, что зависимости явно не носят перколяционного характера, и электропровод-

ность суспензий в области малых концентраций выше, чем в области средних, может указывать на принципиально разный механизм эксфолиации в различных концентрационных областях.

Контактные явления часто являются лимитирующим фактором в проводимости гетерогенных систем «графен – диэлектрик» [26]. Приняв, что суммарная вероятность межчастичных контактов должна зависеть не только от концентрации, но и от общего количества частиц в суспензии, была построена зависимость  $\kappa$  от обратного квадрата среднего размера частиц в процессе эксфолиации (рис. 3). Так как полученная зависимость близка к линейной, следует сделать вывод, что основным фактором, определяющим повышение электропроводности суспензий в процессе эксфолиации, является именно рост вероятности межчастичных контактов, связанный с уменьшением размеров частиц и ростом их количества.

На рис. 4 приведено характерное распределение частиц суспензии по размерам после завершения процесса эксфолиации. Видно, что распределение мономодальное, однако имеет заметное плечо в

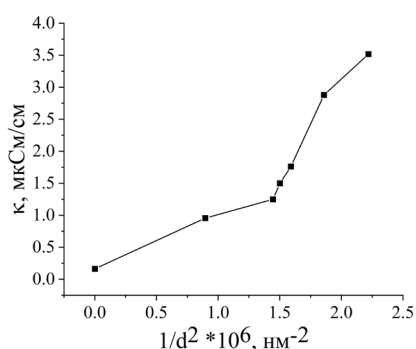


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности суспензий от  $1/d^2$  для концентрации дисперсной фазы  $6 \text{ мг/см}^3$

Fig. 3. Dependence of the specific electrical conductivity of the suspensions on  $1/d^2$  when the concentration of the dispersed phase is  $6 \text{ мг/см}^3$

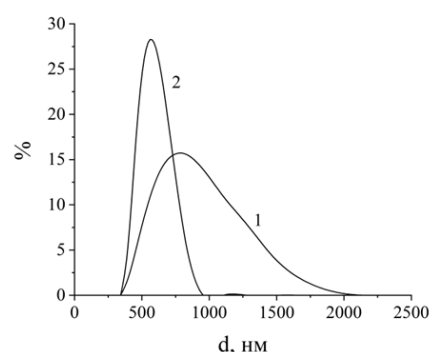


Рис. 4. Распределение частиц по размерам до (1) и (2) после центрифугирования (концентрация дисперсной фазы  $6 \text{ мг/см}^3$ , среда – ЭГ)

Fig. 4. Size distribution of the particles before (1) and after (2) the centrifugation (the concentration of the dispersed phase is  $6 \text{ мг/см}^3$ , medium – ethylene glycol)



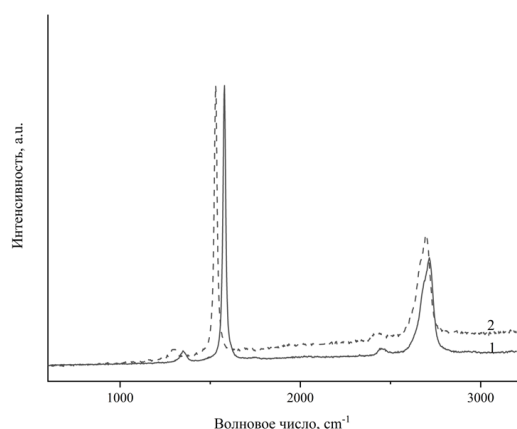


Рис. 5. Рамановские спектры суспензии в ЭГ с концентрацией исходного графита  $6 \text{ мг/см}^3$  после обработки в течение 7 часов:

1 – фугат, 2 – осадок

после центрифугирования

Fig. 5. Raman spectra of the suspension in ethylene glycol with the concentration of the initial graphite of  $6 \text{ мг/см}^3$  after 7 hours of treatment: 1 – centrate, 2 – precipitate resulting from centrifugation

сторону крупных размеров частиц, что может быть связано с наличием недоизмельченных частиц и агломератов. Центрифугирование является эффективным методом разделения сложных смесей, образующихся при эксфолиации, а также способом получения прозрачных проводящих суспензий [27]. В работе [28] показано, что не только ультрацентрифугирование, но и мягкая обработка при угловых скоростях 2000-8000 об/мин. позволяет получать прозрачные суспензии с высоким выходом МСГЧ. Из данных рис. 4 видно, что центрифугирование приводит к резкому снижению содержания крупных частиц и исключает наличие агломератов. Дифференциальная кривая распределения точно описывается нормальным мономодальным распределением. Несмотря на то, что выход твердой фазы после центрифугирования составил порядка 5 масс.%, эта величина является приемлемой для эксфолиации в органических средах, где нормальным считается уровень 1-2 масс.% [1].

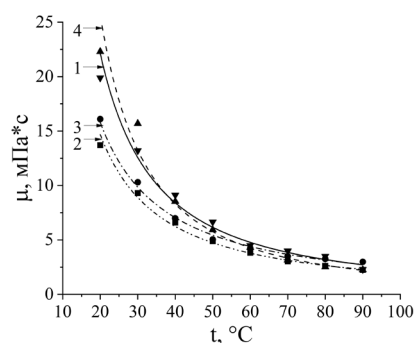


Рис. 6. Зависимость вязкости суспензий с различной концентрацией твердой фазы от температуры

(1 – ЭГ (чистый); 2 – концентрация  $1 \text{ мг/см}^3$ ; 3 –  $4 \text{ мг/см}^3$ ; 4 –  $10 \text{ мг/см}^3$ )

Fig. 6. Dependence of the viscosity of suspensions with different concentrations of the solid phase on the temperature (1 – ethylene glycol (pure); 2 – concentration of  $1 \text{ мг/см}^3$ ; 3 –  $4 \text{ мг/см}^3$ ; 4 –  $10 \text{ мг/см}^3$ )

Влияние центрифугирования на структуру получаемых в осадке и фугате частиц оценивали методом рамановской спектроскопии. На рис. 5 приведены рамановские спектры для фугата и осадка суспензий в ЭГ с концентрацией дисперсной фазы  $6 \text{ мг/см}^3$  после обработки в течение 7 часов. Значения параметров  $I_{2D}/I_G$  и  $I_D/I_G$  приведены в таблице. Очевидно, что центрифугирование позволяет повысить выход МГСЧ в фугате, на что указывает увеличение параметра  $I_{2D}/I_G$ , причём наблюдаемые значения данного параметра соответствуют преобладанию двухслойных МГСЧ [29].

Вместе с тем, показатель  $I_D/I_G$ , связанный с уровнем дефектности материалов на основе графита, удалось измерить только на отдельных частицах. Значительное количество измерений высушенных суспензий не выявило наличия пика D, что указывает на общее снижение дефектности получаемых МГСЧ. В литературе [10, 12, 27] отсутствие пика D для частиц графена, полученных методом жидкофазной эксфолиации, ранее не наблю-

далось, и интенсивность пика D на спектрах суспензий МГСЧ, приведённых в работах [10, 12, 27], значительно выше, чем для спектров приведённых на рис. 5.

Вязкость ( $\mu$ ) является одним из наиболее практически важных структурно-механических свойств коллоидных систем с проводящими частицами, т.к. уровень вязкости при рабочих температурах определяет применимость их для изготовления, например, чернил для гибкой электроники или высокотеплопроводных охлаждающих жидкостей. Исследовались температурные зависимости вязкости для суспензий с низкой ( $1 \text{ мг/см}^3$ ), средней ( $4 \text{ мг/см}^3$ ) и высокой ( $10 \text{ мг/см}^3$ ) концентрациями. Из зависимостей на рис. 6 можно увидеть, что с увеличением концентрации графита незначительно растёт и вязкость суспензий, однако при температуре более  $50^\circ\text{C}$  значения становятся схожими, то есть разница в вязкостях суспензий при повышенной температуре исчезает.

В целом, вязкости суспензий слабо отличаются от чистого ЭГ и друг от друга. Реологические данные свидетельствуют о возможности применения препаратов на основе ЭГ в качестве проводящих чернил с этой точки зрения, т.к. они удовлетворяют общепринятым требованиям для низковязких чернил, предназначенных для струйной печати (динамическая вязкость  $1\text{-}20 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  до температур  $50\text{-}70^\circ\text{C}$  [30]).

### Заключение

В результате проведенной работы поставлены результаты применения воды и органических веществ в качестве дисперсионной среды для эксфолиации природного графита и установлено, что применение ЭГ, обладающего поверхностной энергией, близкой к поверхностной энергии графита, позволяет проводить процесс получения суспензий МГСЧ с большей эффективностью, чем в других средах. Энергоэффективность процесса ультразвуковой эксфолиации графита в

этиленгликоле очень высока – удельные энергозатраты на уменьшение размеров до субмикронных значительно ниже по сравнению с энергозатратами при высокоэнергетическом шаровом помоле. Электропроводность получаемых суспензий варьируется от 0.3 до 140 мкСм/см, причём зависимость электропроводности от концентрации графита в исходной суспензии носит сложный характер: с точки зрения достижения максимальных значений электропроводности, оптимальными являются концентрации низкие (до  $0.5 \text{ мг/см}^3$ ), что совпадает с известными литературными данными [5], и высокие (более  $10 \text{ мг/см}^3$ ) концентрации, что не было описано ранее, и, по видимому, потребует дополнительных исследований. С другой стороны, повышение электропроводности в процессе эксфолиации удовлетворительно объясняется ростом вероятности межчастичных контактов в процессе измельчения.

Центрифугирование при небольших угловых скоростях ( $4000 \text{ об/мин.}$ ) позволяет эффективно отделить крупные частицы и агломераты, а также приводит к повышению содержания и степени совершенства МГСЧ в прозрачных суспензиях, что показано методом рамановской спектроскопии.

В исследованном концентрационном интервале вязкость суспензий лишь незначительно отличается от вязкости чистого ЭГ в интервале температур  $20\text{-}90 \text{ C}$ , что делает их пригодными для изготовления проводящих чернил для гибкой электроники. Полученные суспензии МГСЧ в ЭГ обладают достаточно высокой электропроводностью (до  $130 \text{ мкСм/см}$ ), сравнимой с лучшими аналогами, известными из литературы [30].

Полученные результаты показывают перспективность исследований в области выбора экологически приемлемых дисперсионных сред для проведения процесса жидкофазной эксфолиации и эф-



фективных методов серийного производства высококачественных графеновых препаратов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет из-

### Список литературы/References

1. Xu Y., Cao H., Xue Y., Li B., Cai W. Liquid-phase exfoliation of graphene: an overview on exfoliation media, techniques, and challenges. *Nanomaterials*. 2018; 8(11): 942. <https://doi.org/10.3390/nano8110942>
2. Jayaramulu K., Horn M., Schneemann A., Saini H., Bakandritsos A., Ranc V., Fischer R.A. Covalent graphene-mof hybrids for high-performance asymmetric supercapacitors. *Advanced materials*. 2020; 33(4): 2004560. <https://doi.org/10.1002/adma.202004560>
3. Wang Z., Shaygan M., Otto M., Schall D., Neumaier D. Flexible Hall sensors based on graphene. *Nanoscale*. 2016; 8(14): 7683-7687. <https://doi.org/10.1039/C5NR08729E>
4. Peña-Bahamonde J., Nguyen H.N., Fanourakis S.K., Rodrigues D.F. Recent advances in graphene-based biosensor technology with applications in life sciences. *Journal of nanobiotechnology*. 2018; 16(75): 17. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0400-z>
5. Franco M., Correia V., Marques P., Sousa F., Silva R., Figueiredo B.R., Bernardes A., Silva A.P., Lanceros-Mendez S., Costa P. Environmentally friendly graphene-based conductive inks for multitouch capacitive sensing surfaces. *Advanced materials interfaces*. 2011; 8(18): 2100578. <https://doi.org/10.1002/admi.202100578>
6. Htwe Y.Z.N., Mariatti M. Printed graphene and hybrid conductive inks for flexible, stretchable, and wearable electronics: Progress, opportunities, and challenges. *Journal of science: advanced materials and devices*. 2022; 7(2): 100435. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100435>
7. Shahil K.M.F., Balandin A.A. Graphene-multilayer graphene nanocomposites

вестных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

as highly efficient thermal interface materials. *Nano letters*. 2012; 12(2): 861-867. <https://doi.org/10.1021/nl203906r>

8. Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. A roadmap for graphene. *Nature*. 2012; 490(7419): 192-200. <https://doi.org/10.1038/nature11458>

9. Yi M., Shen Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of material chemistry A*. 2015; 3(22): 11700-11715. <https://doi.org/10.1039/C5TA00252D>

10. Samoilov V.M., Nikolaeva A.V., Danilov E.A., Erpuleva G.A., Trofimova N.N., Abramchuk S.S., Ponkratov K.V. Preparation of aqueous graphene suspensions by ultrasonication in the presence of a fluorine-containing surfactant. *Inorganic materials*. 2015; 51(2): 98-105. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.051>

11. 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; 49(5): 1653-1662. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.12.049>

12. Buzaglo M., Shtein M., Kober S., Lovrinčić R., Vilan A., Regev O. Critical parameters in exfoliating graphite into graphene. *Physical chemistry chemical physics*. 2013; 15(12): 4428-4435. <https://doi.org/10.1039/C3CP43205J>

13. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F. M., Sun Z., De S., Coleman J. N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*. 2008; 3(9): 563-568. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215>



14. Sun X., Sun H., Li H., Peng H. Developing polymer composite materials: carbon nanotubes or graphene. *Advanced materials*. 2013; 25:5153-5176. <https://doi.org/10.1002/adma.201301926>
15. Haar S., El Gemayel M., Shin Y., Melinte G., Squillaci M.A., Ersen O., Casiraghi C., Ciesielski A., Paolo Samori P. Enhancing the liquid-phase exfoliation of graphene in organic solvents upon addition of n-octylbenzene. *Scientific reports*. 2015; 5(1): 1-9. <https://doi.org/10.1038/srep16684>
16. Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "surface tension". Encyclopaedia Britannica, 1 Jun. 2020, <https://www.britannica.com/science/surface-tension>. Accessed 29 April 2022
17. Azizian S., Hemmati M. Surface tension of binary mixtures of ethanol+ethylene glycol from 20 to 50 C. *Journal of chemical & engineering data*. 2003; 48(3): pp. 662-663. <https://doi.org/10.1021/je025639s>
18. Li L., Zhang J., Li Q., Guo B., Zhao T., Sha, F. Density, viscosity, surface tension, and spectroscopic properties for binary system of 1, 2-ethanediamine+ diethylene glycol. *Thermochimica acta*. 2014; 590: 91-99. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.034>
19. Nikolaeva A.V., Samoilov V.M., Danilov E.A., Mayakova D.V., Trofimova N.N., Abramchuk S.S. Effektivnost' primeneniya poverkhnostno-aktivnykh veshchestv i organicheskikh dobavok pri poluchenii vodnykh suspenzii grafena iz prirodnogo grafita pod vozdeistviem ul'trazvuka. *Perspektivnye materialy*. 2015; 51(2): 44-56.
20. Ershov Y.A., Akopyan V.B., Shchukin S.I. Ultrasound in medicine, veterinary medicine and biology : a textbook for universities. 3rd ed. M.: Urait. 2020. 224 p.
21. Samoilov V.M., Streletskii A.N. Vliyanie sverkh-tonkogo izmel'cheniya na kristallicheskiy strukturu i grafitiruemost' uglevodnykh napolnitelei. *Khimiya tverdogo topliva*. 2004; 2: 53-59. (In Russ.)
22. Voyutsky S.S. Course of colloidal chemistry. M. Chemistry. 1964. 574 c.
23. Kazemi F., Mohammadpour Z., Naghib S.M., Zare Y., Rhee K.E. Percolation onset and electrical conductivity for a multiphase system containing carbon nanotubes and nanoclay. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021; 15: 1777-1788. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.131>
24. Kyrylyuk A.V., van der Schoot P. Continuum percolation of carbon nanotubes in polymeric and colloidal media. *Proceedings of the national academy of sciences*. 2008; 105: 24: pp. 8221-8226. <https://doi.org/10.1073/pnas.0806423105>
25. McLachlan D. S. Equations for the conductivity of macroscopic mixtures. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1986; 19(9); pp. 1339. DOI:10.1088/0022-3719/19/9/007
26. Samoilov V.M., Danilov E.A., Nikolaeva A.V., Ponomareva D.V. Electrical conductivity of a carbon reinforced alumina resistive composite material based on synthetic graphite and graphene. *Inorganic Materials*. 2018; 54(6): 601-609. <https://doi.org/10.1134/S0020168518060110>
27. Green A. A., Hersam M. C. Emerging methods for producing monodisperse graphene dispersions. *The journal of physical chemistry letters*. 2010; 1(2): 544-549. <https://doi.org/10.1021/jz900235f>
28. Danilov E.A., Samoilov V.M., Dmitrieva V.S., Nikolaeva A.V., Ponomareva D.V. Manufacturing transparent conducting films based on directly exfoliated graphene particles via Langmuir-blodgett technique. *Inorganic materials: applied research*. 2018; 9(5); 794-802. <https://doi.org/10.1134/S2075113318050064>
29. Lee T.R. Quantitative correlation between interlayer distance and shear rate in liquid-based exfoliation of graphene layers. *Carbon*. 2018; 129: 661-666.
30. Fernandes I.J., Aroche A.F., Schuck A. Lamberty P., Peter C.L., Hasenkamp W., Rocha T.L.A.C. Silver nanoparticle conductive inks: Synthesis, characterization, and fabrication of inkjet-printed flexible electrodes. *Scientific reports*. 2020; 10(1): 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65698-3>



### **Информация об авторах / Information about the authors**

**Е.А. Данилов** – начальник лаборатории синтеза и исследования новых материалов, АО «НИИГрафит», Москва, Россия

**В.М. Самойлов** – д.т.н., главный научный сотрудник, АО «НИИГрафит», Москва, Россия

**Т.С. Калякин** – стажер-исследователь, АО «НИИГрафит»; бакалавр кафедры химической технологии углеродных материалов и природных энергоносителей, Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**А.Б. Шахназарова** – младший научный сотрудник, АО «НИИГрафит», Москва, Россия

**А.В. Находнова** – к.т.н., старший научный сотрудник, АО «НИИГрафит», Москва, Россия

**E.A. Danilov** – Head of Laboratory, JSC “NII-grafit”, Moscow, Russian Federation, E-mail: [danilovegor1@gmail.com](mailto:danilovegor1@gmail.com)

**V.M. Samoilov** – Doctor of Technical Sciences, Chief Research Fellow, JSC “NII-grafit”, Moscow, Russian Federation, E-mail: [vsamoylov@nii-grafit.org](mailto:vsamoylov@nii-grafit.org)

**T.S. Kalyakin** – Trainee Researcher, JSC “NII-grafit”; bachelor, department of chemical technology of carbon materials and natural energy carriers, Dmitry Mendeleev University, Moscow, Russian Federation, E-mail: [t.s.kalyakin@gmail.com](mailto:t.s.kalyakin@gmail.com)

**A.B. Shakhnazarova** – junior researcher, JSC “NII-grafit”, Moscow, Russian Federation, E-mail: [shakhnazarova.alexandra@gmail.com](mailto:shakhnazarova.alexandra@gmail.com)

**A.V. Nakhodnova** – Candidate of Technical Science, Senior Research Fellow, JSC “NII-grafit”, Moscow, Russian Federation, E-mail: [AVNakhodnova@rosatom.com](mailto:AVNakhodnova@rosatom.com)

*Статья поступила в редакцию 20.05.2022; одобрена после рецензирования 26.09.2022; принята к публикации 29.09.2022.*

*The article was submitted 20.05.2022; approved after reviewing 26.09.2022; accepted for publication 29.09.2022.*