

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.2+546.7+546.05

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА НА ГРАФЕНЕ

© 2020 г. Е. Ю. Буслаева^а, С. В. Краевский^{б, с}, Ю. А. Грошкова^{а, *}, С. В. Ткачев^д, С. П. Губин^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бФедеральное медико-биологическое агентство России, Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины, Малая Пироговская ул., 1, стр. 3, Москва, 119435 Россия

^сИнститут теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Алиханова Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123098 Россия

^дООО “Акколаб”, ул. Гиляровского, 65, стр. 1, Москва, 129110 Россия

*e-mail: alymova.yulya@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2019 г.

После доработки 19.08.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Разработаны два метода синтеза композитов наночастиц Вi на графене Вi/Гр: трехстадийный (I) и двухстадийный (II) в сверхкритическом изопропанолe (СКИ) через оксид висмута на оксиде графена Вi₂О₃/ГО. Отличительная особенность настоящей работы заключается в том, что СКИ является восстановителем и средой для проведения реакции и восстанавливает и ГО, и наночастицы Вi₂О₃. Полученные нанокompозиты исследованы с помощью рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, а также Раман-спектроскопии. Методом I получены нанокompозиты Вi/Гр со средним размером наночастиц висмута ~4 нм, методом II – нанокompозиты Вi/Гр со средним размером наночастиц висмута 40–80 нм.

Ключевые слова: нанокompозиты, оксид графена, наночастицы

DOI: 10.31857/S0044457X20010043

ВВЕДЕНИЕ

Графен, обладающий уникальными физическими и электрофизическими свойствами, с химической точки зрения является сопряженной π-системой, состоящей из большого числа конденсированных ароматических колец. Взаимное влияние в композитах графена и металлсодержащих наночастиц может привести к созданию новых материалов, обладающих уникальными свойствами. Известно, что лиганды определяют не только стабильность и растворимость наночастиц, но и их основные характеристики. Это связано с тем, что большинство физических эффектов возникает на поверхности частиц, где влияние лигандов проявляется наиболее отчетливо. Имобилизация наночастиц с заданными параметрами на поверхности чешуек Гр, выступающих по отношению к ним в качестве специфических лигандов, – новая и быстро развивающаяся область неорганической химии [1, 2].

Висмут как полуметалл с узкой запрещенной зоной привлекает внимание исследователей вследствие наличия у него уникальных электронных свойств, таких как фермионы Дирака [3], и значительных эффектов квантового ограничения [4, 5]. Низкоразмерные наноструктуры на основе

висмута рассматриваются в качестве возможных материалов поглощения ИК-излучения вследствие квантово-размерных эффектов [6]. В этой связи получение композитов, сочетающих свойства двух нанообъектов – Гр и наночастиц (НЧ) Вi, очень актуально. Опубликовано несколько работ [7–9], посвященных получению висмутсодержащих соединений на графене и их возможному применению, как правило, в качестве фотокатализаторов в различных процессах. В работе [10] подробно изучены электронные свойства композитов графен/никель (111), интеркалированных висмутом в различных концентрациях. Гигантское оптическое поглощение гетероструктур композитов “смятого” однослойного графена на наностержнях висмута исследовано в работе [11]. Композит, состоящий из НЧ оксида висмута, который декорирует слои графена, применялся для разложения красителя метиленового голубого при обычном освещении. Изучено также его антибактериальное действие [12]. Особый интерес представляет работа [13], в которой синтезирован нанокompозит Вi/Гр, но оба компонента композита получены отдельно: оксид графена был восстановлен гидразином в среде этиленгликоля, который являлся средой и восстановителем одновременно, а висмут был получен электрохимически.

Таким образом, результаты перечисленных работ побудили нас использовать разработанную нами ранее универсальную технологию восстановления сверхкритическим изопропанолом (СКИ) для получения композита Гр/Ви через стадию восстановления предварительно полученного и полностью охарактеризованного композита $\text{Vi}_2\text{O}_3/\text{ГО}$. Ранее нами было показано, что как Vi_2O_3 [14], так и ГО [15] по отдельности эффективно восстанавливаются СКИ. В данной работе была показана возможность одновременного восстановления ГО до Гр и НЧ оксида висмута до НЧ висмута с сохранением последних на поверхности чешуек Гр.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали природный китайский графит (Qingdao Guyu Graphite Co., Ltd) с размером частиц 150 мкм (99.9% чистоты) и изопропанол марки “ос. ч.”. Остальные химические реагенты были аналитической чистоты и использовались без дополнительной очистки.

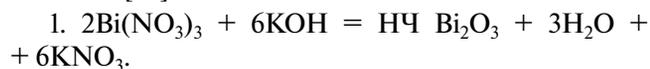
Получение оксида графена

Оксид графита получали по модифицированному методу Хаммерса [16] из природного графита. Для получения дисперсии ГО навеску оксида графита диспергировали в растворителе при помощи ультразвуковой обработки (параметры: частота – 20.4 кГц, удельная мощность – 0.1–1 Вт/см³) в течение 1 ч.

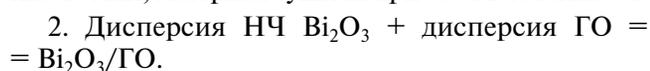
Концентрация ГО в полученной дисперсии составляла 1 мг/мл. Метод получения графена, состоящий в восстановлении оксида графена в СКИ, был разработан нами ранее [15].

Были разработаны два метода синтеза НЧ Ви на Гр.

I. Трехстадийный синтез. Получение НЧ оксида висмута Vi_2O_3 проводили в соответствии с методикой [17]:



Нитрат висмута (3.47 г) растворяли в изопропанол (20 мл) и перемешивали при комнатной температуре в течение 5–7 мин, пока смесь не приобретала светло-желтый оттенок. К полученному раствору прибавляли гидроксид калия КОН (1.46 г), растворенный в 10 мл изопропанола. Образовавшийся осадок промывали водой и изопропанолом, центрифугировали при 3500 об./мин в течение 10 мин, материал сушили при 60°C в течение 6 ч.

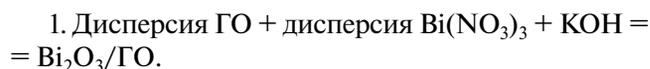


Полученный нанокристаллический Vi_2O_3 (0.01 г) диспергировали в изопропанол (3 мл) и переме-

шивали 10 мин. Аналогичным образом диспергировали оксид графена (0.1 г) в изопропанол (2.8 мл). После перемешивания ГО в течение 10 мин смешали дисперсии и разделили на две части. Первую часть высушили до постоянного веса, вторую перелили в кварцевый контейнер и поместили в автоклав для восстановления в СКИ.



II. Двухстадийный синтез:



Для получения дисперсии оксида графена смешивали изопропанол (50 мл) и оксид графена (0.05 г) и диспергировали 20 мин при помощи ультразвуковой обработки. К полученной дисперсии оксида графена добавляли при комнатной температуре растворенный заранее в изопропанол нитрат висмута (0.0388 г). Перемешивали полученную дисперсию до полного смешения компонентов в течение 20 мин. После этого к полученной смеси добавляли раствор гидроксида калия (0.015 г в 20 мл изопропанола). Видимых изменений цвета не происходило. Перемешивали еще в течение 3 ч. После этого полученный осадок серо-черного цвета отфильтровывали, промывали несколько раз изопропиловым спиртом, центрифугировали при 6000 об./мин в течение 10 мин и высушивали при температуре 60°C в течение 3 ч.



Для синтеза НЧ Ви/Гр методами I и II использовали автоклавы малого объема из сплавов никеля ЭП-943. В автоклав помещали кварцевую пробирку, содержащую дисперсию Vi_2O_3 в ГО. При восстановлении оксидов графена и висмута переход в сверхкритическое состояние осуществлялся с помощью повышения температуры реактора и одновременно внутреннего давления флюида. Стандартные эксперименты проводили при температуре и давлении, которые значительно (на 50–70°C и более) превышали критические параметры изопропанола, чтобы выйти из области неустойчивости, которая обычно появляется в области границы фазового перехода [18].

После охлаждения и вскрытия автоклавов твердую фазу отфильтровывали от жидкой, высушивали на воздухе и исследовали методом РФА, наночастицы дополнительно изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Фазовый состав образцов полученных наноконкомпозитов определяли методом рентгенофазового анализа на спектрометре Bruker D8 Advance, работающем в режиме отражения (CuK_α -излучение, 35 кВ, 30 мА, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) с шагом сканирования 4 град/мин.

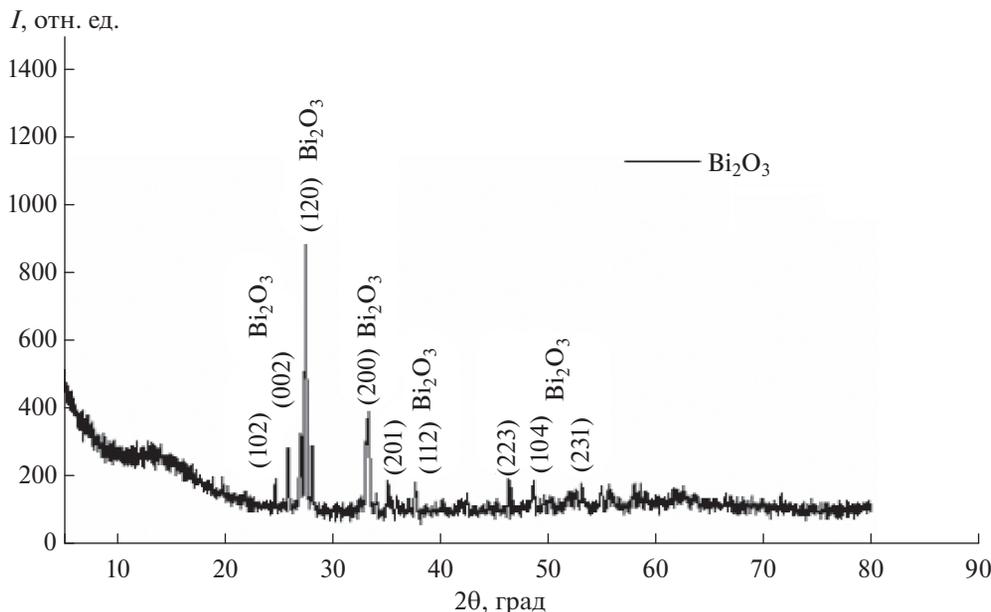


Рис. 1. Рентгенограмма НЧ Bi_2O_3 .

Размеры и форму наночастиц определяли методом ПЭМ на установке JEOL JEM 1011 при ускоряющем напряжении 80–100 кВ. Перед съемкой дисперсию образца наносили на покрытую полимерной пленкой медную сетку диаметром ~3.5 мм и сушили 10–15 мин до полного испарения растворителя.

Измерения методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводили на воздухе с помощью микроскопа Nanoscope III (Digital Instruments), оснащенного 150 мкм-сканером в таппинг-режимах. В работе использовали коммерческие бесконтактные кремниевые кантилеверы с жесткостью 11.5 Н/м и резонансной частотой 250–280 кГц. Жесткость использованных кантилеверов составляла 20–80 Н/м. Частота сканирования 1–3 Гц. Все АСМ-изображения записывали одновременно по двум каналам: высоте и амплитуде. Обработку изображения проводили с помощью программы ФемтоСкан [19].

Для Раман-картирования образцов использовали конфокальный Раман-спектрометр, интегрированный в атомно-силовой микроскоп Ntegra Spectra фирмы NT-MDT. Возбуждение спектров проводили лазером с длиной волны 532 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Трехстадийный синтез. Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированные НЧ оксида висмута соответствуют фазе Bi_2O_3 (PDF #761730 номер карточки из базы данных для Bi_2O_3) (рис. 1).

На рис. 2 представлена атомно-силовая микроскопия чешуек оксида графена, синтезирован-

ных в работе, латеральный размер которых составляет около нескольких микрометров.

По данным РФА, успешно восстановлены и оксид висмута, и оксид графена (с результатами из базы данных #851331) (рис. 3). НЧ висмута закрепились на чешуйках графена, пик которого соответствует в базе данных пику Гр 26°.

Согласно ПЭМ, наночастицы имеют сферическую форму и узкое распределение по размерам

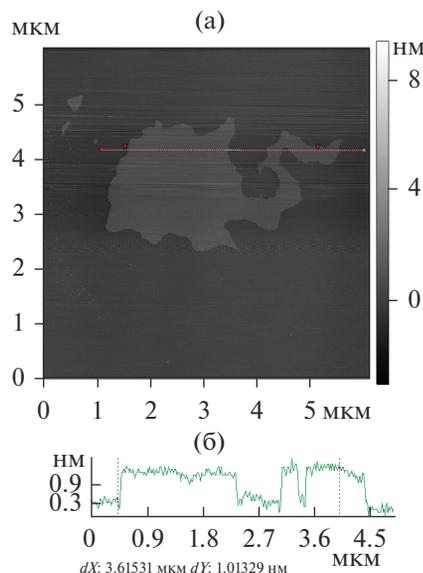


Рис. 2. АСМ-изображение чешуйки оксида графена (а) и продольный срез вдоль красной пунктирной линии (б).

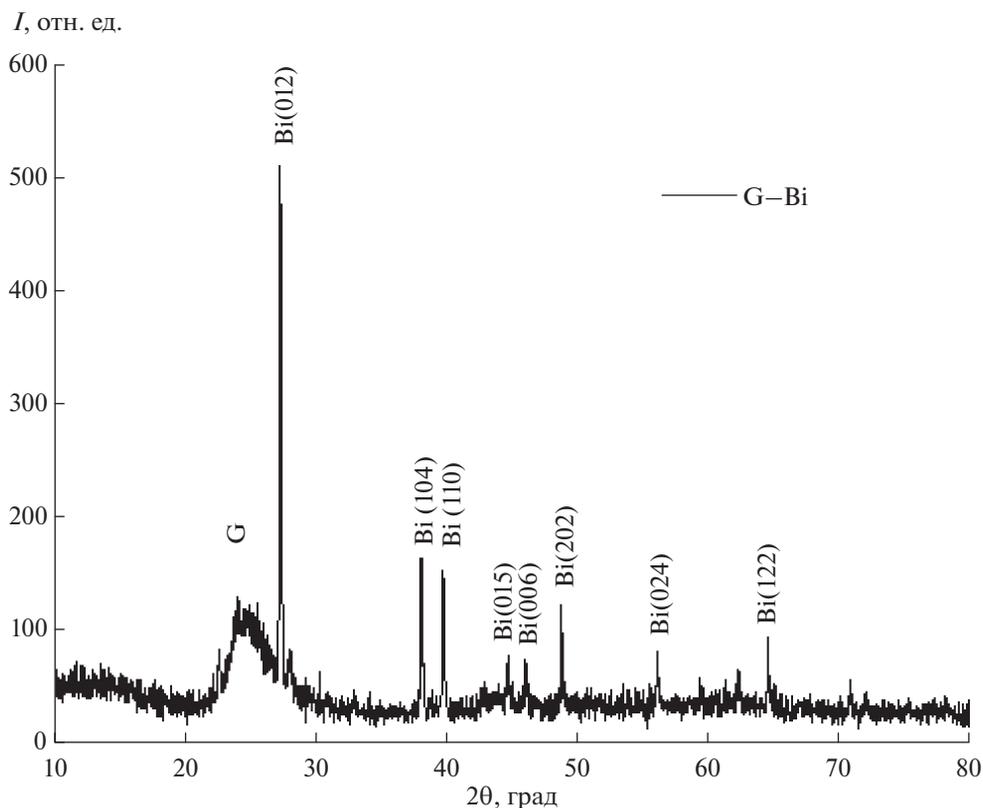


Рис. 3. Рентгенограмма нанокompозита Ви/Гр.

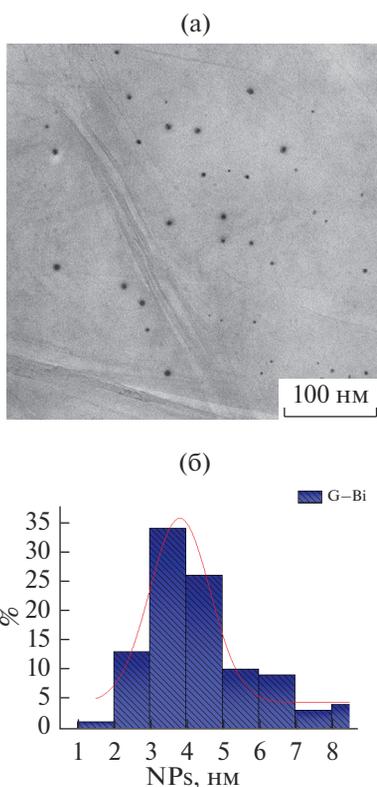


Рис. 4. Микрофотография ПЭМ НЧ Ви/Гр (а) и гистограмма распределения по размерам (б).

(рис. 4а). Из гистограммы распределения по размерам (рис. 4б) видно, что средний размер полученных НЧ Ви составляет 3–5 нм.

На рис. 5 приведены АСМ-изображения металлических наночастиц висмута на графене, полученные в таппинг-режиме. Толщина чешуек Гр составляет 0.6–0.8 нм, что соответствует однослойному графену с остаточным слоем растворителя на его поверхности [20]. Высота наночастиц висмута, связанных с графеном, 1–5 нм, что хорошо согласуется с размерами полученных по гистограмме распределения по размерам (рис. 4б).

Анализ Раман-спектроскопии показал, что характерные для графеноподобных материалов пики присутствуют и имеют практически одинаковые соотношения интенсивностей (D-, G- и 2D-пики), что говорит об однородности графенового покрытия, которое после восстановления сохранило высокую степень дефектности (высокая интенсивность D-пики).

Раман-спектры НЧ висмута на графене приведены на рис. 6. Похожие пики для наночастиц висмута можно найти в работе [21]. При этом видно, что отсутствуют пики, характерные для частиц оксида висмута [22].

Таким образом, разработан метод получения НЧ Ви/Гр, получены НЧ Ви на графене, средний

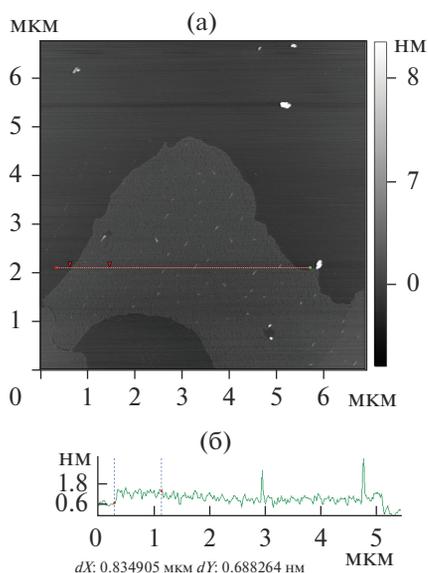


Рис. 5. АСМ-изображение НЧ висмута на поверхности Гр (а) и продольный срез вдоль красной пунктирной линии (б).

размер которых составляет ~ 4 нм, определен размер чешуек графена (~ 1 микрон).

II. Двухстадийный синтез. РФА показал, что наночастицы оксида висмута успешно закрепились на оксиде графена (в соответствии с результатами из базы данных PDF #851331) (рис. 7), также присутствует фаза оксида графена, пик которого соответствует в базе данных пику ГО, равному 13° .

По данным ПЭМ, наночастицы имеют форму, близкую к сферической (рис. 8а), и широкое распределение по размерам (рис. 8б). Из гистограммы распределения по размерам видно, что средний размер полученных наночастиц составляет 40 нм.

Согласно РФА, успешно восстановлены наночастицы оксида висмута на оксиде графена, т.е. и подложка, и сам оксид. Анализ рентгенограммы показал наличие двух фаз: наночастицы висмута с кубической и гранецентрированной структурой (результаты из базы данных PDF #851331) (рис. 9) и фазы графена, пик которого соответствует 26° .

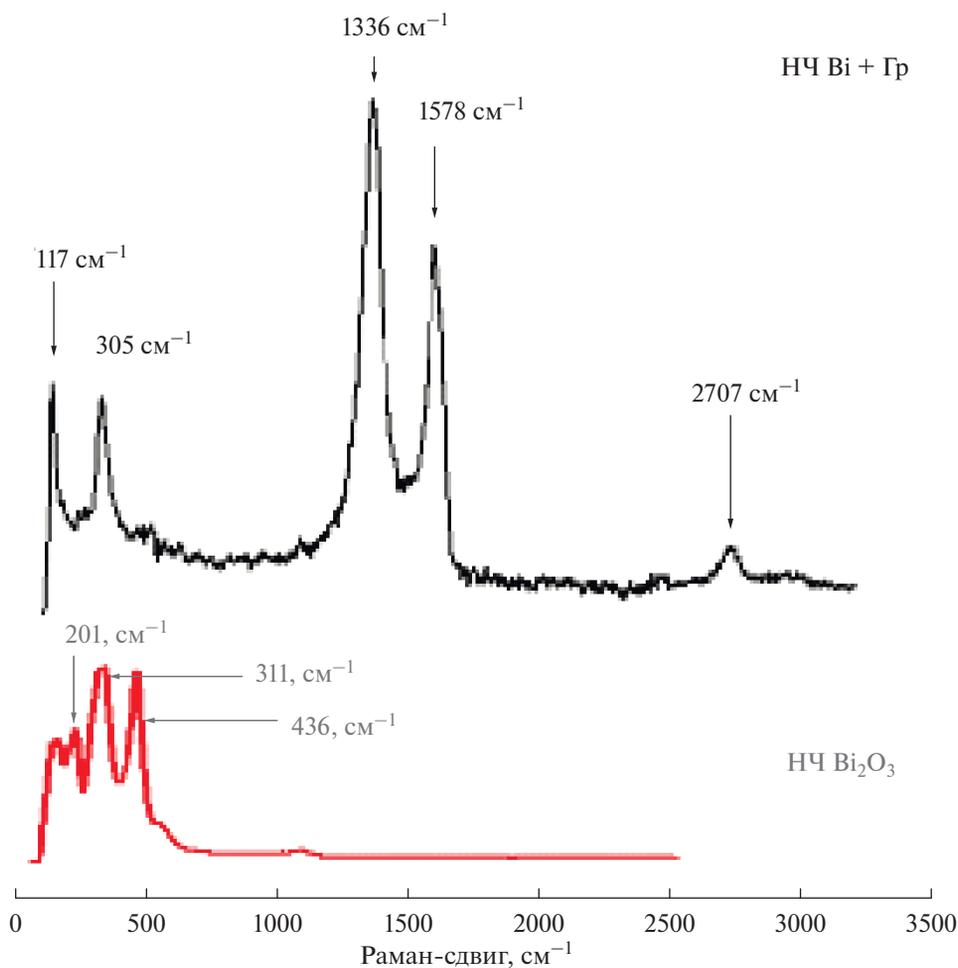


Рис. 6. Сравнение пиков НЧ оксида висмута и НЧ висмута на графене.

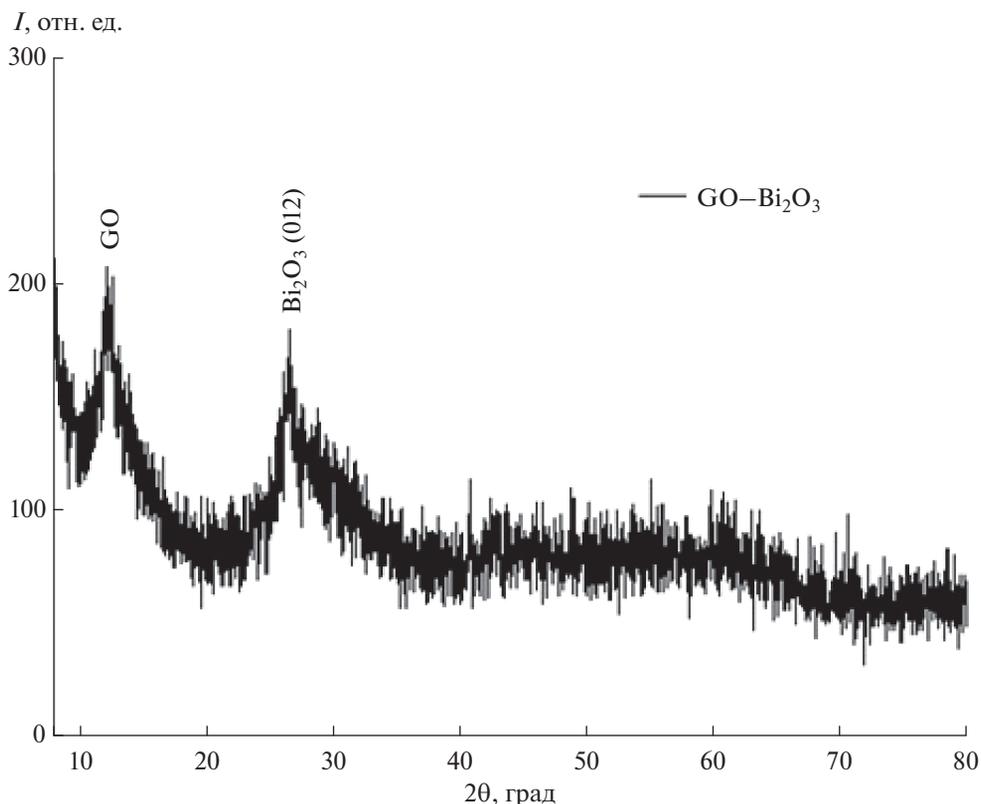


Рис. 7. Рентгенограмма нанокompозита $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$.

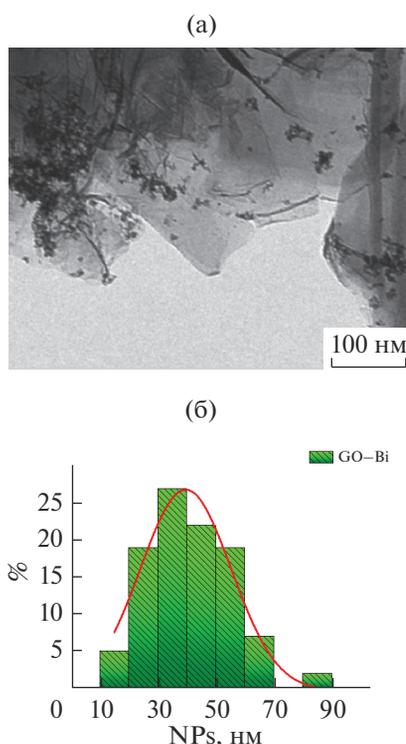


Рис. 8. Микрофотография ПЭМ НЧ $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ (а) и гистограмма распределения по размерам (б).

На рис. 10 представлено изображение ПЭМ НЧ Bi/Gr , средний размер полученных наночастиц из гистограммы распределения по размерам составляет 40–80 нм.

Таким образом, двухстадийный метод получения показал широкое распределение по размерам НЧ Bi на поверхности графена, которое составляет 40–80 нм.

Следует отметить, что связь оксида графена и оксида висмута может осуществляться за счет электронной пары эпоксидной группы, которая координирует по вакансиям кислорода на поверхности Bi_2O_3 . Вторая возможность – образование водородных связей OH -групп с кислородом на поверхности НЧ Bi_2O_3 : $\text{Bi}-\text{O}-\text{H}-\text{O}-\text{GO}$. Оба типа взаимодействия исчезают при восстановлении GO , т.е. исчезают объекты связывания со стороны GO . Но параллельно с этим исчезают и поверхностные кислородные оболочки НЧ Bi_2O_3 . Можно было ожидать, что при таких резких изменениях структуры составных частей композит распадается на различные составляющие – чешуйки Gr и НЧ Bi , но этого не происходит. НЧ Bi сохранили Gr . Можно было ожидать, что НЧ Bi будут иметь на поверхности Gr определенную свободу перемещения, что приведет к слиянию и укрупнению частиц. В принципе, при потере кис-

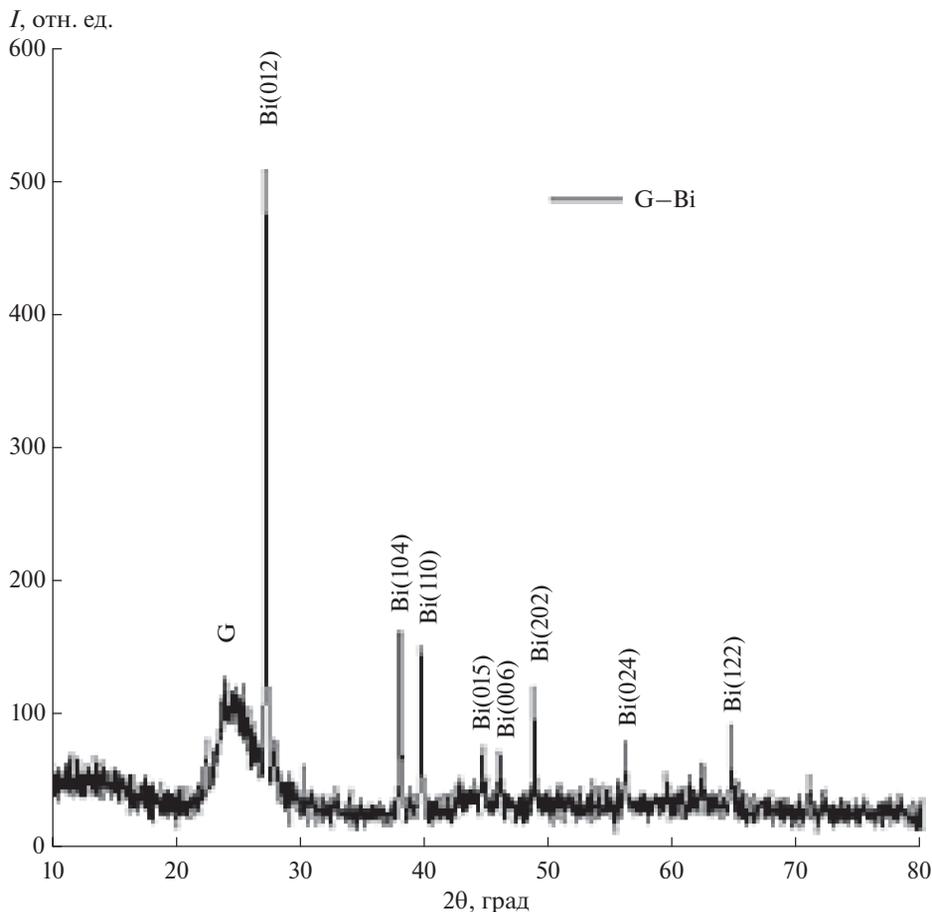


Рис. 9. Дифрактограмма НЧ Вi на чешуйках графена.

лорода частица должна уменьшаться в размере (метод I). В данном случае (метод II) происходит укрупнение частиц. Единственный тип связи — это образование π -комплексов поверх атомов Вi с ароматическими группами Гр. Но такое взаимодействие, если оно есть, должно носить явно выраженный “вырожденный” характер, поскольку вокруг каждого взаимодействующего с Вi ароматического кольца имеются сотни таких же, в том же энергетическом состоянии. Это способствует взаимному перемещению частиц по поверхности Гр и их слиянию в более крупные частицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан легкий, удобный метод получения наночастиц оксида висмута на оксиде графена и два метода синтеза висмута на графене с использованием нетоксичного растворителя изопропанола. Впервые получены наноконпозиты $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{GO}$ и Вi/Гр. Синтезированные наноконпозиты охарактеризованы физико-химическими методами: РФА, ПЭМ, АСМ. Данные Раман-спектроскопии подтвердили восстановление ГО до Гр и отсутствие пиков, характерных для оксида висмута. Предпо-

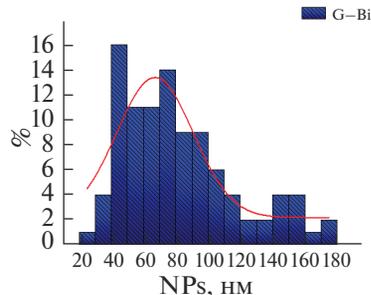
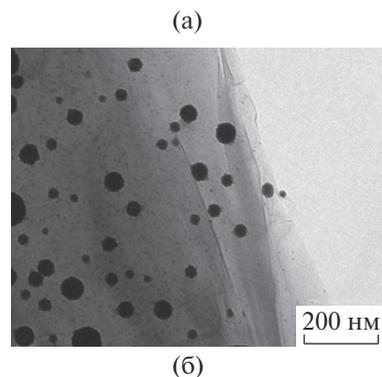


Рис. 10. Микрофотография ПЭМ НЧ Вi/Гр (а) и гистограмма распределения по размерам (б).

читательным является метод синтеза I (трехстадийный). Средний размер НЧ Вi (метод I) составляет ~4 нм, латеральный размер чешуек графена ~1 микрон, толщина чешуек Гр составляет 0.6–0.8 нм, что соответствует однослойному графену. Методом II синтезированы наноконпози́ты Вi/Гр, средний размер НЧ висмута составляет 40–80 нм.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ioni Yu.V., Voronov V.A., Naumkin A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 6. P. 783.
2. Solovyova A.Yu., Ioni Yu.V., Buslaeva E.Yu. et al. // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 8. P. 923.
3. Li L., Checkelsky J.G., Horye Y.S. et al. // Science. 2008. V. 321. P. 547.
4. Chen H.H., Sua S.H., Chang S.L. et al. // Carbon. 2015. V. 93. P. 180.
5. Kim J., Kim D., Chang T. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 123107.
6. Black M.R., Lin Y.M., Cronin S.B. et al. // Phys. Rev. 2002. V. 65. P. 195417.
7. Hau NgY., Iwase A., Kudo A., Amal R. // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. P. 2607.
8. Ai Z., Ho W., Lee S. // J. Phys. Chem. 2011. V. 115. P. 25330.
9. Dang W., Peng H., Li H. et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 2870.
10. Zhizhin E.V., Yarikhlov A., Ribkin A.G. et al. // Carbon. 2015. V. 93. P. 984.
11. Jin L., Xiao Y., Zhang D. et al. // Carbon. 2018. V. 127. P. 596.
12. Suresh M., Sivasamy A. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 3745.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.049>
13. Wang J., Zhang H., Hunt R.C. et al. // 2017. V. 10. P. 363.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201601553>
14. Buslayeva E.Yu., Kargin Yu.F., Kravchuk K.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. V. 46. № 3. P. 380.
15. Tkachev S.V., Buslaeva E.Yu., Naumkin A.V. et al. // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 8. P. 909.
16. Hammers W.S., Offman R.E. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 80. P. 1339.
17. Prekajski M., Kremenović A., Babić B. et al. // Mater. Lett. 2010. V. 64. P. 2247.
18. Buslayeva E.Yu., Kravchuk K.G., Kargin Yu.F. et al. // Inorg. Mater. 2002. V. 38. № 6. P. 706.
19. Filonov A.S., Gavrilko D.Yu., Yaminsky I.V. // SPMImage Processing Software Manual. Advanced Technologies Center. 2001.
20. Obratsova E.A., Osadchy A.V., Obratsova E.D. et al. // Phys. Status. Solidi. 2008. V. 245. № 10. P. 2055.
21. Kumar B., Kaur G., Verma R.K. et al. // RSC Advances. 2016. V. 6. № 32. P. 26984.
22. Ho C.H., Chan C.H., Huang Y.S. et al. // Opt. Express. 2013. V. 21. P. 11965.