

PACS numbers: 68.37.Ef, 78.20.Ci, 78.30.Na, 78.66.Qn, 78.67.Wj, 81.05.ue, 81.40.Tv

## **Окрашивание наноллистов оксида графена и цветные полимерные композиции на их основе**

Ю. М. Шульга, С. А. Баскаков, А. Д. Золотаренко, Е. Н. Кабачков,  
В. Е. Мурадян, Д. Н. Войлов, В. А. Смирнов, В. М. Мартыненко,  
Д. В. Щур\*, А. П. Помыткин\*

*Институт проблем химической физики РАН,  
просп. Акад. Семёнова, 1,*

*142432 Черногловка, Московская область, Россия*

*\*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03142 Киев, Украина*

Водные суспензии наноллистов оксида графена (НЛОГ), полученные эксфолиацией оксида графита, были обработаны растворами красителей. Установлено, что добавление таких красителей как нейтральный красный, бриллиантовый зелёный и родамин приводит к разрушению водной суспензии НЛОГ и выпадению оксида графена в осадок. Отмытые от излишка красителя осадки образовали при повторном диспергировании устойчивые суспензии окрашенных НЛОГ в воде или диметилформамиде. Окрашивание наноллистов оксида графена сопровождается смещением основных полос поглощения красителя в сторону больших длин волн. Установлено также, что устойчивость красителя к ультрафиолетовому облучению при нанесении его на НЛОГ существенно увеличивается.

Водні суспензії нанолістів оксиду графену (НЛОГ), одержані ексфоліацією оксиду графіту, були оброблені розчинами барвників. Встановлено, що додавання таких барвників як нейтральний червоний, діамантовий зелений і родамін Ж призводить до руйнування водної суспензії НЛОГ і випадіння оксиду графену в осад. Відмиті від надлишку барвника осадки утворили при повторному диспергуванні стійкі суспензії забарвлених НЛОГ у воді або диметилформаміді. Фарбування нанолістів оксиду графену супроводжується зміщенням основних смуг поглинання барвника в бік більших хвильових довжин. Встановлено також, що стійкість барвника до ультрафіолетового опромінення при нанесенні його на НЛОГ істотно збільшується.

The aqueous suspensions of graphene-oxide nanosheets (GONS) fabricated by the exfoliation of the graphite oxide have treated with dye solution. As

found, the addition of such dyes as neutral red, brilliant green, and rhodamine leads to failure of an aqueous GONS suspension and precipitation of graphene oxide. Deposits separated from excess dye form the stable suspension of coloured GONS in water or dimethylformamide, during the second dispersion. Colouring of GONS is accompanied by a shift of the main absorption bands of dye toward longer wavelengths. As revealed, the dye stability to the ultraviolet irradiation, when applying dye to the GONS, increases significantly.

**Ключевые слова:** оксид графита, эксфолиация, наноллисты оксида графена, красители, пигменты на основе частиц НЛОГ, полимерные композиции.

*(Получено 25 января 2012 г.; после доработки — 1 марта 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Оксид графита (ОГ) известен с 19-го века [1]. Новый всплеск внимания к ОГ обусловлен не только известными его приложениями в качестве перспективного материала для электродов источников тока, мембран и добавок к полимерам [2–7], но прежде всего, с перспективой, которую связывают с открытием уникальных свойств графена [8–10]. Оксид графита, в отличие от многих углеродных материалов, является гидрофильным материалом и способен образовывать коллоидные растворы в воде, спиртах и других полярных растворителях, где он расщепляется на тонкие (вплоть до одного углеродного слоя) листы [11–13]. «Растворимость» ОГ обусловлена большим содержанием кислородсодержащих групп, ковалентно присоединенных к графеновому слою. Наличие функциональных групп существенным образом ухудшает механические и проводящие свойства листов ОГ по сравнению с таковыми графена. Однако обработка гидразином восстанавливает  $\pi$ -систему НЛОГ [14–16], приближая, таким образом, их свойства к свойствам графена.

Введение наноллистов ОГ в прозрачные полимеры даже в небольших количествах (менее 1 масс.%) окрашивает их в светлорыжий цвет. Введение в полимеры частично восстановленных листов ОГ приводит к более темной окраске, но также оставляет полимеры прозрачными. Плоская структура НЛОГ позволяет думать о возможности их окрашивания красителями, которые также имеют плоскую геометрию.

В настоящем сообщении представлены результаты наших попыток окрасить НЛОГ известными красителями. Были также приготовлены пленки полиметилметакрилата (ПММК), модифицированные как исходными, так и предварительно окрашенными НЛОГ. Полученные образцы были проанализированы спектральными методами.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Материал

Оксид графита готовили модифицированным методом Хаммерса [17]. Детали синтеза описаны в работе [18].

### 2.2. Приготовление водных суспензий ОГ и их окрашивание

Типичная процедура подготовки суспензий заключалась в смешивании ОГ (100 мг) с водой (100 мл) в стеклянной колбе и последующем ультразвуковом облучении в течение 30 минут при мощности источника ультразвука 150 Вт. Для удаления крупных частиц полученную суспензию затем центрифугировали в течение 20 минут при 2700g. Масса осадка не превышала нескольких мг. Суспензия после центрифугирования имела на просвет однородный коричневый цвет и достаточно долго хранилась без расслаивания.

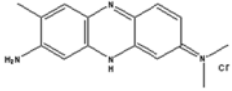
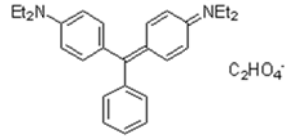
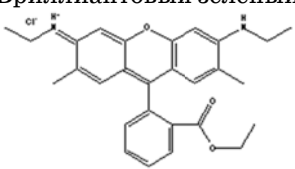
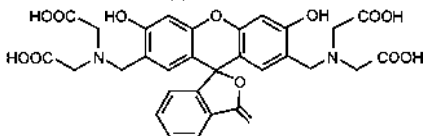
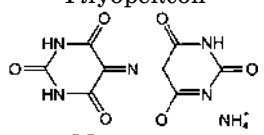
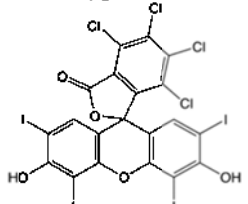
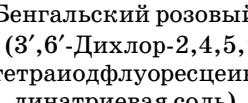
Взаимодействие водных суспензий ОГ с водорастворимыми красителями выполняли при комнатной температуре. Испытанные в настоящей работе красители и их химические формулы представлены в табл. По результатам взаимодействия с суспензией ОГ красители условно можно разбить на 2 группы. В первую группу помещены красители, добавление которых к суспензии ОГ приводило к помутнению раствора и выпадению осадка. Красители второй группы окрашивали смесевой раствор, но не приводили к выпадению осадка. В первую группу попали красители, содержащие различные аминокгруппы, а во вторую — кислотные красители. Далее в настоящей работе мы работали с красителями только первой группы.

Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой несколько раз, чтобы убрать несвязанный краситель. Промытый таким образом осадок повторно диспергировали в воде или диметилформамиде (ДМФ). В результате были получены прозрачные суспензии, которые по своему цвету отличались и от исходной суспензии ОГ и от раствора красителя.

### 2.3. Приготовление пленок ПММА с добавками НЛОГ

Для окраски был выбран полиметилметакрилат (ПММА), который является наиболее прозрачным из всех известных полимеров и, кроме того, хорошо растворяется в ДМФ. Красители и добавки вводили в раствор ПММА в ДМФ также в виде раствора или суспензии в ДМФ или смеси ДМФ с водой. Пленки чистого ПММА и ПММА с добавками получали путем сушки на воздухе при  $T = 70^{\circ}\text{C}$  соответствующего раствора в чашке Петри с плоским дном.

**ТАБЛИЦА.** Типы, названия и химические структуры исследованных красителей.

| Краситель  | Наличие осадка | Тип красителя | Химическая структура        |
|--|----------------|---------------|-----------------------------|
| <br>Нейтральный красный   | да             | основной      | диариламиновый краситель    |
| <br>Бриллиантовый зеленый   | да             | основной      | трифенилметановый краситель |
| <br>Бриллиантовый зеленый   | да             | основной      | аминоксантовый краситель    |
| <br>Родамин Ж  | нет            | кислотный     | трифенилметановый краситель |
| <br>Флуорексон  | нет            | кислотный     | пуриновый краситель         |
| <br>Мурексид  | нет            | кислотный     | трифенилметановый краситель |
| <br>Бенгальский розовый А (3',6'-Дихлор-2,4,5,7-тетраидофлуоресцеин динатриевая соль) | нет            | кислотный     | трифенилметановый краситель |

## 2.4. Облучение

Облучение пленок ПММА производили в течение 30 минут полным

светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000. Пленки устанавливали на расстоянии 50 см от лампы, чтобы исключить возможность теплового нагрева.

## 2.5. Методы исследования

ИК-спектры измеряли с помощью фурье-спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 с приставкой UATR в диапазоне  $4000\text{--}670\text{ см}^{-1}$ . Толщину листов ОГ оценивали из данных СТМ (прибор ЗНЛ Интегра Аура, НТ-МТД). Спектры исследуемых образцов в области длин волн  $190\text{--}1100\text{ нм}$  получали с помощью спектрофотометра сканирующего двухлучевого Perkin Elmer Lambda 45. Для аттестации образцов использовали также оптический микроскоп Carl Zeiss Axio Scop1 и цифровой фотоаппарат Canon Power Shot 5G.

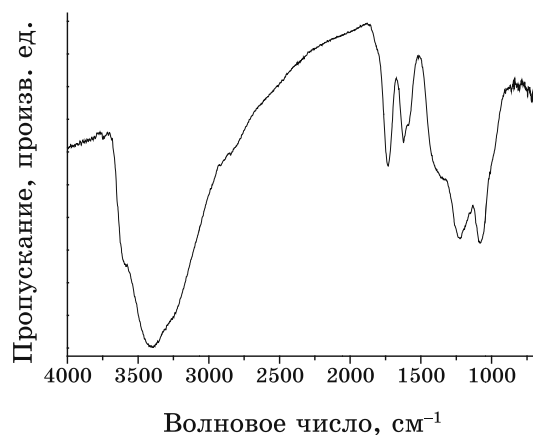
## 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Первичную аттестацию состава и строения частиц, образующихся из оксида графита в результате ультразвукового облучения в воде, выполняют, как правило, методами ИК-спектроскопии и АСМ.

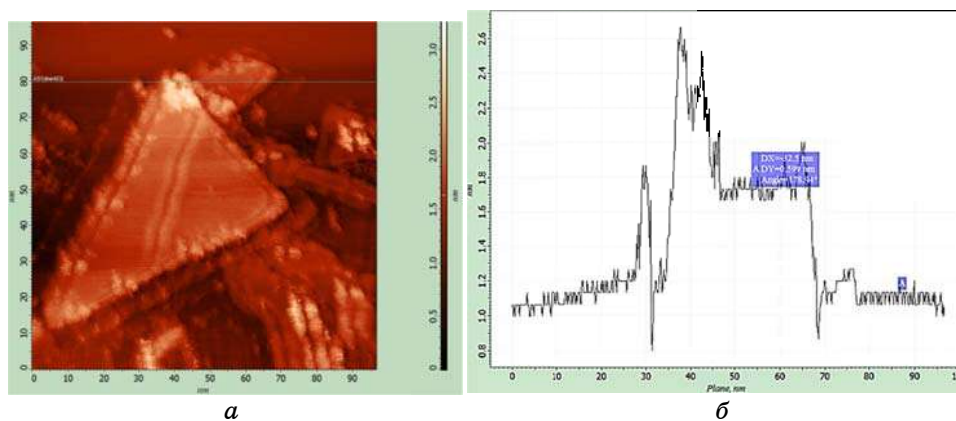
На рисунке 1 можно видеть ИК-спектр пленки, которая образуется при высыхании капли суспензии, нанесенной на Ge-кристалл UATR приставки ИК-спектрометра. Полученный нами спектр совпадает с таковым, полученным в работе [19], но отличается заметно меньшей интенсивностью полосы поглощения (ПП) при  $980\text{--}930\text{ см}^{-1}$  от спектров, полученных авторами [20, 21]. Эту ПП обычно связывают с колебаниями эпоксидных групп.

Из данных АСМ (рис. 2) видно, что частицы, присутствующие в водной суспензии после центрифугирования, являются плоскими листами толщиной приблизительно  $0,6\text{ нм}$ , что совпадает с результатами работ [14, 19, 22]. Таким образом, полученные нами данные с учетом уже опубликованных (см. вышеперечисленные ссылки), позволяют нам считать, что мы получили наноллисты оксида графена.

Последовательные этапы окрашивания НЛОГ такими красителями как нейтральный красный, бриллиантовый зеленый и родамин Ж представлены на рис. 3. Видно, что водные суспензии исходных и окрашенных наноллистов ОГ представляются прозрачными. Цвет окрашенных суспензий заметно отличается от цвета водного раствора использованного красителя. Отметим здесь, что разрушение суспензии ОГ при добавлении раствора красителя происходит быстро, в течение нескольких минут. Образовавшийся сгусток, как правило, осаждается на дно сосуда. Таким образом, мы имеем простой способ осаждения наноллистов ОГ из водных суспензий. Ис-



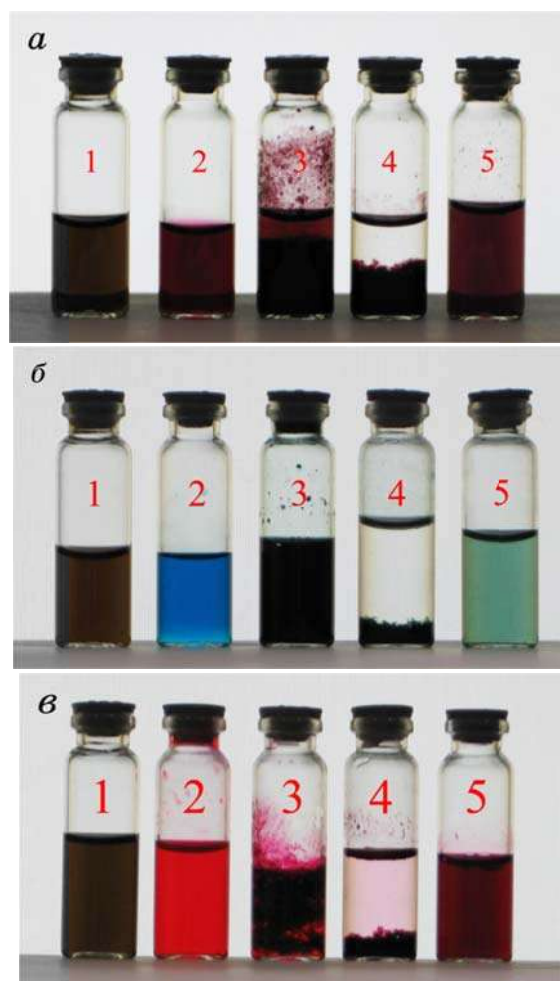
**Рис. 1.** ИК-спектр пленки, образующейся при осаждении водной эмульсии оксида графита.



**Рис. 2.** СТМ-изображение пленки, образующейся при высыхании капли водной эмульсии оксида графита на поверхности высокоориентированного пиролитического графита и профили по высоте вдоль линий, отмеченных на левой картинке.

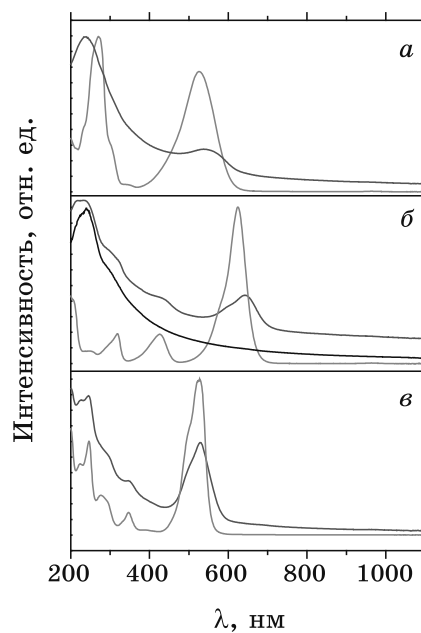
пользование центрифуг для этой цели требует высоких значений ускорения, — наши наблюдения показали, что  $5700g$  для полного осаждения НЛОГ недостаточно.

Оптический спектр водной суспензии ОГ представлен на рис. 4. По своей форме спектр совпадает с таковой для спектров, полученных ранее (см., например, [23–25]). Поглощение с максимумом при 228–230 нм связывают с возбуждением  $\pi$ -плазмона [23, 26, 27] в углеродных структурах с числом  $\pi$ -электронов, существенно меньшем единицы в расчете на один атом углерода. Небольшое изменение



**Рис. 3.** Фотографии стеклянных ампул, заполненных водной суспензией исходных наноллистов ОГ (1), водным раствором красителя (2), продукта взаимодействия содержащего первой и второй ампул непосредственно после реакции (3), промытый водой осадок продукта реакции из ампулы 3 (4) и водная суспензия наноллистов ОГ, окрашенных красителем (5). В качестве красителя были использованы: нейтральный красный (а), бриллиантовый зеленый (б) и родамин Ж (в).

положения максимума по данным разных авторов, возможно, связано с разной концентрацией  $\pi$ -электронов, участвующих в плазменных осцилляциях. Окрашивание НЛОГ сопровождается смещением основных полос поглощения красителя в сторону больших длин волн на 20, 19 и 4 нм в случае нейтрального красного, бриллиантового зеленого и родамина Ж соответственно.



**Рис. 4.** Оптические спектры водной суспензии ОГ (черный цвет), водного раствора красителя (зеленый цвет) и водной суспензии наноллистов ОГ, окрашенных красителем. В качестве красителя были использованы: нейтральный красный (*a*), бриллиантовый зеленый (*б*) и родамин Ж (*в*).

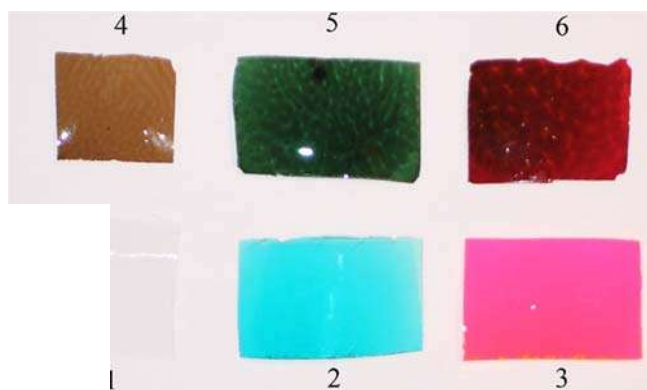
Пленка чистого ПММА (1) является прозрачной (рис. 5). Введение в полимер красителя приводит к равномерному окрашиванию (пленки 2 и 3). Пленки ПММА с добавкой НЛОГ (как чистых, так и предварительно окрашенных) кажутся окрашенными неравномерно. Микроскопические наблюдения показали, что такая кажущаяся неравномерность не связана с сегрегацией частиц ОГ. Происхождение такой оптической неоднородности, возможно, связано с достаточно высокой скоростью сушки пленки. Отметим здесь, что поверхность всех образцов при этом кажется достаточно гладкой.

Вторым очевидным отличием окраски пленок чистым красителем и предварительно окрашенными наноллистами ОГ является различие в цвете. Особенно ярко это проявляется в случае бриллиантового зеленого (образцы 2 и 4, рис. 5). Пленка, окрашенная чистым растворителем, имеет ярко голубой цвет, а пленка, окрашенная бриллиантовым зеленым, предварительно нанесенным на ОГ, имеет темно-зеленый цвет.

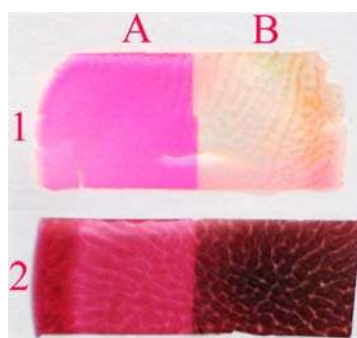
Наконец, последнее. При ультрафиолетовом облучении пленки ПММА, окрашенные родамином Ж, достаточно быстро обесцвечиваются (рис. 6).

Для пленок ПММА, модифицированных окрашенными частица-





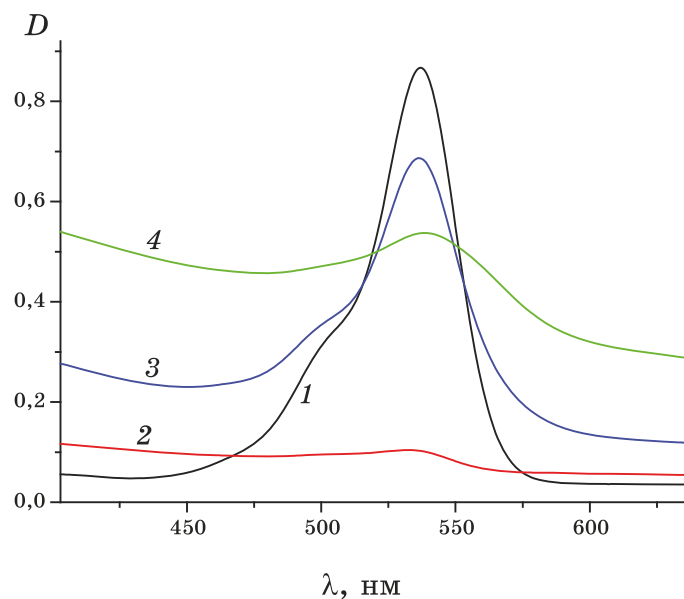
**Рис. 5.** Фотографии пленок ПММА (1), ПММА, окрашенных бриллиантовым зеленым (2) и родамином Ж (3), а также пленок ПММА с добавками ОГ (4), ОГ, окрашенного бриллиантовым зеленым (5), и ОГ, окрашенного родамином Ж (6).



**Рис. 6.** Фотографии пленок ПММА: 1 — пленка, окрашенная родамином Ж; 2 — пленка, модифицированная НЛОГ, предварительно окрашенная родамином Ж. А — до облучения, В — после облучения.

ми ОГ, ситуация более сложная. При абсолютно одинаковых условиях облучения они становятся более темными, но окраска сохраняется. Количественно этот эффект можно описать, основываясь на спектрах пропускания в видимой области (рис. 7). Видно, что потемнение пленки ПММА, модифицированной окрашенными частицами ОГ, соответствует подъему оптической плотности во всем диапазоне длин волн, кроме части диапазона, связанного с поглощением, определяющем цвет красителя. В целом, интегральная интенсивность основного пика красителя в результате облучения уменьшилась в 2,7 раза.

Для пленки, окрашенной чистым родамином Ж, этот пик в результате облучения уменьшился в 27 раз! Таким образом, устойчи-



**Рис. 7.** Оптические спектры пленок ПММА: 1 — исходная пленка, окрашенная родамином Ж; 2 — пленка, окрашенная родамином Ж, после облучения; 3 — исходная пленка, модифицированная окрашенными частицами ОГ; 4 — пленка, модифицированная окрашенными частицами ОГ, после облучения.

вость красителя к облучению при нанесении его на частицы ОГ увеличивается в 10 раз.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Brodie, *Ann. Chim. Phys.*, **59**: 466 (1860).
2. R. Yazami and P. Touzain, *Synth. Met.*, **12**: 499 (1985).
3. M. Mermoux, R. Yazami, and P. Touzain, *J. Power Sources*, **20**: 105 (1987).
4. T. Cassagneau and J. H. Fendler, *Adv. Mater.*, **10**: 877 (1998).
5. T. Hwa, E. Kokufuta, and T. Tanaka, *Phys. Rev. A*, **44**: R2235 (1991).
6. X. Wen, C. W. Garland, T. Hwa, M. Kardar, E. Kokufuta, Y. Li, M. Orkisz, and T. Tanaka, *Nature (London)*, **355**: 426 (1992).
7. F. F. Abraham and M. Goulian, *Europhys. Lett.*, **19**: 293 (1992).
8. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**: 666 (2004).
9. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature*, **438**: 197 (2005).
10. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**: 183 (2007).
11. M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi, M. Fujiwara, and M. Ohba, *Carbon*, **42**: 2929 (2004).
12. M. Hirata, T. Gotou, and M. Ohba, *Carbon*, **43**: 503 (2005).

13. T. Szabo, A. Szeri, and I. Dekany, *Carbon*, **43**: 87 (2005).
14. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **45**: 1558 (2007).
15. J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W.-F. Hwang, and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 16201 (2008).
16. V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang, and R. B. Kaner, *Nature Nanotech.*, **4**: 25 (2008).
17. W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**: 1339 (1958).
18. В. Е. Мурадян, М. Г. Езерская, В. И. Смирнова, Н. М. Кабаева, Ю. Н. Новиков, З. Н. Парнес, М. Е. Вольпин, *ЖОХ*, **61**, № 12: 2626 (1991).
19. S. Yongchao and T. Edward, *Nano Lett.*, **8**, No. 6: 1679 (2008).
20. H.-K. Jeong, Y. P. Lee, M. H. Jin, E. S. Kim, J. J. Bae, and Y. H. Lee, *Chemical Physics Letters*, **470**: 255 (2009).
21. L. G. Cote, R. Cruz-Silva, and J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**: 11027 (2009).
22. H. C. Schniepper, J. L. Li, M. J. McAllister et al., *J. Phys. Chem. B*, **110**: 8535 (2006).
23. X. Sun, Zh. Liu, K. Welsher, J. T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, and H. Dai, *Nano Research*, **1**, No. 3: 203 (2008).
24. M. J. Hudson, F. R. Hunter-Fujita, J. W. Peckett, and P. M. Smith, *J. Mater. Chem.*, **7**, No. 2: 301 (1997).
25. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. B. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, **16**: 155 (2006).
26. B. W. Reed and M. Sarikaya, *Phys. Rev. B*, **64**: 195404 (2001).
27. S. Attal, R. Thiruvengadathan, and O. Regev, *Anal. Chem.*, **78**: 8098 (2006).