На правах рукописи

ТКАЧЕВ СЕРГЕЙ ВИКТОРОВИЧ

ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2012

Работа выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении Науки Институте общей и неорганической химии Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Губин Сергей Павлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Локтева Екатерина Сергеевна,
ведущий научный сотрудник,
Химический факультет
Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова

доктор химических наук
Бреховских Мария Николаевна,
ведущий научный сотрудник,
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук

Ведущая организация: Российский университет дружбы народов (РУДН)

Защита состоится «28» ноября 2012 г. в 13^{00} на заседании Диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении Науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: Москва, Ленинский проспект, 31. Автореферат см. на сайте www.igic.ras.ru.

Автореферат разослан «26» октября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.021.01,
кандидат химических наук **Генералова Н.Б.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Углерод – один из самых распространенных элементов – не перестает удивлять появлением все новых и новых форм. Ни у одного другого элемента Периодической системы нет такого разнообразия соединений. Своим разнообразием простых форм углерод в свое время «взорвал» наивные представления о том, что каждый элемент должен существовать только в виде одного простого вещества и продолжает это делать до сих пор. Появление **графена**, нового углеродного **нанообъекта**, – яркий тому пример. Известно, что графен обладает уникальным комплексом электрофизических, тепловых, оптических и механических свойств. Пластина однослойного графена – это полимерная молекула, пусть и очень большая, но по массе не больше молекул некоторых полимеров или белков. То, что исследователи научились отделять одну молекулу от куска материала, манипулировать ею, помещать ее на электроды, измерять физические характеристики одной молекулы и т.п. – **величайшее достижение.** Это и есть настоящая нанотехнология – умение работать с индивидуальными нанообъектами. Но это ни в коем случае еще не материал; вопрос о том, как из чешуек однослойного графена сделать материал и не потерять их основные уникальные свойства до сих пор остается открытым.

Научное сообщество приписывает графену возможность создания в будущем **полностью углеродной наноэлектроники**, где все функции будут выполнять материалы на углеродной основе, без традиционных полупроводников и металлов. Эта *цель* вдохновляет многих исследователей, работающих в этой области. Следует отметить, что в развитии этих представлений за последние 2 года созданы на основе графена полевые и одноэлектронные транзисторы, сенсоры. Однако, это, как правило, изящные лабораторные устройства, изготовленные в единичном экземпляре – это первые модельные образцы, на создание которых потрачены усилия опытных зарубежных коллективов. Во всех этих случаях авторы сами получали графен тем или иным методом, характеризовали, изучали и т.д. Эти результаты продемонстрировали перспективность графена в качестве платформы для развития направления полностью углеродной наноэлектроники. Однако, развитие этого направления сдерживалось отсутствием надежных методов получения ощутимых количеств (десятки грамм) графена и методов характеризации (стандартизации) образцов.

Цель работы состояла в разработке воспроизводимого метода получения графена из доступного сырья в ощутимых количествах (граммы), характеризации образцов с привлечением современного комплекса методов физико-химического анализа и изучении полученного графена как нового наноматериала.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

1. Определить какие из известных форм графита и его соединений пригодны для получения графена;
2. Изучить диспергирование природного графита в различных растворителях при действии мощного ультразвука, исследовать полученные дисперсии комплексом методов физико-химического анализа и определить перспективность этого метода для получения графена;
3. Разработать метод получения оксида графена из оксида графита;
4. Исследовать строение оксида графена, получить устойчивые дисперсии оксида графена в различных растворителях; изучить комплексообразование оксида графена с ионами металлов;
5. Разработать технологию восстановления оксида графена сверхкритическим изопропанолом;
6. Охарактеризовать восстановленный оксид графена комплексом физико-химических методов анализа;
7. Получить и исследовать дисперсии восстановленного оксида графена в различных растворителях с целью нанесения графена на подложки различной природы.

Научная новизна

В работе предложена и разработана уникальная методика получения графена в ощутимых количествах (граммы) посредством восстановления оксида графена изопропанолом, находящимся в сверхкритическом состоянии. Предложены методики получения дисперсий оксида графена и графена в различных растворителях. Все образцы охарактеризованы комплексом методов физико-химического анализа.

Достоверность полученных результатов подтверждается проведением исследований с использованием широкого комплекса взаимодополняющих современных методов физико-химического анализа и статистической обработки полученных данных, воспроизводимостью экспериментов,

выполненных в одних и тех же условиях, а также отсутствием противоречий с результатами, представленными другими авторами, если таковые имелись.

Практическая значимость

Разработанный метод получения графена восстановлением сверхкритическим изопропанолом отличается воспроизводимостью результатов, технологичностью (использует готовое оборудование), позволяет в одну стадию нарабатывать десятки грамм продукта. Метод не использует взрывоопасные и токсичные реагенты. Получение графена в ощутимых количествах позволит приступить к созданию композиционных материалов на основе графена с высокими механическими свойствами.

На защиту выносятся:

1. Изучение процесса диспергирования природного графита в различных растворителях при действии мощного ультразвука, физико-химический анализ продуктов;
2. Метод получения оксида графена из оксида графита;
3. Свойства оксида графена, взаимодействие с ионами металлов;
4. Новый оригинальный метод восстановления оксида графена сверхкритическим изопропанолом;
5. Характеризация образцов восстановленного оксида графена с привлечением современных методов физико-химического анализа.

Личный вклад автора

Диссертантом выполнен весь объем синтетической работы, проведены обработка экспериментальных данных, анализ полученных результатов. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты МИТХТ им М.В. Ломоносова Иони Ю.В., Лауре И.В., у которых автор являлся научным руководителем магистерских диссертаций.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: Конкурсе-конференции ИОНХ РАН (Москва, 2010 г.), X юбилейной международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (Ставрополь, 2010 г.), XIV международной научно-технической конференции: "Наукоемкие химические технологии-2012" (Тула, 2012 г., работа отмечена дипломом первой степени), I и III Заседании московского семинара по графену: «Графен: молекула и кристалл» (Москва, 2011 и 2012 г.).

Публикации

По теме диссертации выпущена 1 монография, 1 обзор в российском журнале, опубликованы 3 статьи в журналах, рекомендуемых к опубликованию ВАК РФ, 3 тезиса докладов на всероссийских и международных конференциях, часть материалов готовится в печать. Работа выполнена в лаборатории «Химии наноматериалов» Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 11-03-93962-ЮАР_а и №12-03-00533-а), а также в рамках Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН № ОХ2.4.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы и приложения. Работа изложена на 132 страницах печатного текста, содержит 62 рисунка и 16 таблиц, библиография включает 152 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором приводится информация о графите и его соединениях как источниках графена. Систематизированы и обобщены современные знания по оксиду графена и графену. В обзоре показано, что именно понимают сегодня под термином “графен”, рассмотрены методы его получения, указаны достоинства и недостатки этих методов, способы идентификации, химические свойства. Отмечается, что химически либо термически восстановленный оксид графена исследователи вправе называть «графеном». Также дан краткий обзор по применению этого нового углеродного наноматериала.

Вторая глава посвящена описанию объектов, методов синтеза и исследования. Изложены основные методики: а) получения нанографита, а именно, методики диспергирования природного графита в растворителях

различной природы под действием мощного ультразвука (УЗ); б) получения оксида графита и оксида графена, а также дисперсий на их основе; в) взаимодействия оксида графена ионами металлов: Ag^{+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}; г) получения восстановленного оксида графена; д) получения дисперсий восстановленного оксида графена в различных растворителях; е) нанесения дисперсии на кремниевые пластины методом spin-coating.

Примечание: *Для удобства дальнейшего изложения в данной работе под термином* ***«графен» и «восстановленный оксид графена» будем понимать одно и тоже****, принимая во внимание то, что существует несколько методов получения графена (химическое либо термическое восстановление оксида графена; графен, полученный CVD-методом; графен, полученный скотч-методом и др.), но как правило, полученные объекты зачастую называют термином «графен».*

Представлены методики исследования свойств полученных соединений и материалов, обозначен спектр методов физико-химического анализа образцов: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), атомно-силовая микроскопия (АСМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (Раман-спектроскопия), динамическое рассеяние света, элементный C,H,N-анализ, хромато-масс-спектрометрия и др.

В **третьей главе** изложены экспериментальные результаты и их обсуждение.

Для того, чтобы предложить наиболее удобный способ получения графена, первым шагом было решено исследовать процесс диспергирования природного графита в растворителях различной природы под действием мощного ультразвука с целью выяснить – «может ли данный способ служить приемлемой методикой получения графена?»

Изучение процесса диспергирования графита в органических растворителях и воде – как возможный путь получения дисперсии графена

Для получения дисперсий природного графита использовали растворители различной природы, определяли и отбирали наиболее устойчивые системы для дальнейших исследований. В качестве основы для получения дисперсий использовали мощный ультразвук (УЗ) с параметрами: частота - 20,4 кГц, удельная мощность 0,1-1 Вт/см^3. Подбор оптимального

временного интервала ультразвуковой обработки осуществляли с помощью качественной оценки времени седиментации обработанных суспензий в капилляре для выбранных растворителей (рис.1).

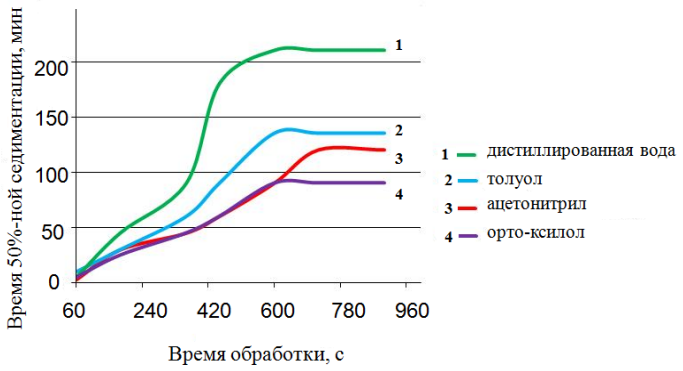
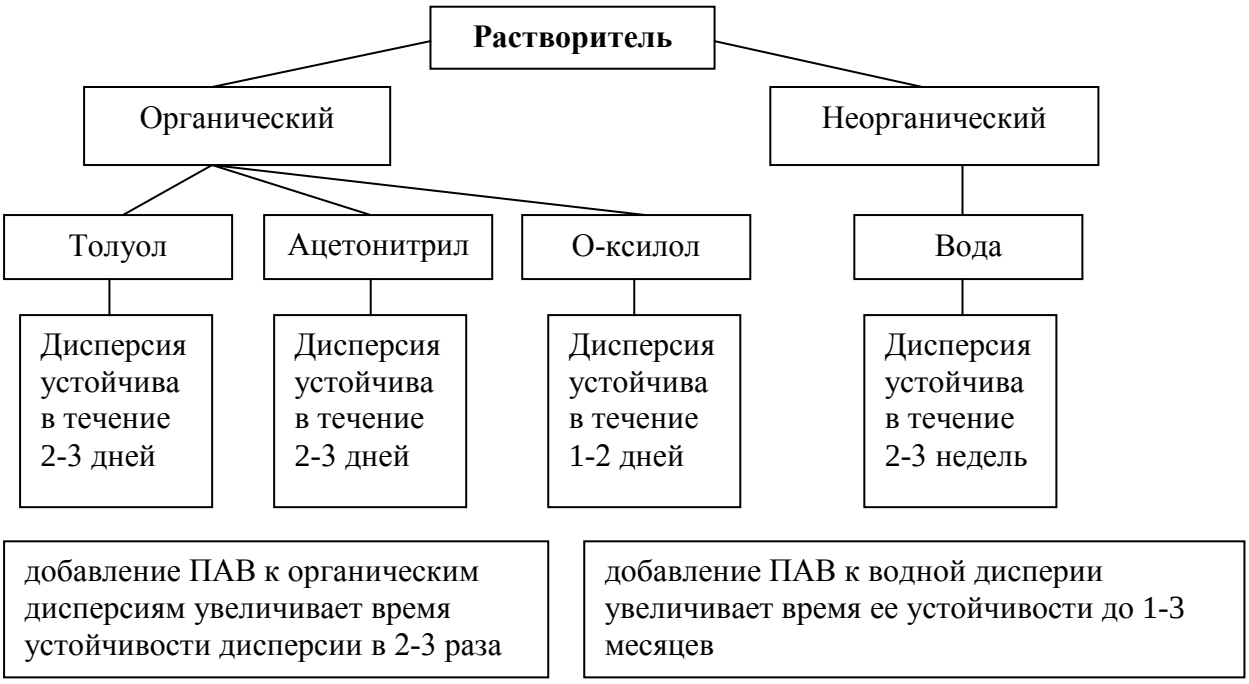


Рис. 1. Зависимость времени седиментации частиц графита в различных растворителях от времени УЗ-обработки

Следует отметить, что из характеристических кривых видно, что оптимальной является 10-минутная обработка ультразвуком; при этом разогревание растворителя еще не переходит в кипение, а выход продукта диспергирования вполне приемлем для дальнейших исследований. Ниже представлен результат диспергирования графита в различных растворителях; для стабилизации использовали ПАВ (DBSS – натриевая соль додецилсульфобензойной кислоты):



Показано, что водные дисперсии графита наиболее устойчивы по сравнению с органическими, а добавление в систему ПАВ, в частности, DBSS увеличивает устойчивость водной дисперсии до 3 месяцев.

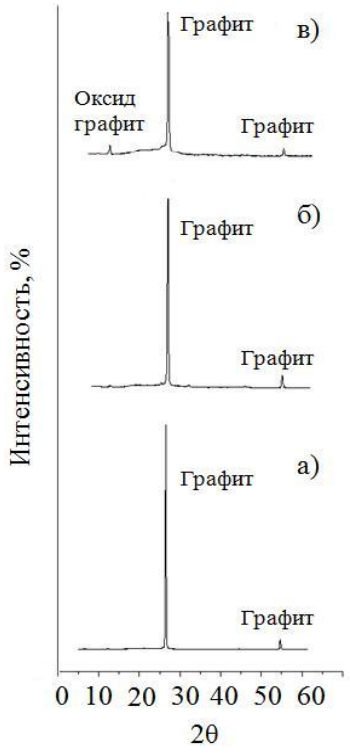


Рис. 2. Рентгенограммы: а) природного графита; б) нанографита без ПАВ; в) нанографита с DBSS

Что представляет собой дисперсная фаза графита – нанографит?

Методом рентгенофазового анализа показано (рис.2), что для образцов нанографита сохраняются рефлексы фазы графита, однако, для образца нанографита с добавлением DBSS появляется дополнительный малоинтенсивный рефлекс фазы оксида графита, что может быть обосновано возможным образованием кислородсодержащих групп на поверхности стопок графеновых слоев. Вместе с этим наблюдается уширение рефлексов, соответствующих фазе графита и значительное уменьшение их интенсивности. Это связано с разупорядоченностью кристаллической структуры полученного нанографита по сравнению с исходным графитом, а также с уменьшением размера частиц. Предложена схема действия мощного УЗ на исходную систему «графит – вода - ПАВ» с образованием дисперсии нанографита. Основываясь на известных представлениях о взаимодействии мощного ультразвука с веществом можно предполагать, что образующиеся в процессе обработки кавитационные пузырьки могут проникать вовнутрь графитовой структуры, в пространство между кристаллитами или отдельными слоями. При схлопывании пузырьков образуются вторичные ударные волны. Под их действием происходит разрыв связей в графите, разрушение его структуры (рис.3).

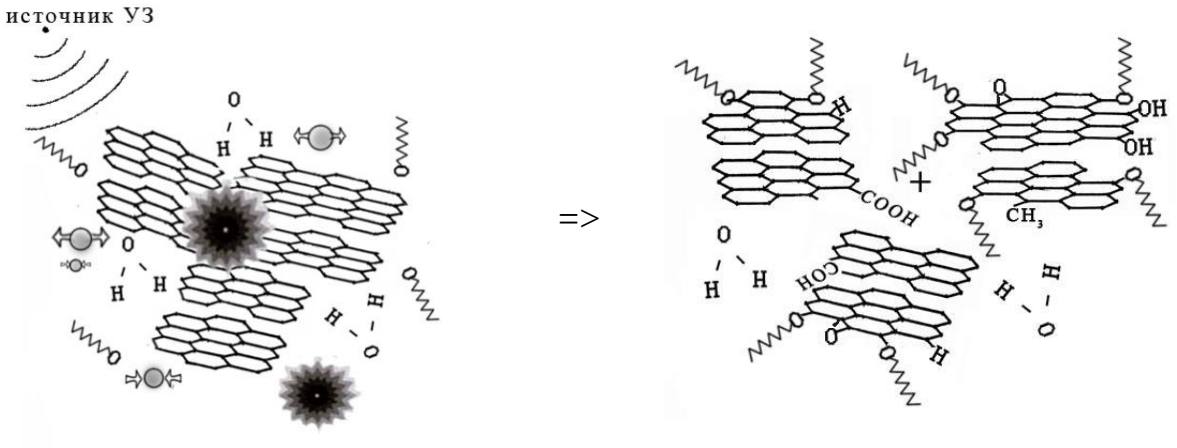


Рис. 3. Схема взаимодействия кавитационных пузырьков со слоями графита, приводящего к получению нанографита

На местах образовавшихся нескомпенсированных меж- и внутрислоевых связей графита могут образовываться различные функциональные группы: гидроксильная, карбонильная, карбоксильная. Молекулы ПАВ не только окружают частицы нанографита, осуществляя стабилизацию графитовых наночастиц в воде, но и, вероятно, оказывают «расклинивающее» действие, внедряясь в межслоевое пространство.

Таким образом, предполагается, что в дисперсии нанографита в воде, полученной при УЗ обработке, находятся частицы нанографита, состоящие из n-ного числа графеновых слоев, окруженные молекулами поверхностно-активного вещества, препятствующего их седиментации.

Состав и морфология частиц в полученных дисперсиях были изучены комплексом методов физико-химического анализа. Методом СЭМ показано (рис.4), что нанографит представляет собой слоистую структуру. Латеральный размер частиц нанографита достигает 400-500 нм, однако, на поверхности пластинок нанографита также видны и более мелкие структуры, размер которых гораздо меньше 100 нм. Форма и размеры частиц для представленных образцов практически идентичны.

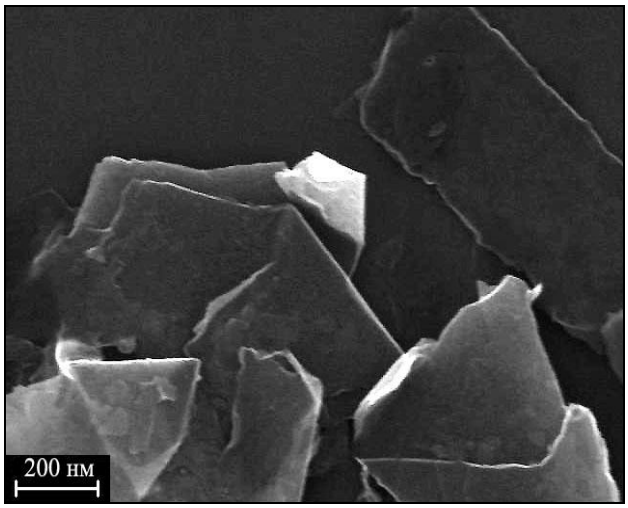


Рис.4 а) Изображение СЭМ нанографита (без добавления ПАВ)

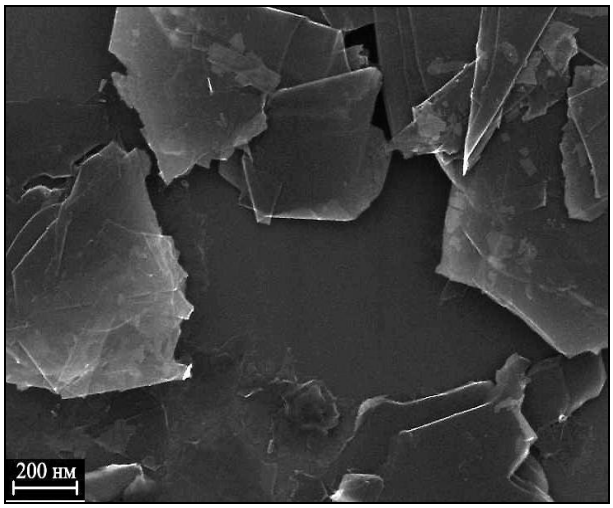


Рис.4 б) Изображение СЭМ нанографита (с добавлением ПАВ)

Методом АСМ показано (рис.5), что частицы нанографита в дисперсиях с добавлением и без добавления ПАВ имеют латеральные размеры 200-300 нм, толщина частиц не превышает 20-35 нм, что соответствуют ~ 40-75 графеновых слоев в стопках.

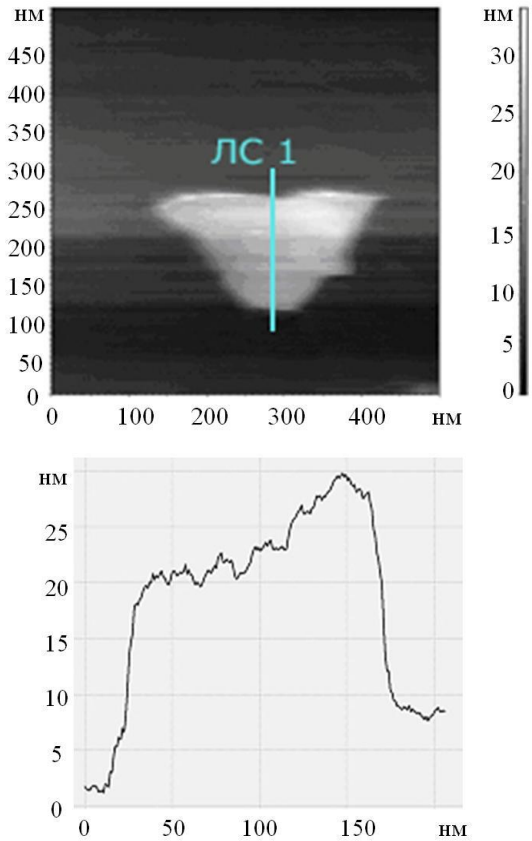


Рис.5. а) Изображение АСМ нанографита и профиль его поверхности вдоль линии сканирования ЛС 1 (без добавления ПАВ)

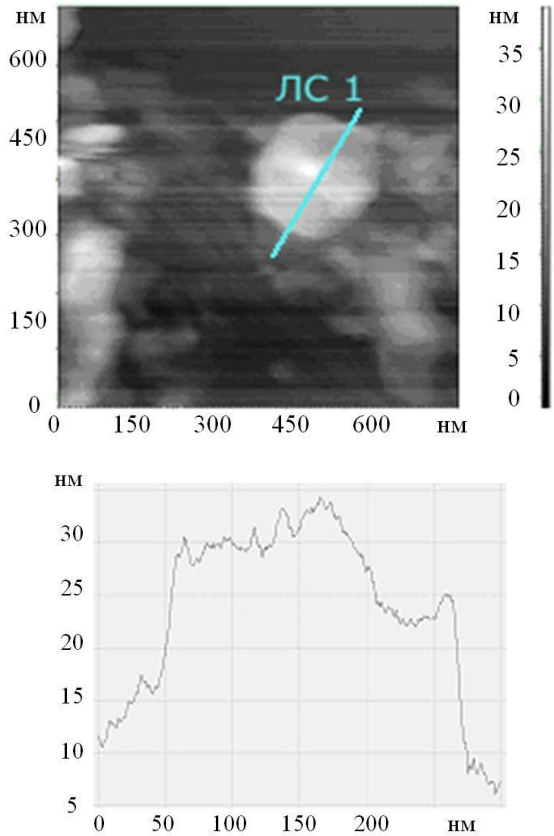


Рис.5. б) Изображение АСМ нанографита и профиль его поверхности вдоль линии сканирования ЛС 1 (с добавления ПАВ)

Показано, что в дисперсии нанографита наряду с «толстыми» фрагментами присутствуют чешуйки, состоящие всего из нескольких слоев графена (рис.6). Их содержание в смеси невелико (1-2%), а выделение в «чистом» виде слишком трудоемко.

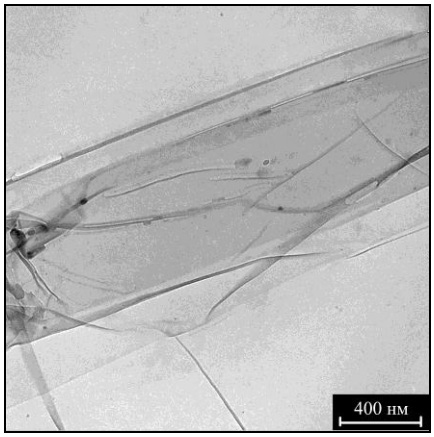


Рис.6 Изображение ПЭМ нанографита, состоящего из нескольких слоев графена

Таким образом, изучен и исследован процесс УЗ-обработки графита. Показано, что при этом образуется сложная смесь графеновых чешуек различной толщины, а введение молекул ПАВ лишь повышает устойчивость дисперсий в 2-3 раза. Стало очевидно, что прямое диспергирование природного графита под действием мощного ультразвука не позволяет получать малослойный графен с достаточным выходом.

Поэтому, было предложено химически модифицировать природный графит с целью ослабить межплоскостные взаимодействия между графеновыми слоями в графите, чтобы облегчить процесс распада на

отдельные графеновые чешуйки под действием УЗ, а именно, провести окисление природного графита до оксида графита, получить оксид графена и, в дальнейшем, его восстановить. На рис.7 приведена краткая схема получения восстановленного оксида графена.

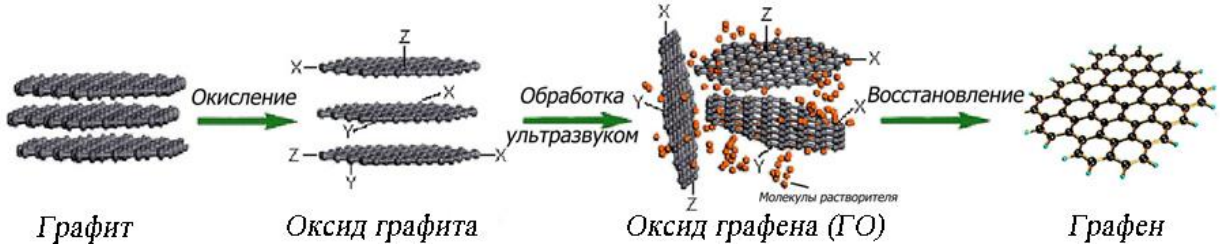


Рис.7. Схема получения графена через промежуточное образование оксида графита (*X*, *Y*, *Z* – кислородсодержащие группы)

Получение оксида графита

Оксид графита получали по видоизмененной методике Хаммерса. При окислении графита можно выделить 3 стадии:

1) интеркалирование и окисление природного графита $(NH_4)_2S_2O_8$ в $H_2SO_{4\ конц.}$

2) последующее окисление продукта действием $KMnO_4$ в $H_2SO_{4\ конц}$.

3) взаимодействие с 30%-H_2O_2.

Непосредственному окислению графита предшествует стадия получения интеркалированных соединений графита, а именно, бисульфата графита (БГр I):

$$48C_n + 5H_2SO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 \rightarrow 2C_{24n}^{+}HSO_4^{-}\cdot 2H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 \quad (1),$$

где n-степень интеркалирования

Наличие такого сильного окислителя как персульфат аммония на первом этапе ведет к получению бисульфата графита БГр I-ступени (n=1) с d_i = 7,98 Å, что подтверждается методом рентгенофазового анализа (рис.8а), где d_i – расстояние между графеновыми слоями в графитовой матрице.

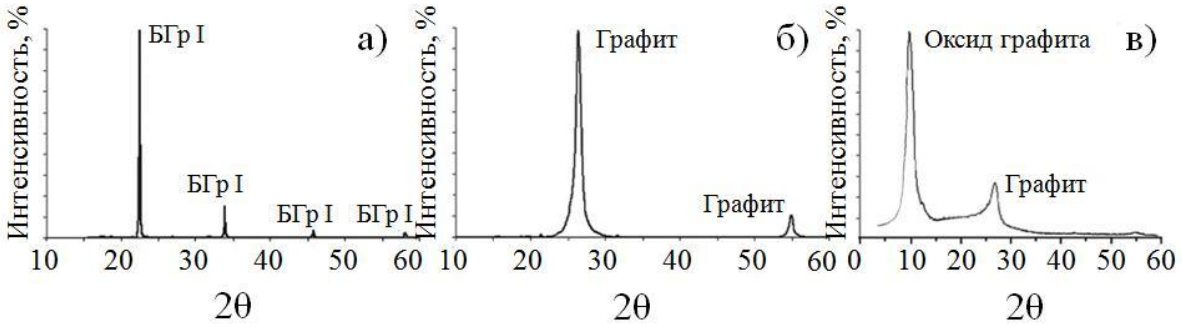


Рис. 8 а) Рентгенограмма БГр I ступени, полученного в системе графит-94%H_2SO_4-$(NH_4)_2S_2O_8$; б) Рентгенограмма окисленного графита, полученного из БГр-I ступени; в) Рентгенограмма оксида графита

Обработка БГр I-ступени дистиллированной водой приводит к образованию окисленного графита – нестехиометрического аддукта, содержащего в межкристаллитных областях остаточную кислоту, воду и поверхностные функциональные группы. Согласно данным РФА, фазовый состав представлен фазой графита (рис.8б). Дальнейшее окисление приводит к получению оксида графита (рис.8в), его рентгенограмма характеризуется рефлексами, соответствующими оксиду графита, и рефлексами, соответствующими фазе графита; в свою очередь, уширение пиков обусловливается уменьшением размера частиц, а снижение интенсивности рефлексов – разупорядочением образца. Межслоевые расстояния в оксиде графита увеличены примерно в 3 раза по сравнению с исходным графитом.

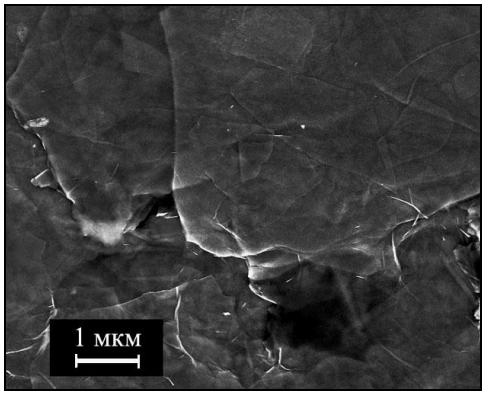


Рис.9. Изображение СЭМ оксида графита

На изображении оксида графита (рис.9), полученного методом СЭМ, видна слоистая структура, состоящая из графитовых чешуек, латеральные размеры которых достигают нескольких мкм. C,H,N-анализ показал, что массовое содержание элементов в составе оксида графита, соответствует (масс.%):
C (58,0±1,0), H (1,5±0,5), O (39,0±1,0), N (0); мольное содержание C/O ~ 2/1.

<u>Получение оксида графена (ГО)</u>

Для более «глубокого» расслоения оксида графита использовали УЗ-обработку с целью получения чешуек ГО, содержащих от одного до нескольких слоев.

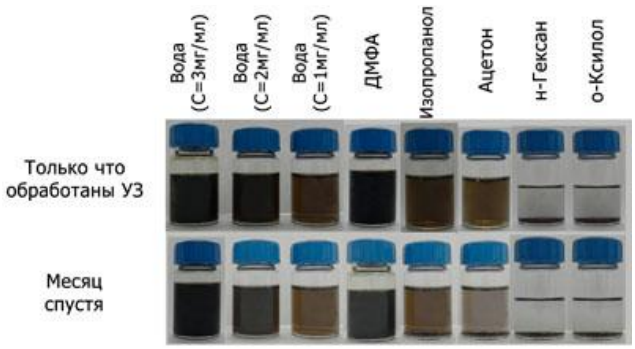


Рис. 10. Дисперсии ГО в различных растворителях

Показано, что УЗ-обработка дает возможность получать устойчивые дисперсии в различных растворителях, таких как: вода, диметилформамид, изопропанол, а также ацетон (рис.10). Причем, чем полярнее молекула растворителя, тем более устойчивую дисперсию оксида графена можно получить. Чем больше полярность молекул растворителя, тем легче происходит связывание с молекулами ГО, которые

также, в свою очередь, полярны, из-за значительного количества кислородсодержащих групп.

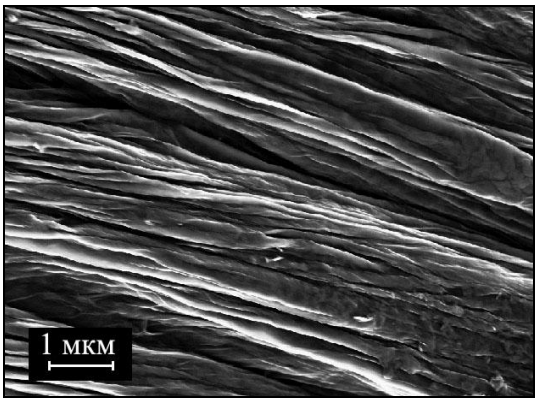


Рис.11. Изображение СЭМ оксида графена

Наличие различных функциональных кислородсодержащих групп в ГО: C=O, C-O, -OH, C-OH, C(O)C подтверждается данными ИК-спектроскопии, а также методом РФЭС.

Микроструктура ГО была исследована методом СЭМ (рис.11). Было выявлено, что ГО также имеет слоистую структуру.

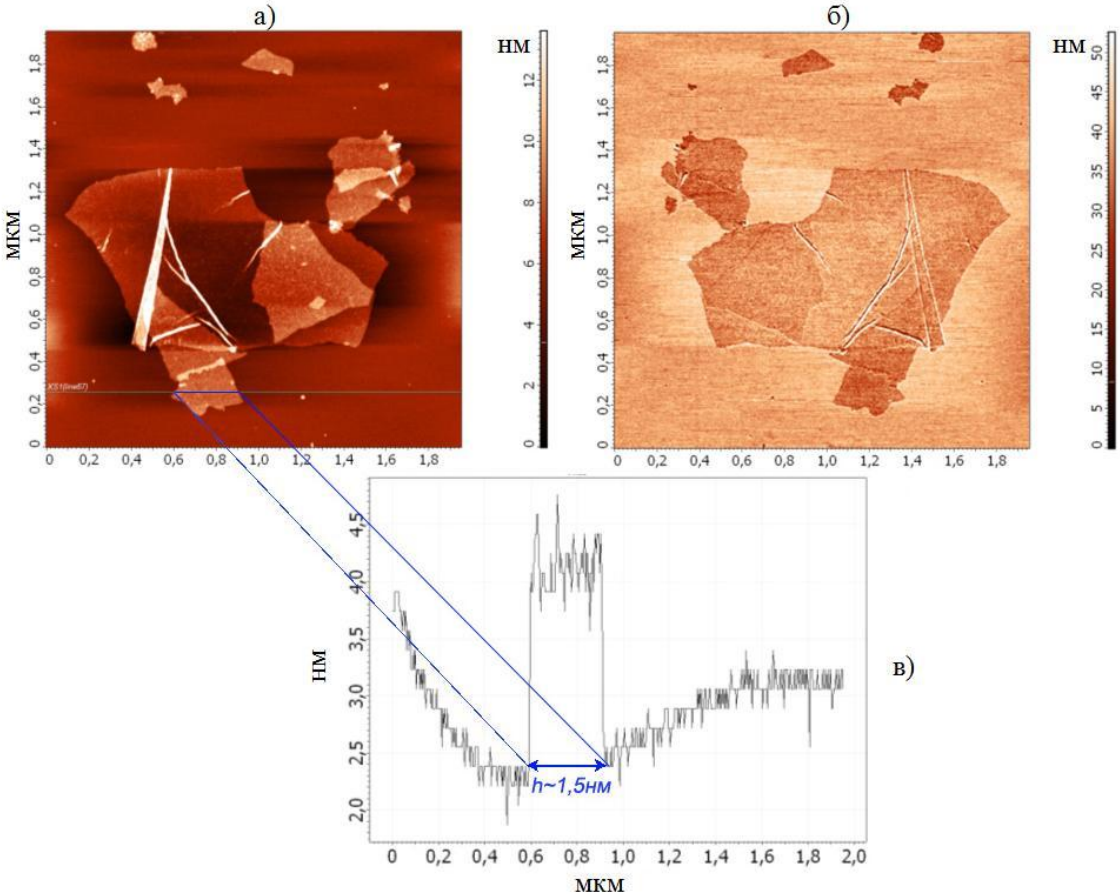


Рис. 12. Изображение АСМ чешуек ГО из водной дисперсии: в режиме регистрации топографии (а), в режиме регистрации фазы (б), поперечное сечение чешуйки ГО (в)

Методом АСМ (рис.12) установлено, что чешуйки имеют латеральные размеры от 0,1 до 4 мкм, минимальная толщина составляет 1,5 нм (~ менее 10 графеновых слоев). По изображению топографии хорошо видны складки отдельных чешуек и «стопки» из нескольких чешуек. Отдельные листы абсолютно плоские – см. фазовое изображение (рис.12б).

Таким образом, полученный оксид графена представляет собой чешуйки с латеральным размером 0,1-4 мкм и числом слоев от 1 до 10-ти; он содержит значительное число кислородсодержащих функциональных групп.

Оксид графена как полифункциональный лиганд

Нами обнаружено, что введение ионов ряда металлов в водную дисперсию оксида графена приводит к быстрому осаждению чешуек, видимое невооруженным глазом. Это явление было в дальнейшем подробно изучено.

Серия опытов позволила набрать статистические данные по определению концентрации ионов металлов различной валентности (I, II и III), которые необходимы для координации с ГО. Определен минимальный порог концентрации каждого вида ионов металлов Ag^{+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} и Bi^{3+} необходимого для начала выпадения осадка при взаимодействии с ГО в различных его концентрациях (1, 2 и 3 мг/мл).

Таблица 1. Сравнение минимальной концентрации иона, необходимой для взаимодействия с ГО ($C_{ГО}$=1 мг/мл)

Ион металла	Химическая формула соли металла	Минимальная концентрация иона (моль/мл), при которой наблюдается выпадение осадка
Bi^{3+}	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$
Fe^{3+}	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$4{,}7 \cdot 10^{-5}$
Fe^{2+}	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$
Cu^{2+}	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$
Ag^{+}	$AgNO_3$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$

Анализ данных показывал, что чем выше заряд иона металла, тем меньшая концентрация соответствующей соли требуется для начала выпадения осадка (табл.1).

Состав и строение продуктов осаждения ГО+ион металла исследовались комплексом физико-химических методов. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволил оценить тип изменений, происходящих при координации ионов металлов с молекулой ГО. На рис.13 приведены C 1s спектры ГО и ГО+Cu^{2+}; видно, что при координации с ионом Cu^{2+} происходят существенные изменения как положения, так и интенсивности отдельных полос. Эти изменения можно интерпретировать следующим образом:

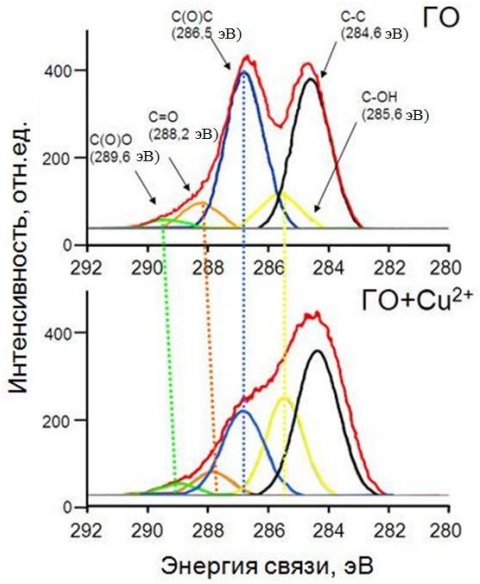


Рис. 13. Сравнение фото-электронных спектров C 1s для ГО и ГО+Cu^{2+}

происходит уменьшение эпоксидных групп и рост числа гидроксильных, как следствие, раскрытия эпоксидных групп при координации с ионами металла; наблюдается смещение и частичное изменение пиков C=O и C(O)O, как результат – координации карбоксильных групп с ионами металла; образуются мостиковые группы на краях молекул ГО; результаты подтверждаются данными ИК-спектроскопии.

Характерная для перечисленных ионов металлов октаэдрическая координация (КЧ=6) достигается при взаимодействии с кислородсодержащими группами из соседних слоев, что приводит к их связыванию между собой. Это явление отчетливо проявляется в изменении морфологии чешуек при взаимодействии с ионами металла.

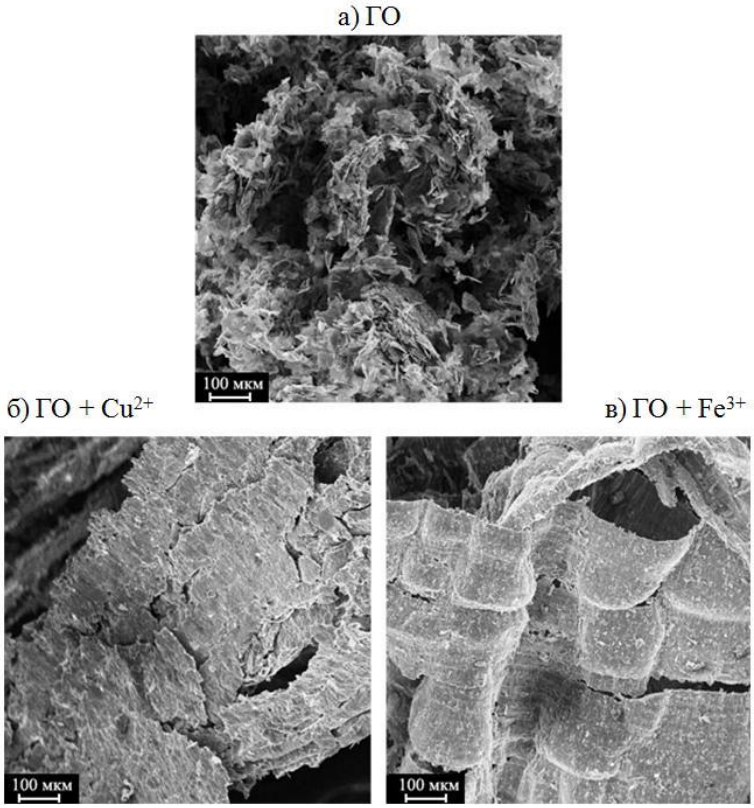


Рис. 14. Изображение СЭМ: (а) исходный ГО; (б) ГО после взаимодействия с Cu^{2+}; (в) ГО после взаимодействия с Fe^{3+}

Так, образцы ГО с ионами Cu^{2+} и Fe^{3+} были исследованы методом СЭМ (рис.14). Хорошо видно, что результатом взаимодействия ГО с ионами металлов является «сшивка» отдельных чешуек и возникновение каркасных образований. Можно предположить, что взаимодействие ионов металлов с ГО происходит двумя способами (рис.15): 1) через мостиковые группировки на краях молекул и 2) через координационные полиэдры ионов металла между слоями.

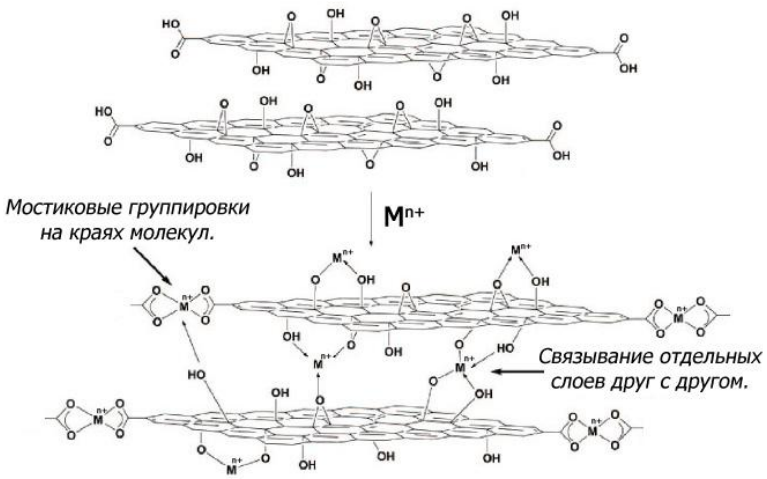


Рис.15. Модель взаимодействия оксида графена ионами металла

Показано, что образовавшиеся комплексы оксида графена с ионами металлов можно использовать как композиционный материал, сохраняющий свойства компонентов, участвующих в его образовании. Данное исследование открывает дополнительные возможности в исследовании таких 3D-структур, которые возможно в будущем найдут применение.

Таким образом, результатом выполнения 1-ого этапа работы была разработка технологии получения оксида графена из доступного сырья с хорошим выходом и исследование его строения и реакционной способности к ионам металлов.

<u>Восстановление оксида графена как метод получения графена</u>

В лаборатории «Химии наноматериалов» в течение многих лет изучалось взаимодействие сверхкритических (СК) спиртов в реакциях с различными органическими, металлорганическими и неорганическими соединениями. Установлено, что кратные связи C=C, C=O, C=S, C=N, C=P при взаимодействии с СК-спиртами подвергаются гидрированию, а простые (например, C-OH, C-O-C и т.п.) между теми же элементами – гидрогенолизу. Кроме того, обнаружены и исследованы уникальные свойства СК-изопропанола как восстановителя неорганических оксидов, характерные для этого соединения только в сверхкритическом состоянии. Впервые установлено, что СК-изопропанол может быть не только средой проведения реакций, но и универсальным реагентом – восстановителем. Все изученные реакции протекали с хорошими выходами, высокой селективностью и без катализаторов.

Эти исследования СК-изопропанола позволили разработать методику восстановления оксида графена до графена. При восстановлении оксида графена переход в сверхкритическое состояние осуществлялся с помощью повышения температуры реактора и, как следствие, внутреннего давления флюида. Эксперименты проводились при температурах и давлениях, которые значительно (на 50-70^{0}С и более) превышали критические параметры изопропанола ($T_к$= 235° С, $P_к$= 54 атм), чтобы выйти из области нестабильности, которая обычно появляется в области границ фазового перехода. Важно отметить, что соотношение количества спирта, оксида графена и свободного объема автоклава должно было обеспечивать среднюю плотность изопропанола при достижении температуры СК-перехода близкой к 0,27 г/см^3 (критическая плотность этого вещества). При этом нагревание автоклава приводило к сохранению равновесия между жидким спиртом и его паром вплоть до его критических параметров, а давление возрастало при дальнейшем нагревании примерно в соответствии с давлением критической изохоры. Десять-двенадцать автоклавов одновременно помещались в воздушный термостат и выдерживались при заданной температуре на необходимое время (t ~ 24 часа, T~ 275-285°С, P ~ 90-100 атм). Особенности конструкции затвора используемых в данном случае автоклавов не вызывают опасений относительно возможности взрыва в процессе опыта (выдерживают не менее пяти тысяч атмосфер) и в то же время позволяют легко и безопасно вскрывать автоклавы после опыта.

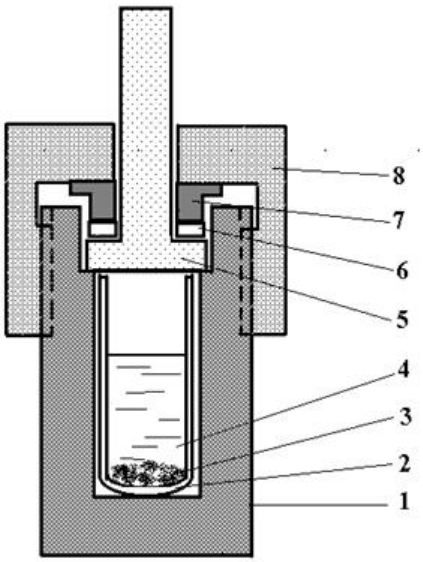


Рис.16. Автоклав с открытым контейнером: 1 - автоклав, 2 - открытая ампула, 3 - навеска ГО, 4 – изопропанол, 5 – затвор, 6 – уплотняющее кольцо, 7 – грунтбукса, 8 – гайка

Серия экспериментов по восстановлению СК-изопропанолом ГО при высоких температурах и давлениях в автоклавах (рис.16) показала, что происходит практически полное восстановление. Результаты C,H,N-анализа полученных продуктов – восстановленного оксида графена (ВГО) приведены в табл. 2 ниже (содержание элементов усреднено).

Таблица 2. Результаты C,H,N-анализа ГО и ВГО

Время восстановления, ч	Массовое содержание элемента ω, %			
	C	H	O	N
0	58,0±1,0	1,5±0,5	39,0±1,0	0
24	90,0±1,5	2,0±0,5	7,0±1,0	0
48	91,0±1,0	1,5±0,5	6,0±1,0	0
90	92,0±1,0	1,5±0,5	5,5±0,5	0

Показано, что увеличение времени восстановления с 24 ч до 90 ч согласно данным химического анализа слабо влияет на изменение массового соотношения C и O, но позволяет получить продукт по-существу не содержащий C-O связей. На рис.17 приведен Раман-спектр графита, ГО и ВГО.

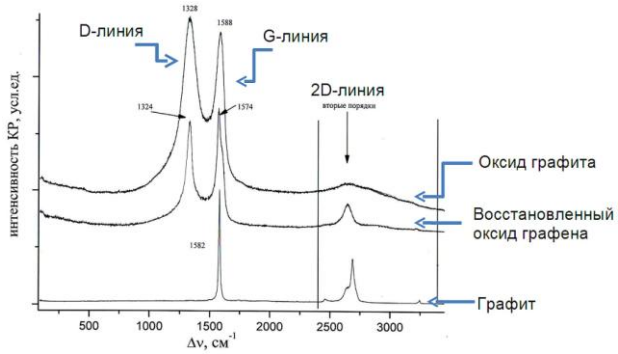


Рис.17. Раман-спектры графита, ГО, ВГО

Согласно данным КР-спектроскопии в спектрах графита, ГО и ВГО присутствуют два главных пика: G-линия, характеризующая колебания системы sp^2 углеродных связей (~ 1580 см$^{-1}$) (графитоподобная зона), и 2D-линия (~ 2700 см$^{-1}$), являющаяся обертоном D-линии (дефектная зона) (~ 1330 см$^{-1}$). Считается, что появление D-линии для образцов ГО и ВГО свидетельствует об образовании дефектной структуры по отношению к графиту, а появление «правильного (округлого)» пика в области 2700 см$^{-1}$ об уменьшении числа слоев в структуре ВГО. В табл. 3 представлены частоты колебаний связей различных групп ГО и ВГО, изученных методом ИК-спектроскопии.

Таблица 3. Частоты колебаний связей различных групп в ГО и графене (ВГО)

Группы	ГО	Графен (ВГО)	Частоты колебаний, см$^{-1}$
валент. колеб. OH	+	-	3214
валент. колеб. C=O или сопряженных C=O групп	+	-	1721
деформ. колеб. H_2O	+	+	1621
колеб C=C	+	+	1562
колеб. C-OH	+	-	1348
колеб. коваленти. сульфатов	+	-	1221
колеб. C-O	+	-	1031
колеб. C-O-C (эпоксидные или пероксидные)	+	-	984

Согласно данным ИК-спектроскопии можно утверждать, что восстановление кислородсодержащих групп ГО (C=O, -OH, C-OH, C-O-C) происходит практически полностью. Обзорные XPS-спектры ГО и ВГО также подтверждают результаты ИК-спектроскопии (рис.18).

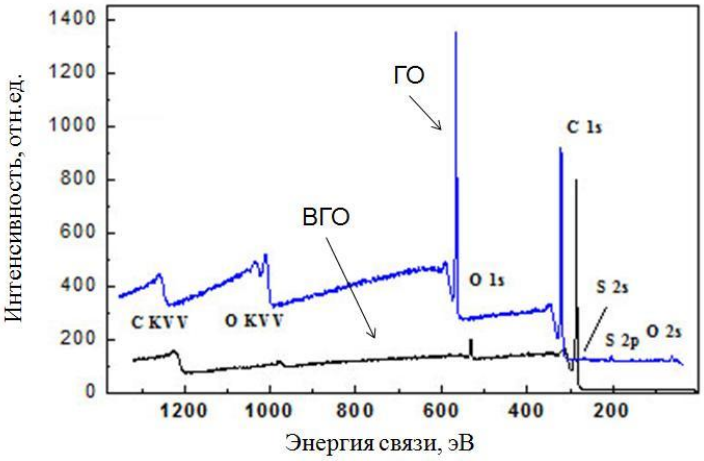


Рис. 18 Обзорные XPS-спектры ГО и ВГО

В фотоэлектронном спектре C 1s ГО (рис.19) отчетливо наблюдаются два пика с энергиями связи 284,6 и 286,5 эВ, которые приписаны связям C-C и C-O-C. Для адекватного описания спектра необходимо ввести два дополнительных состояния с энергиями связи 287,8 и 289,0 эВ, которые соответствуют группам C=O и C(O)O. Для определения их относительных концентраций было использовано описание низкоэнергетического состояния спектром ВГО, уширенного для наилучшего его описания и нормированного в области π-π* сателлита (~ 290,5 эВ).

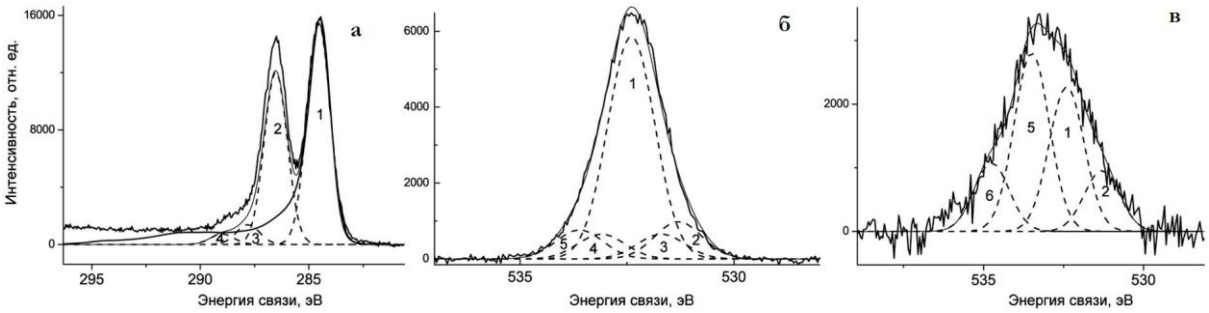


Рис. 19. а) Фотоэлектронный спектр C 1s ГО, разложение на компоненты; б) Фотоэлектронный спектр O 1s ГО, разложение на компоненты; в) Фотоэлектронный спектр O 1s ВГО, разложение на компоненты

Таблица №4. Характеристики фотоэлектронных спектров C 1s и O 1s ГО и ВГО

C 1s (ГО)				O 1s (ГО и ВГО)						Группа
Пик	Энергия связи, эВ	ПШПВ, эВ	Отн. конц.	Пик	Энергия связи, эВ	ПШПВ, эВ		Отн. конц.		
						ГО	ВГО	ГО	ВГО	
1	284,6	1,22	0,61[1]							C-C
2	286,5	1,22	0,33	1	532,4	1,25	1,3	0,66	0,32	C-O-C
3	287,8	1,22	0,04	2	531,3	1,25	1,3	0,11	0,13	C=O
4	289,0	1,22	0,02	3	531,7	1,25		0,07		C(O*)O
				4	533,1	1,25		0,07		C(O)O*
				5	533,6	1,25	1,3	0,09	0,39	H_2O
				6	534,7		1,3		0,15	H_2O

[1]ПШПВ пика C 1s исходного спектра ВГО равна 0,63 эВ

Данные об относительных интенсивностях, энергиях связи и величинах полной ширины на половине высоты (ПШПВ) представлены в табл. 4. С учетом того факта, что пик с энергией 286,5 эВ соответствует группе С-О-С и ее относительной концентрации можно утверждать, что более половины всех атомов углерода связаны с кислородом. Концентрация кислорода, определенная на основе коэффициентов элементной чувствительности, равна 28,2% в ГО. С учетом результатов разложения спектра О 1s на компоненты около 25,7% атомов кислорода связано с атомами углерода. Необходимо подчеркнуть, что при разложении спектра С 1s на компоненты был использован спектр ВГО, в котором также присутствует кислород с концентрацией около 5,5%, но только 45% атомов кислорода связаны с углеродом, что следует из разложения спектра О 1s на компоненты (рис. 19в). Из рис. 19б и табл. 4 видно, что пик с максимальной интенсивностью принадлежит группе С-О-С. Пик с максимальной энергией связи в данном случае может быть приписан воде.

Спектр О 1s ВГО заметно отличается от спектра ГО по своему составу – основные состояния соответствуют H_2O. Относительные интенсивности различных состояний приведены в табл. 4. Таким образом, методом РФЭС показано, что восстановление ГО практически полное, и результаты согласуются с данными ИК-спектроскопии.

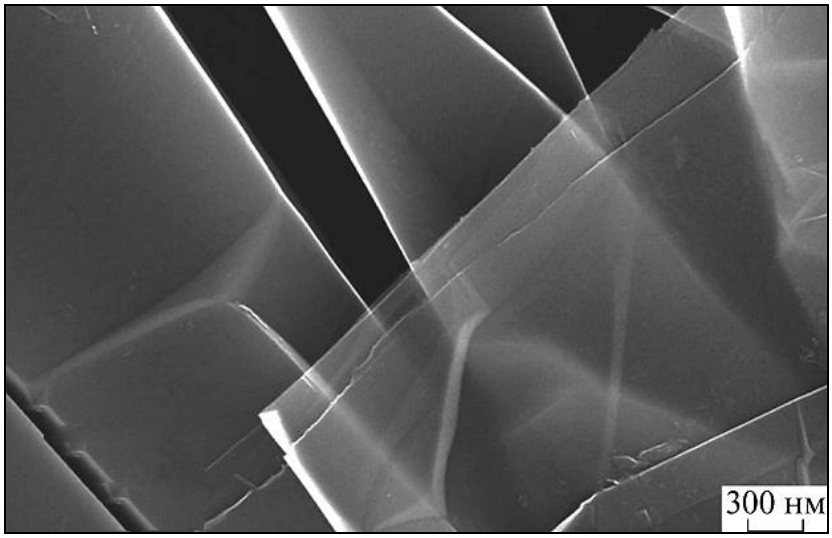


Рис.20. Изображение СЭМ чешуек из дисперсии ВГО в хлороформе

Для исследования методами СЭМ и АСМ была приготовлена дисперсия ВГО в хлороформе. На рис. 20 приведено СЭМ изображение чешуек дисперсии ВГО в $CHCl_3$. Методом СЭМ показано, что ВГО обладает слоистой структурой. Отчетливо видна «прозрачность» чешуек, которая свидетельствует о том, что количество слоев в них невелико (не более 10).

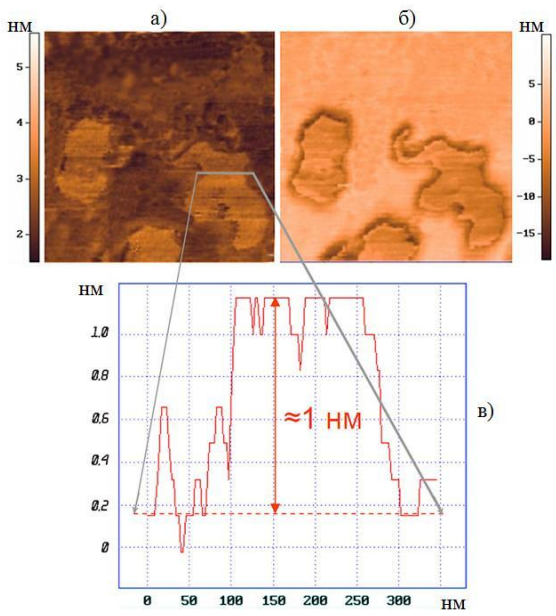


Рис.21. АСМ изображение пластинок из дисперсии ВГО в хлороформе: в режиме регистрации топографии (а), в режиме регистрации фазы (б), поперечное сечение чешуйки ВГО (в)

Методом АСМ установлено, что пластинки дисперсии ВГО в $CHCl_3$ имеют латеральные размеры от 40 до 200 нм, по толщине от 1 до 5 нм соответственно. По топологии в большинстве своем пластинки ВГО плоские. Изображение АСМ для отдельной частицы представлено на рис.21. Профилем вдоль линии сканирования показано, что отдельно взятая частица имеет толщину 1 нм (~2 графеновых слоя) и латеральный размер 150–200 нм.

На рис.22 приведена ПЭМ-микрофотография. На дифракционной картине ВГО получена идеальная гексагональная решетка графита, - это также косвенное свидетельство наличия однослойного ВГО в рассматриваемой области.

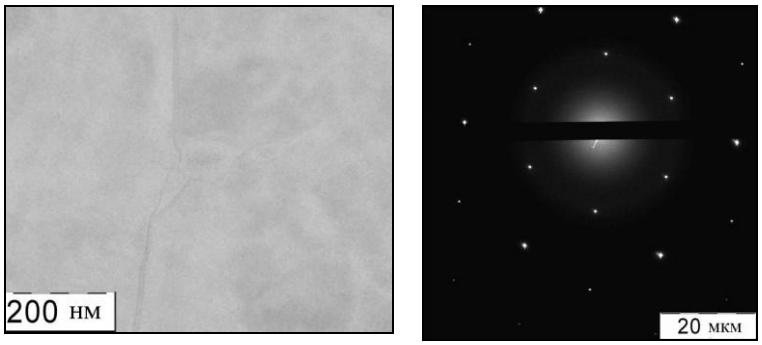


Рис.22. ПЭМ-изображение ВГО

В заключение по данному разделу можно отметить, что методами ИК-спектроскопии и РФЭС показано, что восстановление оксида графена происходит практически полностью, а остающийся кислород принадлежит воде, адсорбированной на поверхности чешуек графена. Методами СЭМ и АСМ показано, что толщина «графеновых» пластинок варьирует от 1 до нескольких нанометров, латеральные размеры – до нескольких микрон.

Была изучена диспергируемость полученного графена в различных растворителях (рис.23).

Рис.23. Фотография дисперсии графена в хлороформе и ДМФА (слева направо)

Показано, что дисперсии графена в гидрофобных и неполярных растворителях наиболее устойчивы (хлороформ, гексан) в отличие от оксида графена, наиболее устойчивого в гидрофильных и полярных растворителях (вода, спирт, ацетон). Лучше всего, полученный в данной работе графен диспергируется в N-метилпирролидоне (концентрация ~ 1,6 мг/мл).

Показано, что дисперсии ВГО в растворителях можно использовать для нанесения чешуек графена на подложки различной природы. Так, на рис.24 показан результат нанесения чешуек графена из хлороформенной дисперсии на кремниевые пластины методом спин-коатинг.

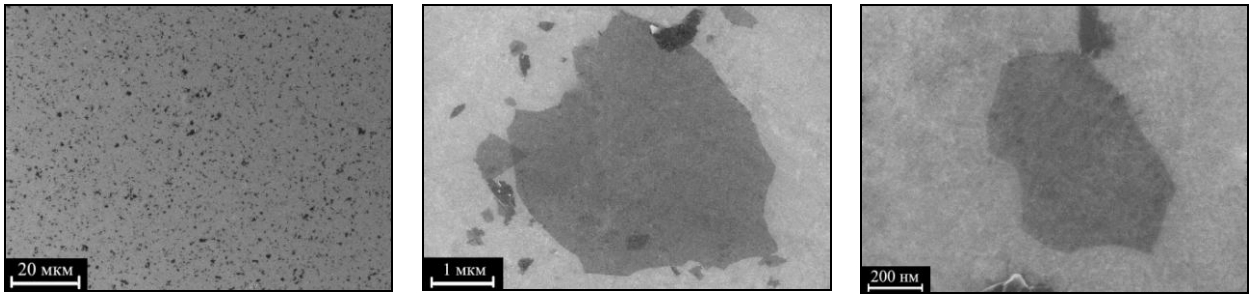


Рис.24. Изображение СЭМ чешуек графена на кремниевых пластинах

Таким образом, в результате проведенной работы одна из разновидностей графена – восстановленный оксид графена (ВГО) – получена, охарактеризована и стала доступной для дальнейших исследований и разработок.

Основные результаты и выводы

1) Исследовано диспергирование графита под действием мощного ультразвука в различных растворителях. Показано, что при этом образуется сложная смесь чешуек различной толщины. Установлено, что прямое диспергирование графита не может служить надежным методом получения значительных количеств чешуек графена с небольшим числом слоев (1-10).

2) Исследовано влияние различных факторов (выбор растворителя, условия УЗ-обработки) на процесс получения оксида графена из оксида графита, полученного по видоизмененной методике Хаммерса. Найдены условия воспроизводимого получения оксида графена в значительных количеств (граммы) высокого качества.

3) Состав, морфология и строение полученного оксида графена установлены с использованием методов ИК- и Раман-спектроскопии, C,H,N-анализа, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

4) Изучено взаимодействие дисперсии оксида графена с ионами металлов (Ag^{+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}) в воде. Показано, что модифицирование оксида графена ионами металлов сопровождается сборкой слоев оксида графена в каркасные структуры – композиционный материал нового типа.

5) Разработана оригинальная методика восстановления оксида графена сверхкритическим изопропанолом. Методами ИК-спектроскопии и РФЭС установлено, что сверхкритический изопропанол полностью удаляет кислородсодержащие функциональные группы с поверхности чешуек оксида графена. Разработанный способ позволил впервые получать десятки грамм графена.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Губин С.П., **Ткачев С.В.** Графен и родственные наноформы углерода.// М.: Книжный дом «Либроком». 2012. 104 с. (монография).
2. **Ткачев С.В.**, Буслаева Е.Ю., Наумкин А.В., Котова С.Л., Лауре И.В., Губин С.П. Графен, полученный восстановлением оксида графена. // Неорганические материалы 2012. т. 48. № 8. с. 909-915.
3. **Ткачев С.В.**, Буслаева Е.Ю., Губин С.П. Графен – новый углеродный наноматериал. // Неорганические материалы. 2011. т. 47. № 1. с. 5-14.
4. Губин С. П., **Ткачев С. В.** Графен и материалы на его основе. // РЭНСИТ. 2010. т. 2. № 1-2. с. 99-137.
5. Иони Ю.В., **Ткачев С.В.**, Булычев Н.А., Губин С.П. Ультрадисперсный нанографит // Неорганические материалы. 2011. т. 47. № 6. с. 671-677.
6. Иони Ю.В., **Ткачев С.В.,** Булычев Н.А., Губин С.П. Получение и строение ультрадисперсного нанографита // Труды Ежегодной научной конференции-конкурса ИОНХ РАН. г. Москва. 2010. с. 26-29.
7. Губин С.П., **Ткачев С.В.** Графен – новый углеродный наноматериал. // X юбилейная международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии». г. Ставрополь. 2010. с. 56-62.
8. **Ткачев С.В.**, Буслаева Е.Ю., Фатюшина Е.В., Губин С.П. Получение восстановленного оксида графена. // Тезисы доклада XIV международной научно-технической конференции: "Наукоемкие химические технологии-2012". г. Тула. 2012. с. 366.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н., профессору Губину С.П. за чуткое руководство, творческий подход к решению задач и ценные замечания в обсуждении результатов, д.х.н. Буслаевой Е.Ю. за помощь в реализации практической части работы, а также благодарит всех сотрудников лаборатории Химии наноматериалов ИОНХ РАН.

Автор признателен Муллакаеву М.С. за ценные советы при использовании ультразвуковой установки. Автор благодарит за помощь в проведении и интерпретации инструментальных исследований Котову С.Л., Наумкина И.В, Букалова С.С., Демину Л.И., Столярова И.П., Фатюшину Е.В., Трифонова А.С., Солдатова Е.С., Сапкова И.В.

Автор также признателен сотрудникам лаборатории Химии углеродных материалов кафедры Химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ.