

УДК 539.23

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ЕГО ХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДЛЯ СИНТЕЗА АЭРОГЕЛЕЙ

Ф. Султанов^{1,2*}, Б. Бакболат^{1,2}, Ч. Даулбаев^{1,2}, А. Уразгалиева^{1,2},
З.Азизов¹, З.Мансуров^{1,2}, S.S. Pei³

¹Институт проблем горения, Алматы, Казахстан

²Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

³Хьюстонский Университет, Центр перспективных материалов, Хьюстон, США

*fail_23@bk.ru

Абстракт

В настоящей работе показана возможность получения оксида графена из природного графита модифицированным методом Хаммерса. Полученный оксид графена был исследован методами ИК и Раман-спектроскопии, а так же сканирующей электронной микроскопией. Оксид графена служит основным материалом для синтеза трехмерных пористых структур – аэрогелей. Синтез аэрогелей состоит из химического восстановления оксида графена при 95°C, в ходе чего происходит самосборка графеновых слоев за счет восстановления –ОН-групп, локализованных на его поверхности в трехмерную структуру – гидрогель, который подвергается заморозке в жидком азоте с образованием частиц льда, которые, сублимируя, формируют поры аэрогеля. Параметры сублимации, температура среды и давление, значительно влияют на структуру формируемого образца. Экспериментальным путем были определены оптимальные параметры процесса сублимационной сушки: температура - -15°C, давление – 30-50 Па.

Ключевые слова: оксид графена, восстановление, аэрогель, гидрогель, графен

Введение

Графен получил большое внимание ученых различных отраслей науки и стал «звездным» материалом последних лет в виду своих удивительных свойств. 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.

Графен – это двумерный sp^2 -гибридизированный слой атомов углерода, который проявляет многими удивительными свойствами, такими как высокая удельная площадь поверхности, отличная механическая прочность и низкое электрическое сопротивление [1-2].

Однако практическое получение графена (процесс химического восстановления оксида графена) часто сопровождается уменьшением удельной площади поверхности, поскольку при химическом восстановлении слои графена легко пересекаются друг с другом в виду π - π взаимодействий.

Для получения графена с высокой

удельной площадью поверхности многочисленные ученые получают трехмерные структуры на его основе. Типичным трехмерным материалом на основе графена является аэрогель, который получают двумя основными методами: самосборка гидрогеля при процессе химического восстановления [3-9] и химическое восстановление гидрогеля после его самосборки [10-13].

При химическом восстановлении оксида графена важным этапом является выбор восстановителя для эффективного прохождения процесса восстановления.

Трехмерные графеновые структуры - гидрогели формируются при восстановлении оксида графена, функциональных –ОН групп, локализованных на его поверхности при использовании следующих химических восстановителей: $NaHSO_3$, Na_2S , йодисто-водородная кислота, гидразин, гидрохинон и витамин С [4, 14].

В работе [7] удельная площадь поверхности полученного образца составляет 512 m^2/g , так как восстановление оксида графена сопровождалось снижением количества ОН-групп в водной среде.

Однако авторы [11] синтезировали графеновый аэрогель путем первичной самосборки гидрогеля с его последующим термическим восстановлением в атмосфере азота. Удельная

площадь поверхности образца ВЕТ составила 1300 м²/г, что является самым высоким результатом, опубликованным за последние годы.

Авторами данной работы проведено получение оксида графена из природного графита модифицированным методом Хаммерса [16], исследование полученного оксида графена с последующим синтезом аэрогелей на его основе при его химическом восстановлении.

Экспериментальная часть

Природный графит чистотой 98 % был приобретен в Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. (г. Хьюстон, США).

Получение оксида графена из графита модифицированным методом Хаммерса

Для получения оксида графена из графита применялась модифицированная методика Хаммерса [15]. Графит, чистотой 98 % измельчали до фракции размером частиц 30–40 мкм с помощью механической мельницы. Навеску порошка графита (2 г) помещали в 46 мл серной кислоты при температуре 0 °С, после чего смесь перемешивали в течение 30 минут. По прошествии 30 минут в смесь порционно добавляли перманганат калия (6 г) при перемешивании. Во время энергичного перемешивания смесь подвергалась охлаждению, чтобы температура не достигла 20 °С. В результате реакции между серной кислотой и перманганатом калия происходило образование ионов металлов и сульфат ионов, которые, в свою очередь, участвовали в расслоении чешуек графита. Затем полученная смесь нагревалась до 30 °С и выдерживалась более 30 минут при данной температуре.

После остывания в смесь добавляли 92 мл дистиллированной воды. По прошествии 60 минут перемешивания реакцию останавливали посредством ввода большого количества дистиллированной воды и 30 %-ного раствора перекиси водорода (5 мл), что вызывало бурное вспенивание смеси и повышение температуры вплоть до 100 °С, после чего цвет смеси изменялся на ярко-желтый. Затем смесь тщательно промывали раствором соляной кислоты (1:10) для удаления образовавшихся ионов металлов.

Пастообразную смесь, собранную на фильтровальной бумаге, высушивали при температуре 60 °С до формирования агломератов. Полученный агломерат диспергировали в объ-

еме дистиллированной воды в течение 2–3 часов при медленном перемешивании с помощью стеклянной палочки.

После чего дисперсию промывали дистиллированной водой до достижения pH среды 7. Собранную пастообразную смесь подвергали ультразвуку в течение 1 часа для формирования водной дисперсии, после чего полученную коричневую жидкость центрифугировали при 4000 оборотов в минуту в течение 30 минут для удаления непрореагировавших частиц. Осевший на дно оксид графена высушивали в сушильном шкафу при 90 °С до постоянной массы.

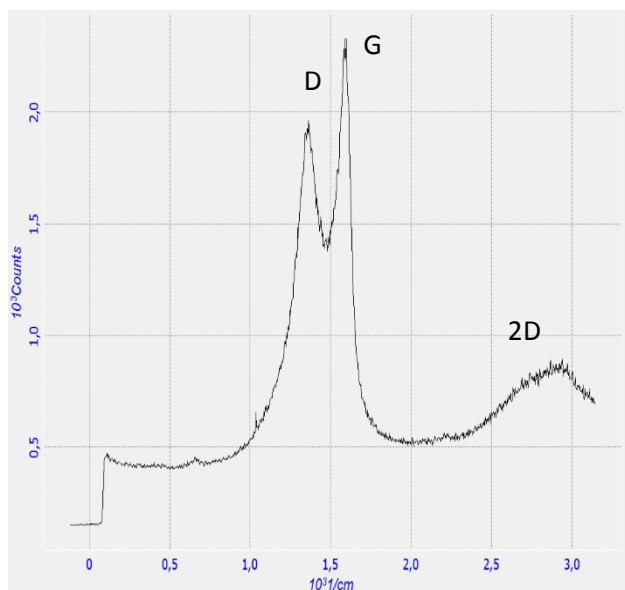
Синтез аэрогелей на основе полученного оксида графена

Синтез аэрогеля на основе оксида графена проводился в стеклянном контейнере с герметично закрывающейся крышкой, в которую добавляли взвешенное количество оксида графена (0,045 г) и дистиллированной воды (15 мл). Затем полученную смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 40 минут с образованием гомогенной водной дисперсии оксида графена (стойкая жидкость коричневого цвета). Далее к полученной дисперсии микрошприцом добавляли восстанавливающий агент – этилендиамин, доводя pH среды до 10–11, что по количеству в среднем составляло 60 мкл. После чего содержимое нагревалось в течение 5–7 часов в сушильном шкафу при температуре 95 °С с образованием. Гидрогель замораживался в жидком азоте, после чего помещался в откачивающую камеру с температурой среды от -5 до -15 °С. Давление в откачивающейся камере составляло 30–50 Па.

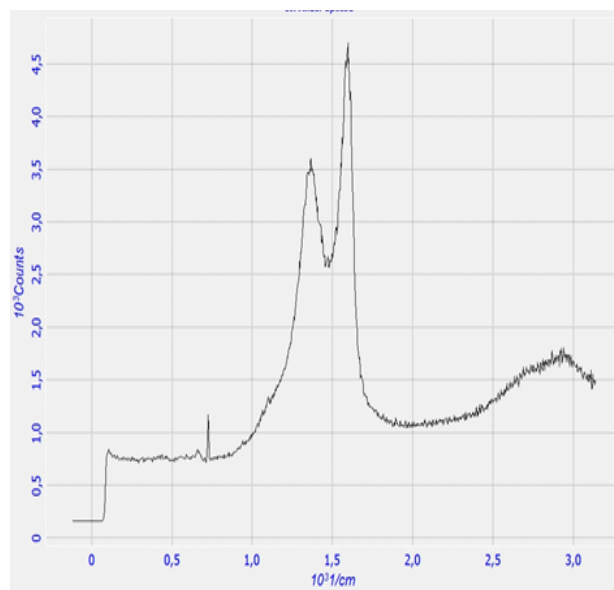
При данных условиях лед переходит в газообразное состояние, минуя жидкую фазу – сублимирует. В результате формируется пористая структура аэрогеля, т.к. при заморозке гидрогеля в жидком азоте происходит формирование его пор из-за образования микро и макро-частиц льда в его структуре, которые, сублимируя, оставляют пустоты.

Результаты и их обсуждение

Оксид графена, синтезированный из графита путем его химического окисления, представляет собой порошок в виде агломератов коричневого цвета. Для идентификации наличия слоев графена в полученном продукте применялась Рамановская спектроскопия.



а



б

Рис. 1 – Раман-спектры оксида графена в ацетоне (а) и оксид графена восстановленного этилендиамином в ацетоне (б) (D,G и 2D аналогичны рис. 1а)

Из рисунка 1 видны пики в области G - линии, которые характеризуют колебания системы sp^2 углеродных связей (~ 1580) – графитоподобная зона и 2 D – линия (~ 2700), являющаяся обертоном D – линии (~ 1350). Наличие D – линии у образцов оксида графена и восстановленного оксида графена является свидетельством образования дефектной структуры, а «размытие» 2 D – линии – о малом числе слоев в структуре графена.

На рисунке 2 представлены частоты колебаний связей различных групп оксида графена и восстановленного оксида графена, изученные методом ИК-спектроскопии. При сравнении ИК-спектров оксида графена и восстановленного оксида графена видно уменьшение интенсивности пика при 3414 см^{-1} , который характеризует частоту колебаний OH-группы. В случае ИК-спектра восстановленного оксида графена пик при 1721 см^{-1} , который характеризует валентные колебания C=O или сопряженные C=O-группы, не наблюдается. Интенсивность пика при 1621 см^{-1} , характеризующего деформационные колебания H_2O , пика при 1381 см^{-1} , характеризующего колебания C-OH-группы, а так же пика 1067 см^{-1} , характеризующего колебания C-O, в случае восстановленного оксида графена значительно ниже, чем у оксида графена. При этом пик при 1027 см^{-1} , ответственный за колебания эпоксидных

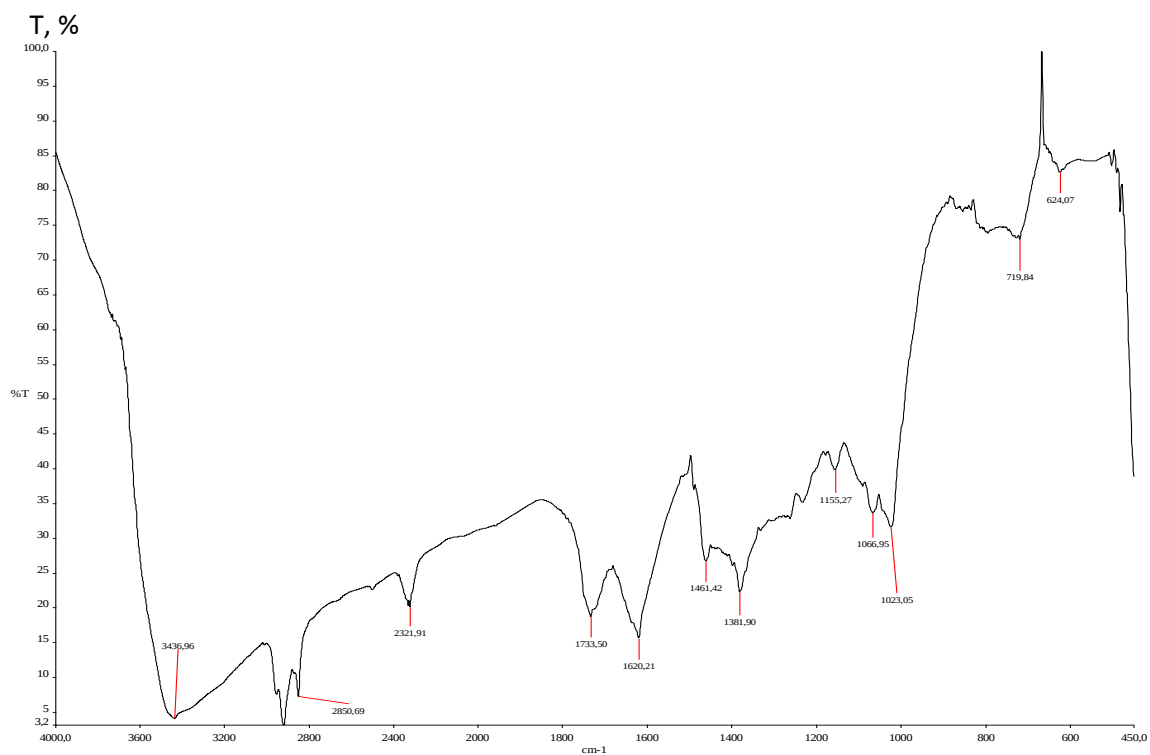
и пероксидных C-O-C групп в случае восстановленного оксида графена вообще отсутствует.

Согласно полученным результатам ИК-спектроскопии, можно утверждать, что восстановление, а также частичное аминирование кислородсодержащих групп оксида графена (C=O, -OH, C-OH, C-OC) происходит практически полностью.

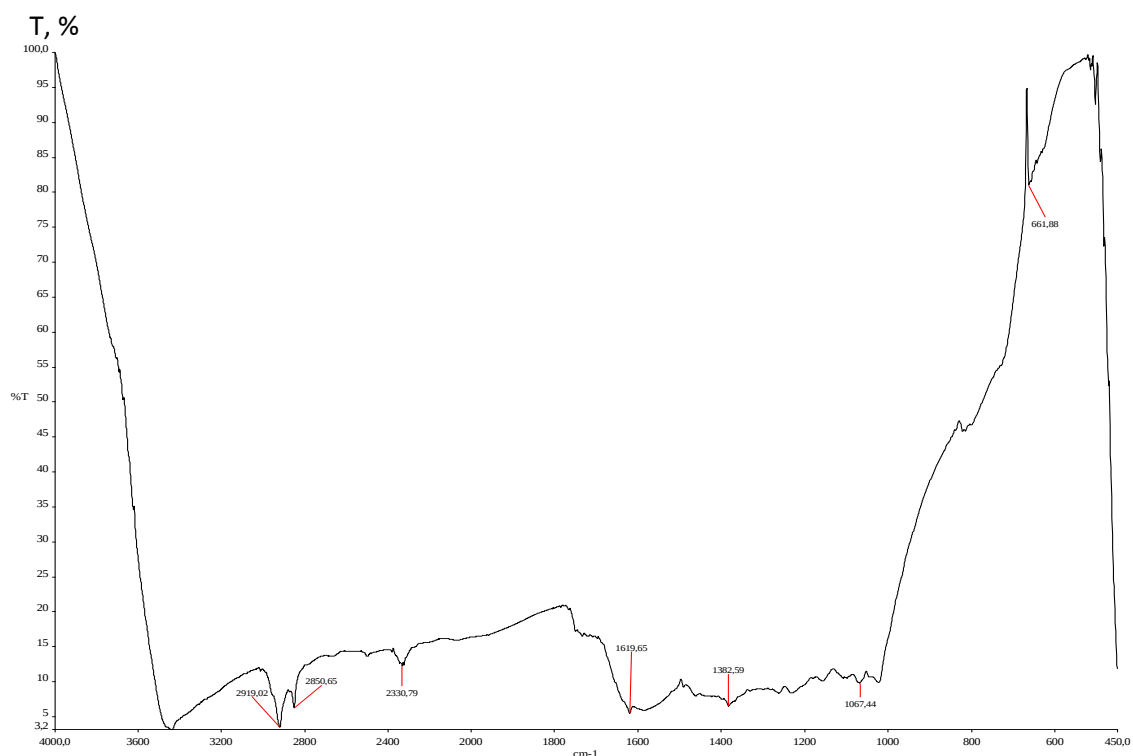
Для проведения исследований методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образцов оксида графена и восстановленного оксида графена, были приготовлены их дисперсии в ацетоне.

Из рисунка 3 видно, что полученный из графита модифицированным методом Хаммерса оксид графена, представлен слоистой структурой. В некоторых местах наблюдается некая прозрачность структуры, что говорит о малом содержании слоев графена в его структуре.

При химическом восстановлении полученного оксида графена этилендиамином (рН 10-11), с последующим его термальным восстановлением при $95\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6-7 часов, происходит изменение цвета порошка с коричневого на черный, что говорит о химическом восстановлении кислородсодержащих групп на поверхности его слоев.



а



б

Рис. 2 – ИК-спектры оксида графена (а) и восстановленного этилендиамином оксида графена (б)

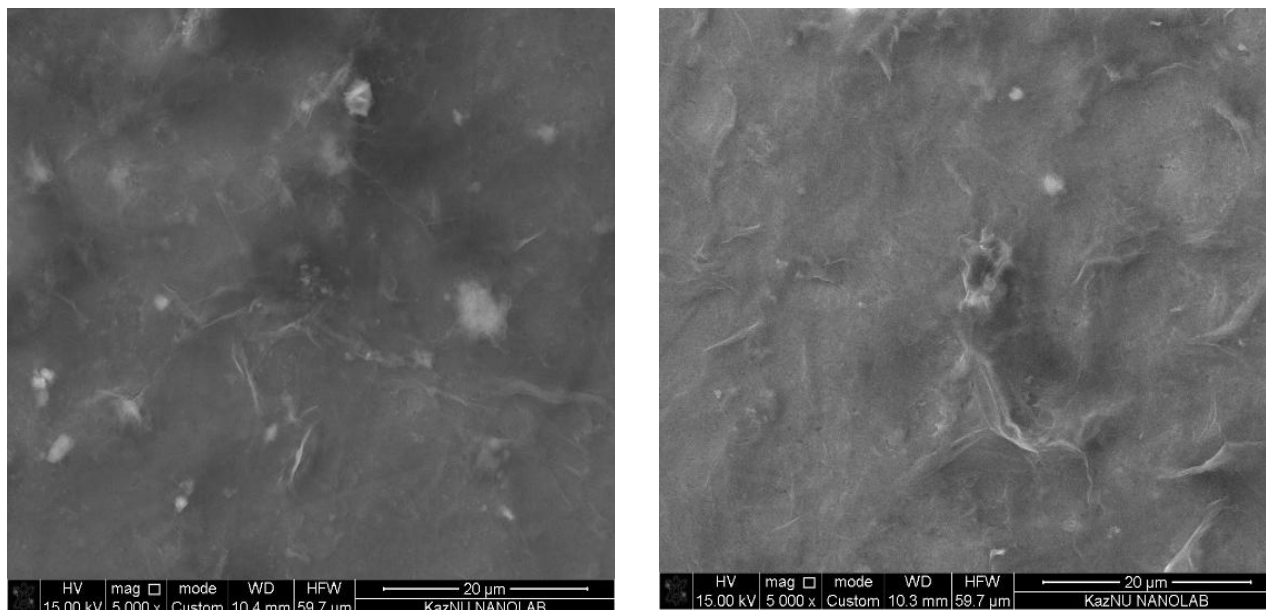


Рис. 3 – Снимки СЭМ оксида графена в ацетоне

Восстановленный оксид графена в ацетоне так же был изучен методом СЭМ. Как видно из рисунка 4, при химическом и термальном восстановлении оксида графена происходит образование связей между слоями графена, которые агрегируются и формируют глобулы.

Данное явление может служить ключевым фактором при синтезе аэрогелей на основе оксида графена путем его химического восстановления, что приводит к самосборке графеновых слоев в трехмерную цельную структуру гидрогеля.

В целом модифицированным методом Хаммерса из природного графита был получен оксид графена, который служит в качестве сырья для получения аэрогелей при его восстановлении и частичном аминировании этилендиамин.

При проведении синтеза аэрогелей на основе оксида графена важным этапом является создание его гомогенной и стабильной водной дисперсии. Было установлено, что при обработке ультразвуком 15 мл дистиллированной воды с навеской порошка оксида графена в течение 60 минут, происходило образование устойчивой дисперсии темно-коричневого цвета. Цвет дисперсии зависит от концентрации оксида графена в дисперсии.

Устойчивость оксида графена и его водной дисперсии в основном заключается в наличии карбоксильных групп в среде. Наиболее подходящее значение pH среды для формиро-

вания трехмерной структуры гидрогеля находится в интервале от 10 до 11. Было установлено, что при значении pH 12, что говорит о содержании большего количества этилендиамина в водной дисперсии, так же происходило сжатие образца.

Поэтому при синтезе аэрогелей на основе оксида графена, этилендиамин добавлялся специальным микрошприцом при постоянном перемешивании и замере pH используемой дисперсии. Наиболее благоприятный pH при использовании этилендиамина находился в интервале 10-10,7 (рисунок 5).

Интересным является то, что при самосборке графеновых слоев в трехмерную структуру при химическом восстановлении оксида графена, формируемый гидрогель принимает форму контейнера, в котором производится его восстановление.

Данное явление позволяет контролировать и задавать определенную форму образцу во время его синтеза.

В целом синтез аэрогелей на основе оксида графена заключается в 3-х основных этапах: создание водной дисперсии оксида графена под воздействием ультразвука; химическое восстановление оксида графена посредством ввода этилендиамина в качестве восстановительного агента и строительного блока с последующим нагревом при 95 °C в течении 6-7 часов; сублимационная сушка полученных образцов (рисунок 5).

Заключение

Авторами данной работы из природного графита был получен оксид графена модифицированным методом Хаммерса с его последующим химическим восстановлением этилендиамином. Результаты ИК-спектроскопии

показали, что восстановление оксида графена происходит практически полностью. Так же из представленных ИК-спектров видно, что происходит частичное аминирование слоев графена с образованием трехмерной структуры гидрогеля, впоследствии преобразованного в аэрогель посредством сублимационной сушки.

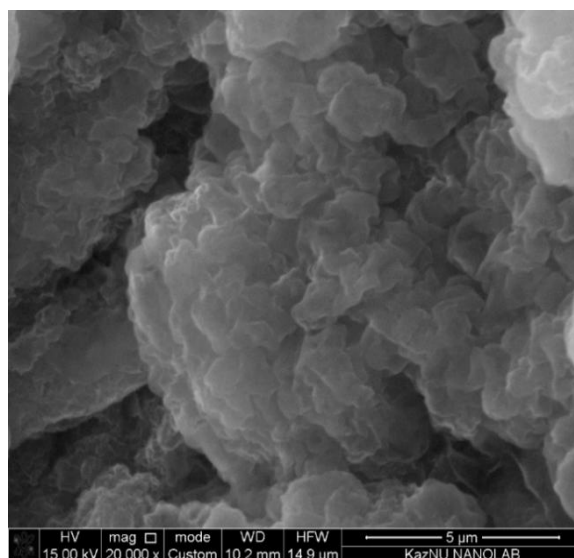
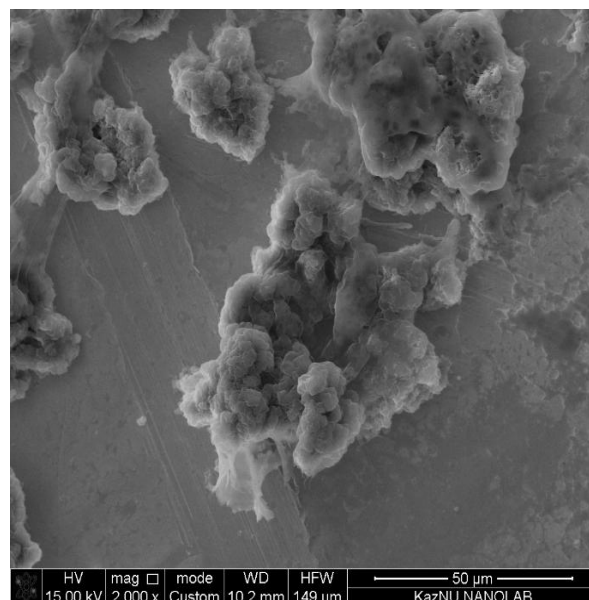
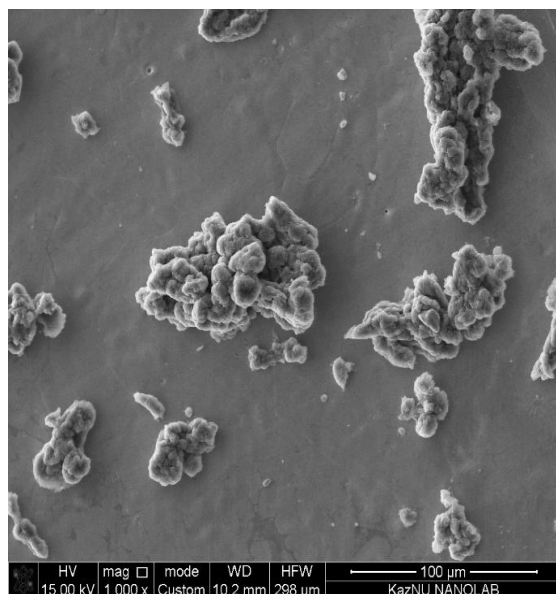


Рис. 4 – Снимки СЭМ оксида графена, восстановленного этилендиамином, с последующим нагревом при 95 °С в течение 6-7 часов

Литература

1. Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau CN: Superior thermal conductivity of single-layer graphene. Nano Lett 2008, 8:902-907.

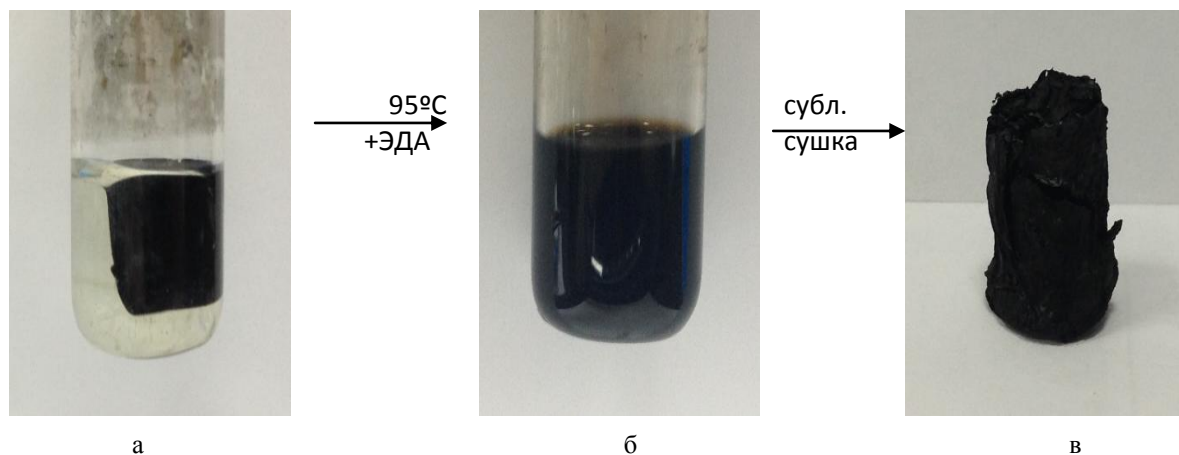
2. Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J: Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. Science 2008, 321:385-388.

3. Xu Y, Sheng K, Li C, Shi G: Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hy-

drothermal process. ACS Nano 2010, 4:4324-4330.

4. Chen W, Yan L: In situ self-assembly of mild chemical reduction grapheme for three-dimensional architectures. Nanoscale 2011, 3:3132-3137.

5. Pham HD, Pham VH, Cuong TV, Nguyen-Phan T-D, Chung JS, Shin EW, Kim S: Synthesis of the chemically converted graphene xerogel with superior electrical conductivity. Chem Commun 2011, 47:9672-9674.



а – водная дисперсия оксида графена (3 мг/мл; 15 мл); б – гидрогель на основе восстановленного оксида графена; в – образец аэрогеля на основе восстановленного оксида графена после сублимационной сушки

Рис. 5 – Иллюстрация процесса получения аэрогелей на основе оксида графена

6. Wang J, Shi Z, Fan J, Ge Y, Yin J, Hu G: Self-assembly of graphene into three-dimensional structures promoted by natural phenolic acids. J Mater Chem 2012, 22:22459-22466.

7. Zhang X, Sui Z, Xu B, Yue S, Luo Y, Zhan W, Liu B: Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources. J Mater Chem 2011, 21:6494-6497.

8. Sultanov F.R., Pei S S., Auyelkhankyzy M., Smagulova G., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A. Eurasian Chemico-Technological Journal. 16:265-269 (2014).

9. Z. Mansurov, Fail Sultanov, Shin-Shem Pei, Su-Chi Chang, Sirui Xing, Francisco Robles-Hernandez, Yu-Wen Chi, Kun-Ping Huang. Microwave Plasma Enhanced CVD graphene-based aerogels: synthesis and study // Proceedings of conference Carbon 2015, - 2015. - Germany, Dresden, - P.232

10. Wu X, Zhou J, Xing W, Wang G, Cui H, Zhuo S, Xue Q, Yan Z, Qiao SZ: High-rate capacitive performance of graphene aerogel with a

superhigh C/O molar ratio. J Mater Chem 2012, 22:23186-23193.

11. Worsley MA, Kucheyev SO, Mason HE, Merrill MD, Mayer BP, Lewicki J, Valdez CA, Suss ME, Stadermann M, Pauzauskie PJ, Satcher JH Jr, Biener J, Baumann TF: Mechanically robust 3D graphene macroassembly with high surface area. Chem Commun 2012, 48:8428-8430.

12. Worsley MA, Pauzauskie PJ, Olson TY, Biener J, Satcher JH, Baumann TF: Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity. J Am Chem Soc 2010, 132:14067-14069.

13. Worsley MA, Olson TY, Lee JRI, Wiley TM, Nielsen MH, Roberts SK, Pauzauskie PJ, Biener J, Satcher JH, Baumann TF: High surface area, sp²-cross-linked three-dimensional graphene monoliths. J Phys Chem Lett 2011, 2:921-925.

14. K.X. Sheng, Y.X. Xu, C. Li, G.Q. Shi. High-performance self-assembled graphene hydrogels prepared by chemical reduction of graphene oxide. Carbon 49 (8) (2011) 2878.

15. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 6. P. 1339-1339.

**OBTAINING OF GRAPHENE OXIDE AND ITS CHEMICAL
REDUCTION FOR SYNTHESIS OF AEROGELS****F.Sultanov^{1,2*}, B. Bakbolat^{1,2}, Ch. Daulbayev^{1,2}, A. Urazgaliyeva¹,
Z. Azizov¹, Z. Mansurov^{1,2}, S.S. Pei³**¹Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan²al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan³University of Houston, Center for Advanced Materials, Houston, USA

*fail_23@bk.ru

Abstract

In this paper, the possibility of obtaining of graphene oxide from natural graphite via Modified Hummer's method is shown. The obtained graphene oxide was studied by IR and Raman spectroscopy, as well as scanning electron microscopy. The resulting graphene oxide is the basic material for synthesis of three-dimensional porous structures - aerogels. Synthesis of aerogels includes chemical reduction of graphene oxide at 95 °C, and during it the self-assembly of graphene layers by restoring the -OH groups localized on its surface into a three-dimensional structure – hydrogel is occurred. In its turn, the resulting hydrogel is freezed in liquid nitrogen with formation of ice particles, which sublimating, are forming the pores of the aerogel. Parameters sublimation, such as temperature and pressure, significantly affect the structure of the formed sample. The optimal parameters of freeze-drying process were established as Temperature - -15 °C, Pressure - 30-50 Pa.

**АЭРОГЕЛЬ СИНТЕЗІ ҮШІН ГРАФЕН ОКСИДІНІҢ АЛЫНУЫ
ЖӘНЕ ОНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ.****Ф. Султанов^{1,2*}, Б. Бакболат^{1,2}, Ч. Даулбаев^{1,2}, А. Уразгалиева^{1,2},
З.Азизов¹, З.Мансуров^{1,2}, S.S. Pei³**¹Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан²Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан³Хьюстон Университеті, Перспективті материалдар орталығы, Хьюстон, АҚШ

*fail_23@bk.ru

Абстракт

Бұл жұмыста табиғи графиттен модифицирленген Хаммерс әдісі арқылы графен оксидін алу мүмкіндігі көрсетілген. Алынған графен оксиді ИК, Раман-спектроскопия және сканерлеуші электронды микроскопия көмегімен зерттелді. Графен оксиді үшөлшемді кеуекті құрылымды – аэрогельдер синтезі үшін негізгі материал болып табылады. Аэрогельдер синтезі графен оксидінің 95⁰С-та –ОН-топтарының химиялық тотықсызданып, графен қабаттарының өздігінен жиналуынан тұрады. Нәтижесінде алынған гидрогель сұйық азотта қатырылып, пайда болған мұз бөлшектерінің сублимациялануынан аэрогель кеуектері түзіледі. Түзілетін аэрогель құрылымы сублимация параметрлері, қоршаған ортаның температурасы мен қысымына байланысты болады. Эксперименттік әдіс арқылы сублимациялық кептіру процесінің оптималды параметрлері анықталды: температура - -15⁰С, қысым – 30-50 Па.