

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.06+546.26-162+546.03

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛЕНКИ ОКСИДА ГРАФЕНА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМИ ФЛЮИДАМИ (*изо*-C₃H₇ОН; H₂O)

© 2021 г. Ю. В. Иони^{a, b, *}, Ю. А. Грошкова^a, Е. Ю. Буслаева^a, С. П. Губин^a

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

^bМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125993 Россия

*e-mail: acidladj@mail.ru

Поступила в редакцию 29.12.2020 г.

После доработки 06.02.2021 г.

Принята к публикации 08.02.2021 г.

Пленка оксида графена, полученная удалением воды из дисперсии оксида графена, представляет собой характеристический диэлектрик. Слои оксида графена в такой пленке связаны между собой за счет ван-дер-Вальсовых взаимодействий функциональных кислородсодержащих групп и кластерной межслоевой воды. Показано, что после обработки пленки сверхкритическими флюидами на основе воды и изопропилового спирта ее прочная структура не разрушается, но происходит “графенизация” поверхности и она приобретает новые свойства. Полученные материалы исследованы методами физико-химического анализа (С, Н, N-анализ, РФА, ИК- и КР-спектроскопия). Электрофизическое исследование пленки, обработанной сверхкритическим изопропанолом, показало, что температурная зависимость соответствует узкощелевому полупроводнику, а удельное сопротивление, определенное четырехзондовым методом, при комнатной температуре составило ~3 Ом м/мм².

Ключевые слова: оксид графена, восстановленный оксид графена, сверхкритический изопропиловый спирт, сверхкритическая вода

DOI: 10.31857/S0044457X21060118

ВВЕДЕНИЕ

Химическая реакционная способность сверхкритических флюидов (СКФ) изучена в гораздо меньшей степени, чем традиционные области их применения в качестве экстракционных агентов или растворителей [1–3]. Сверхкритическим флюидам уделяется большое внимание как альтернативным реакционным средам, поскольку они легко доступны, экологичны, недороги, растворяют многие органические [4, 5] и неорганические материалы [6–9]. Они также обладают уникальными свойствами, промежуточными между свойствами газов и жидкостей. Таким образом, они имеют низкую вязкость, высокий коэффициент массопереноса, высокий коэффициент диффузии и способность растворяться в зависимости от давления [10]. В сверхкритическом состоянии получается однородная фаза, способная проникать внутрь пористых материалов и полностью растворяться в них. Перечисленные свойства в сочетании с высокой растворимостью органических материалов делают сверхкритические спирты отличными кандидатами для реакций экстракции и пиролиза, при

которых материал субстрата может быть расширен или разрыхлен, подвергнут пиролизу и легко извлечен [11, 12].

Ранее в работах [7, 13–15] мы показали, что изопропиловый спирт в сверхкритических условиях (СКИ) способен передавать два подвижных атома Н большому числу субстратов, а разработанный нами метод восстановления стал препаративным. Вполне естественно было применить его в активно развивающейся химии графена и его производных, например таких, как оксид графена (ОГ).

Оксид графена сегодня так же широко применяется в различных областях, как и графен. Несмотря на то, что он является основным прекурсором при синтезе графена способом сверху вниз, ОГ часто рассматривают как производное графена, содержащее от 30 до 60 мас. % кислорода в виде функциональных групп (–C=O, –COOH, –OH, C–O) [16, 17]. Оксид графена получают посредством УЗ-диспергирования предварительно полученного оксида графита в воде или других растворителях [18]. В отличие от графена, в структуре ОГ

отсутствует протяженная π -система связей, что определяет его диэлектрические свойства. Однако при нагревании или действии восстановителей в пластинках ОГ вновь возникают графеновые участки, что приводит к возникновению электропроводности в образцах [19–22]. Известная высокая электропроводность отдельных чешуек графена стимулировала появление работ по введению графена в полимеры [23], однако к созданию материалов с перспективным набором свойств пока это не привело. В полимерных матрицах невозможно в принципе реализовать протяженную структуру контактирующих между собой плоских чешуек графена, способную обеспечить высокую проводимость материала: непроводящая полимерная матрица изолирует чешуйки ОГ друг от друга, искажает их плоскую морфологию и т.п.

В нашей предыдущей работе [24] найдены условия гомополимеризации чешуек ОГ с образованием достаточно прочной эластичной полимерной пленки, где чешуйки ОГ достаточно прочно связаны между собой без добавления каких-либо связующих веществ. Прочная пленка ОГ полностью сохраняет свойства исходного вещества, химический и фазовый состав; она также является диэлектриком. Еще ранее было обнаружено, что порошок ОГ взаимодействует с СКИ с образованием графена, так называемого восстановленного оксида графена [25]. Поэтому настоящее исследование является логическим продолжением работ по изучению взаимодействия пленки ОГ со сверхкритическими флюидами на основе *изо*-C₃H₇ОН и Н₂О (СКВ), получены образцы с достаточно высокой электропроводностью, определена температурная зависимость проводимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид графена получали по модифицированному методу Хаммерса, описанному в [26], путем предварительной интеркаляции графита (graphite, powder, Sigma Aldrich) концентрированной серной кислотой Н₂SO₄, персульфатом аммония (NH₄)₂S₂O₈ и оксидом фосфора(V) Р₂O₅ и дальнейшего окисления избытком перманганата калия КМnО₄. Полученный продукт промывали путем центрифугирования смесью серной и соляной кислот и пероксида водорода для удаления продуктов реакции, а также избытком воды до нейтрального pH. Далее полученный осадок диспергировали в воде при помощи ультразвука до получения стабильной дисперсии оксида графена. Из дисперсии ОГ путем удаления воды получали плотную пленку ОГ черного цвета. Толщина пленки зависела от концентрации оксида графена; в настоящей работе она составляла 0.1 мм.

Восстановление пленок ОГ проводили в автоклавах при описанных ниже условиях. Для проведения синтеза брали нарезанную на небольшие полоски пленку (0.03 г) и 5.8 мл изопропанола. Автоклав помещали в воздушный термостат и после достижения критической температуры (280°C) выдерживали сутки при этой температуре. Для экспериментов с водой также брали пленку оксида графена массой 0.03 г, 5.1 мл воды и выдерживали в автоклаве в течение 24 ч при температуре 410°C. Переход в сверхкритическое состояние осуществлялся с помощью повышения температуры реактора и одновременно внутреннего давления флюида.

После вскрытия автоклавов, промывания и высушивания пленки наблюдали существенное (40–50%) уменьшение массы. Уменьшение массы происходило за счет протекания процессов восстановления кислородсодержащих групп и превращения ОГ в графеновую структуру.

Анализ образцов проводили на С,Н,N-анализаторе EA1108 Carlo Ebra Instruments (Италия). Сгорание пленок оксида графена обеспечивалось добавлением в капсулу Со₂О₃. Навеску образца массой до 1 мг сжигали в автоматическом режиме в реакционной трубке анализатора при 980°C при импульсной подаче кислорода. Продукты сгорания поступали в нижнюю часть реакционной трубки, соединенную с катализатором окисления и восстановленной медью. Полный анализ продуктов сгорания осуществляли с помощью детектора по теплопроводности с обработкой полученных хроматографических данных на компьютере.

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

Спектры комбинационного рассеяния образцов снимали на рамановском спектрометре Renishaw In Via. Длина волны лазера 514 нм (Ar, 20 мВт), мощность варьировали в интервале 0.00005–100% с помощью ND-фильтров. Исследование образцов осуществляли при комнатной температуре на воздухе в геометрии обратного рассеяния с помощью конфокального микроскопа Leica DMLM (100' объектив), фокусное расстояние 250 мм, размер пучка лазера меняли от 1 до 300 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В водных коллоидных дисперсиях системой таких сильно анизотропных наночастиц, в которых соотношение латеральных размеров к толщине больше 1 : 1000, можно управлять лишь в определенных пределах [27]. Полифункциональные чешуйки ОГ в водной дисперсии при комнат-

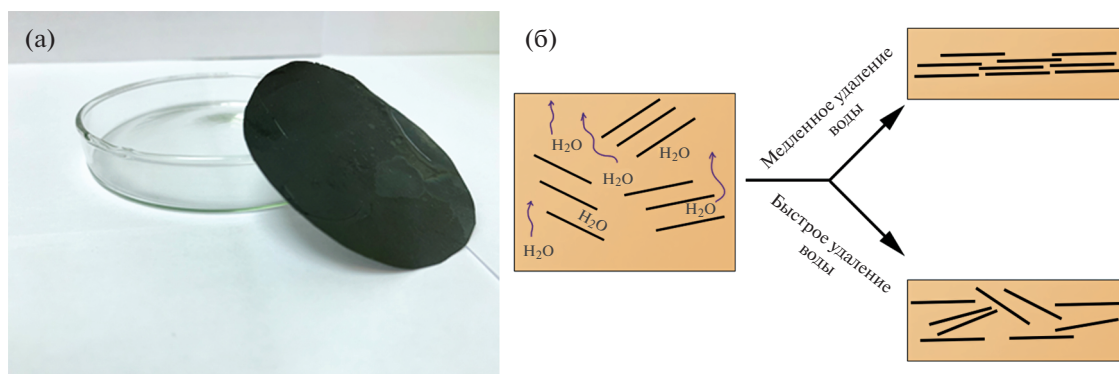


Рис. 1. Фотография пленки оксида графена (а) и схематическое изображение укладки слоев оксида графена при ее образовании (б).

ной температуре выстраиваются параллельно плоскому дну сосуда. При этом происходит их седиментация с образованием прочной пленки гомополимера ОГ (рис. 1а). Важно отметить, что существенную роль играет скорость удаления воды. Если удалять воду посредством быстрого нагрева, то пленка будет образовываться неравномерно, с большим количеством дефектов и неоднородной толщиной. Напротив, медленное постепенное испарение воды приводит к получению гладкой равномерной пленки, подобной классическим полимерным пленкам (рис. 1б). Толщина ее легко контролируется и зависит от концентрации исходной дисперсии ОГ и объема сосуда. Она представляет собой плотный однородный материал черно-коричневого цвета, стабильна на воздухе при комнатной температуре и не изменяется с течением времени. Пленка ОГ прекрасно изгибается, скручивается, обладает определенной прочностью, т.е. ведет себя подобно обычному полимерному материалу. Пленка ОГ легко редуцируется в воду или в систему вода–спирт с образованием стабильного коллоидного раствора.

Элементный (табл. 1) и рентгенофазовый анализ полученной из дисперсии пленки указывает на то, что ее состав не отличается от состава исходного порошка ОГ; ИК- и КР-спектры также практически совпадают [22]. Иными словами, можно говорить о гомополимерной структуре оксида графена, которая содержит только протяженную систему чешуек ОГ и находящуюся между ними межслоевую воду в виде 2D-кластеров. Прочность пленки обеспечивается ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, возникающими между чешуйками и водородными связями кислородсодержащих функциональных групп с входящей в структуру пленки кластерной водой.

Элементный состав пленки после обработки в СКФ показал, что содержание углерода, а следовательно, и степень “графенизации” увеличива-

ются за счет удаления большинства О-содержащих функциональных групп с поверхности ОГ.

По данным РФА очевидно исчезновение пика $2\theta = 11.5^\circ$ (рис. 2), соответствующего фазе оксида графена, и появление пика фазы графита при $2\theta = 26.5^\circ$ после обработки в СКФ. Следует отметить, что пик пленки ОГ-СКВ более размытый по сравнению с пиком пленки ОГ-СКИ, что, скорее всего, свидетельствует о разной степени восстановления (“графенизации”). Те же самые выводы получены и при изучении ИК-спектров, в которых отсутствуют основные пики, характерные для структуры оксида графена и присутствующие в исходной пленке до восстановления СКФ (рис. 3).

Зарегистрированный ИК-спектр исходной пленки ОГ (рис. 3) содержит все три типичных диапазона поглощения: высокочастотный ($3600\text{--}2400\text{ см}^{-1}$), средней частоты (отчетливые пики в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) и так называемая область “отпечатков пальцев” — диапазон с пиками в интервале $900\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Пленка ОГ представляет собой протяженную ароматическую углеродную систему, покрытую разнообразными функциональными группировками: C--O--C , --OH , --COOH

Таблица 1. Элементный состав образцов исходного порошка ОГ и пленки до и после обработки СКФ

Вещество	С	Н	О* (расчет)
	%		
Порошок ОГ	58	2.15	37.0
Пленка ОГ исходная	60	2.25	37.75
Пленка ОГ после обработки в СКИ (ОГ-СКИ)	86.5	0.67	12.83
Пленка ОГ после обработки в СКВ (ОГ-СКВ)	92.28	0.39	7.33

* Приведены усредненные данные анализа; образцы также содержат в своем составе S, N.

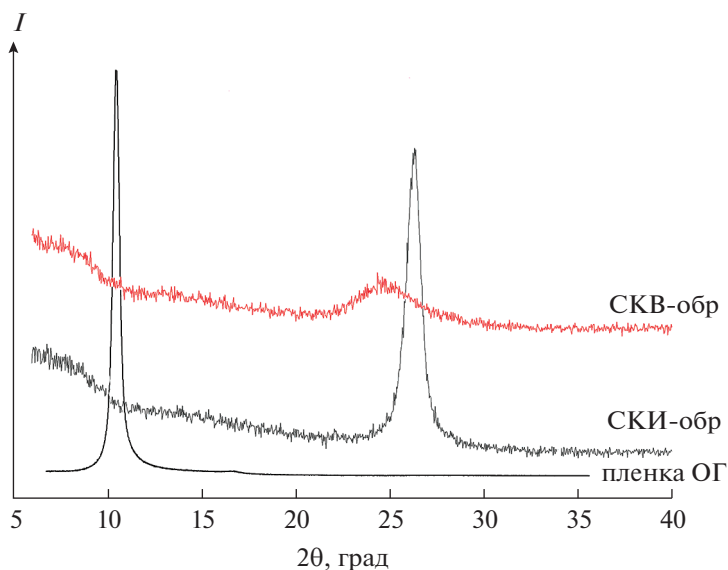


Рис. 2. РФА исходной и обработанной в СКФ пленок оксида графена.

и $\text{C}=\text{O}$. Стоит также отметить интенсивный размытый пик, соответствующий колебаниям —ОН-группы в связанной воде в оксиде графена ($\sim 3100\text{ см}^{-1}$). После обработки в СКФ отчетливо видно исчезновение основных кислородсодержащих групп с поверхности оксида графена, а также связанной воды.

Кроме ИК-спектроскопии, которая затрагивает поверхностные группы образцов, провели исследования методом КР-спектроскопии (Раман-спектроскопии) (рис. 4). Из полученных данных видно, что в образцах присутствует ароматическая структура атомов углерода в sp^2 -гибризованном состоянии, характеризующаяся D-пиками в области 1590 см^{-1} и G-пиками в области 1350 см^{-1} .

После обработки сверхкритическими флюидами и вскрытия автоклавов, промывания и высушивания пленки наблюдали существенное (40–50%) уменьшение массы, которое происходило за счет протекания процессов восстановления кислородсодержащих функциональных групп и “графенизации” ОГ. Наиболее значимым и до сих пор требующим объяснения остается тот факт, что после восстановления в жестких условиях СКФ пленка не рассыпалась (хотя остаточного количества кислорода в ее структуре явно не должно было хватать для связывания чешуек между собой), как это происходило в ОГ.

Электрофизические исследования

Электрофизические измерения исходной пленки оксида графена, проведенные четырехзондовым методом, показали, что ее удельное поверхностное сопротивление составляет 3.7 МОм/м . Съемку образцов после обработки СКФ также производили четырехконтактным методом, чтобы исключить вклад контактного сопротивления; расстояние между потенциальными электродами составляло 6 мм, измерительный ток 150 мА (рис. 5). Эффектов непостоянства сопротивления во времени замечено не было. Температурная зависимость соответствует узкощелевому полупроводнику. Оцененное удель-

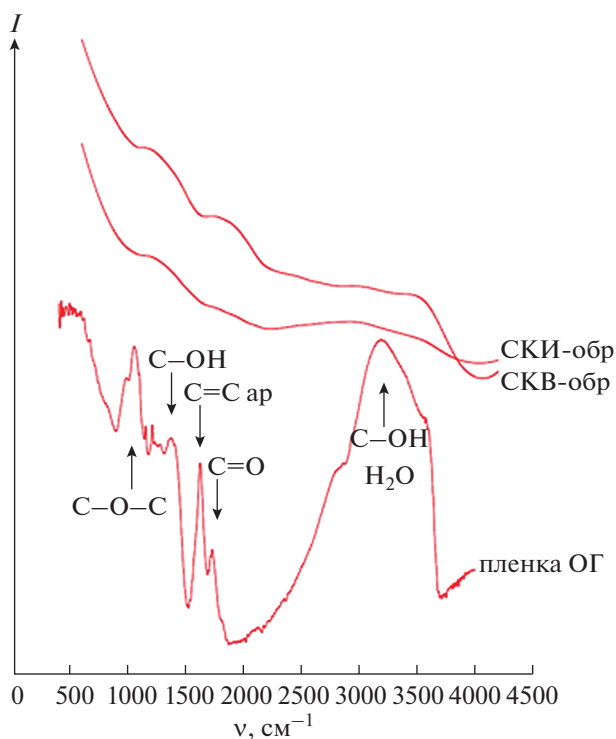


Рис. 3. ИК-спектры исходной и обработанных в СКИ и СКВ пленок оксида графена.

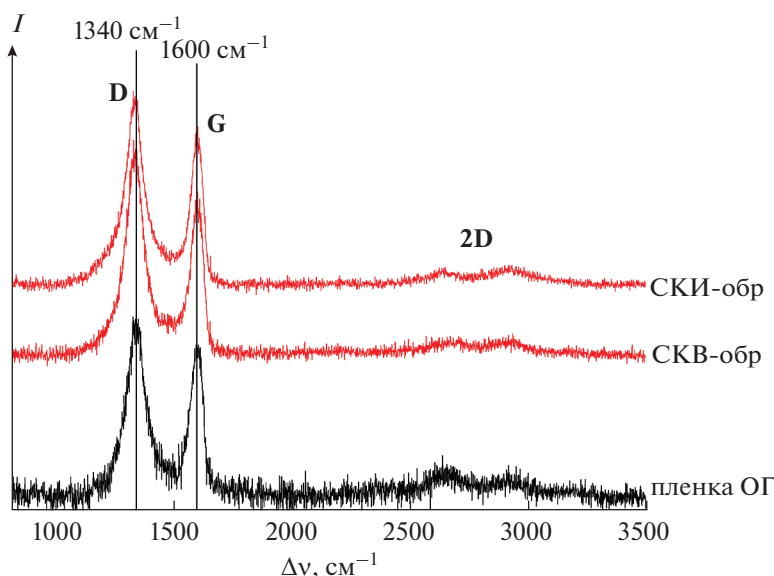


Рис. 4. Спектры КР исходной и обработанных в СКИ и СКВ пленок оксида графена.

ное сопротивление пленки, обработанной СКИ, при комнатной температуре (считая, что сечение образца составляет 1 мм²) составило ~3 Ом м. По справочным данным, сопротивление графитовых соединений (при 20°C) находится в интервале 0.3–0.6 Ом м. Можно предположить, что в данном образце много аморфной составляющей либо дефектов, которые сильно повышают сопротивление.

После обработки СКВ (4 контакта, измерительный ток 100 мкА, расстояние между контактами 0.6 см) видно, что сопротивление стало ниже примерно в 2.5 раза. Несмотря на то, что кри-

вые не вполне гомотетичны, энергия активации, по-видимому, становится ниже. Сопротивление также становится ниже, что хорошо согласуется с уменьшением количества О-групп и увеличением “графенизации” поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленку оксида графена, полученную медленным удалением воды из дисперсии, можно рассматривать как полимер, где в рамках классической теории строения полимеров первичные чешуйки оксида графена представляют собой макромолекулы, связанные между собой в надмолекулярные структуры и определяющие физико-механические свойства пленки. Полученная нами пленка ОГ сохраняет свою прочную структуру при обработке в сверхкритических флюидах при достаточно жестких условиях; полностью объяснить данное явление пока невозможно. Установлено, что после обработки в СКФ происходит удаление связанной воды, восстановление кислородсодержащих функциональных групп и частичное “залечивание” структурных дефектов, т.е. идет процесс “графенизации” полимерной пленки.

После СКФ-обработки пленка из типичного полимерного диэлектрика превращается в электропроводящий полимер, проводимость которого увеличивается в 2.5 раза при замене СК C₃H₇OH на СК H₂O.

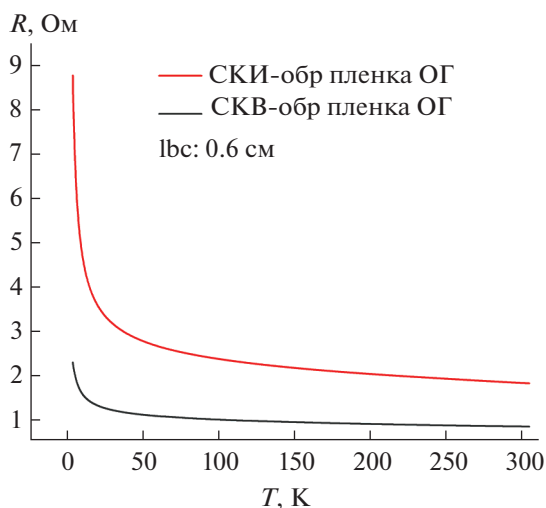


Рис. 5. Электрофизические измерения сопротивления пленки оксида графена после обработки СКФ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность д. х. н., проф. А.Р. Каулю за проведение электрофизических измерений пленок оксида графена после обработки в СКФ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-893.2020.8. Испытания образцов пленок оксида графена выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lyubimov S.E., Rastorguev E.A., Lubentsova K.I. et al. // Tetrahedron Lett. 2013. V. 54. P. 1116.
2. Hyde J.R., Lester E., Kingman S. et al. // Appl. Sci. Manufact. 2006. V. 37. № 11. P. 2171.
3. Kiran E., Debenedetti P.G., Peters C. // J. Supercritical Fluids. Fundamentals and Applications. Netherlands: Springer, 2000. 596 p.
4. Lyubimov S.E., Rastorguev E.A., Petrovskii P.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2012. V. 6. № 8. P. 883.
5. Polevaya V., Vorobei A., Gavrikov A. et al. // Polymers. 2020. V. 12. P. 2468.
6. Егорышева А.В., Бурков В.И., Буслаева Е.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 6. С. 992.
7. Каргин Ю.Ф., Кожбахтеев Е.М., Буслаева Е.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 12. С. 1948. [Kargin Yu.F., Buslaeva E.Yu., Gubin S.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. T. 49. № 12. C. 1807.]
8. Ustinovich K.B., Ivanov V.V., Tokunov Y.M. et al. // Molecules. 2020. V. 25. № 18. P. 4061.
9. Yorov K.E., Kolesnik I.V., Romanova I.P. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2021. P. 105009. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105099>
10. Madras G., Kolluru C., Kumar R. // Fuel. 2004. V. 83. № 14–15. P. 2029.
11. Houn P., Murakami Y., Shimoyam Y. // J. Supercrit. Fluids. 2020. V. 163. P. 104885.
12. Cossey H.L., Guigard S.E., Underwood E. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2019. V. 154. P. 104599.
13. Soloveva A.Y., Ioni Y.V., Buslaeva E.Y. et al. // Inorg. Mater. 2013. V. 51. № 8. P. 923.
14. Ioni Y.V., Voronov V.V., Naumkin A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 60. № 6. P. 783.
15. Buslaeva E.Y., Kraevskii S.V., Groshkova Y.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 5. <https://doi.org/10.1134/S0036023620010040>
16. Dimiev A.M., Siegfried E. Graphene Oxide: Fundamentals and Applications. Chichester: John Wiley & Sons, 2017. 464 p.
17. Dreyer D.R., Park S. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 228.
18. Ahmad R.T.M., Hong S.-H., Shen T.-Z. et al. // Carbon. 2016. V. 98. P. 188.
19. Бабаев А.А., Зобов М.Е., Корнилов Д.Ю. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 43.
20. Бабаев А.А., Зобов М.Е., Корнилов Д.Ю. и др. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 6. С. 820.
21. Park S., Ruoff R.S. // Nat. Nanotech. 2009. V. 4. P. 217.
22. Ziatdinov A.M., Saenko N.S., Skrylnik P.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 133. <https://doi.org/10.1134/S0036023620010210>
23. Kuilla T., Bhadra S., Yao D. et al. // Progress Polymer Sci. 2010. V. 35. № 11. P. 1350.
24. Иони Ю.В., Грошкова Ю.А., Губин С.П., Буслаева Е.Ю. // Рос. нанотехнологии. 2020. Т. 15. № 2. С. 45.
25. Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Наумкин А.В. и др. // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 8. С. 909.
26. Tian L., Wang X., Cao L. et al. // J. Nanomater. 2010. V. 2010. Art. 742167. <https://doi.org/10.1155/2010/742167>
27. Padmajan Sasikala S., Lim J., Hokim I. et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 16. P. 6001.