

УДК 546.26-162:544.169

Е.С. Папаянина, М.В. Савоськин, А.Н. Вдовиченко, М.Ю. Родыгин,
М.А. Компанец, И.А. Опейда

ОБРАЗОВАНИЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДА ГРАФИТА

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
Национальной академии наук Украины
ул. Р.Люксембург, 70, Донецк, 83114, Украина, E-mail: elena.papayalina@gmail.com*

Исследована сравнительная эффективность восстановителей оксида графита различной химической природы. Обнаружено, что 9,10-дигидроантрацен является существенно более эффективным восстановителем среди известных, его использование позволило получить графеноподобные углеродные частицы со значением атомного соотношения О/С, достигающим 0.03.

Ключевые слова: оксид графита, восстановление, 9,10-дигидроантрацен, графеноподобные частицы

ВВЕДЕНИЕ

Масштабирование процессов получения графеноподобных углеродных материалов в мягких условиях неожиданно вызвало существенные экспериментальные трудности, связанные с удержанием большого количества графенов в виде дисперсии [1]. В этой связи актуальными становятся методы, основанные на химическом восстановлении расслоенных частиц оксида графита, поскольку он легко расслаивается в водных средах до чешуек одноатомной толщины [2]. Полученные из них графеноподобные углеродные частицы за счет остаточных функциональных групп гораздо легче образуют стабильные суспензии [3]. Такие частицы уже стали объектом пристального внимания для использования в создании современных материалов и устройств [4, 5]. Однако, как следует из анализа литературы, большая часть известных химических методов восстановления не позволяет добиться значения атомного соотношения О/С ниже 0.08 [6]. В этой связи поиск более эффективных восстановителей представляет как научный, так и практический интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы оксида графита были синтезированы по методу Броди [7, 8] при варьировании количества KClO_3 (9.6–16–32) граммов на один грамм графита. Полученные

образцы далее обозначены GO-9.6, GO-16, GO-32, соответственно. В качестве восстановителей оксида графита были использованы как ставшие обычными для химии оксида графита гидрохинон [9], гидразин-гидрат [10] и борогидрид натрия [11], так и более традиционный для химии угля тетралин [12, 13], а также 9,10-дигидроантрацен.

Восстановление гидрохиноном вели в среде водного аммиака при 50 °С по методике [9]. Реакцию с гидразин-гидратом осуществляли в водной среде при 70 °С в течение 24 ч [10], для более глубокого восстановления использовали добавки едкого натра.

Восстановление борогидридом натрия проводили в водной среде по модифицированному методу [11]. Предварительно дисперсию оксида графита обрабатывали ультразвуком в течение 3 ч, после чего добавляли восстановитель и выдерживали при 70 °С в течение 3 ч. Графеноподобные частицы выделяли экстракцией октанолом или толуолом.

Восстановление тетралином проводили без использования растворителя, а реакцию с 9,10-дигидроантраценом осуществляли в среде хлорбензола. В обоих случаях реакцию вели при 140 °С.

Спектры ^{13}C MAS NMR исходных оксидов графита и восстановленных образцов регистрировали с использованием спектрометра Bruker

Avance II 400. Использовали 4 мм роторы из ZrO_2 , частота вращения 9.6–10 кГц. В качестве стандарта использовали DSS (4,4-диметил-4-силапентан-1-сульфонат натрия, 0 ppm для ^{13}C). Спектры без кросс-поляризации (direct pulse method) записаны при длительности импульса 4.5 мкс (90°), времени выборки 41.0 мс и задержке 30 с. Количество сканов – 10000.

Морфологию исследуемых объектов изучали с применением растрового электронного микроскопа JSM-6490LV фирмы «JEOL». Изображения во вторичных электронах получены при ускоряющем напряжении 10 кВ.

Содержание воды в образцах определяли по методу К. Фишера (870 KF Titrino plus Metrohm).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из таблицы, в исходных образцах оксидов графита по мере увеличения глубины окисления содержание углерода несколько снижается, однако остается в диапазоне 60–70 %. При этом атомное соотношение O/C для исходных образцов варьирует от 0.31 до 0.51.

Таблица. Восстановление оксида графита различными реагентами

Образец	Реагент	C*, %	O*, %	H*, %	H ₂ O, %	O/C**
GO-9,6	–	69.51	28.87	1.62	12.41	0.31
	NaBH ₄ , октанол***	75.67	20.27	4.06	7.54	0.20
	NaBH ₄ , октанол***, ЦПХ****	77.64	18.71	3.65	7.39	0.18
	NaBH ₄ , толуол***	82.8	15.08	2.12	14.0	0.14
GO-16	–	60.51	38.17	1.32	8.54	0.47
	тетралин	77.42	21.40	1.18	1.40	0.21
	9,10-дигидроантрацен	94.05	4.32	1.63	0.44	0.03
GO-32	–	59.13	39.85	1.02	11.27	0.51
	гидрохинон	58.24	40.01	1.75	3.64	0.52
	гидразин-гидрат	68.86	28.92	2.22	10.08	0.31
	гидразин-гидрат в 0.06 М NaOH	75.31	22.49	2.20	6.78	0.22
	гидразин-гидрат в 0.6 М NaOH	80.12	18.25	1.63	8.93	0.17

* – в расчете на сухое вещество; ** – атомное соотношение; *** – экстрагент; **** – использовали добавки цетилпиридиний хлорида

Оказалось, что гидрохинон практически не восстанавливает оксид графита, тогда как два более энергичных восстановителя – гидразин и борогидрид натрия позволили понизить соотношение O/C до 0.2 и даже менее, что близко к результатам, полученным в работах [10, 11]. Подобную восстановительную активность проявил тетралин. Неожиданно оказалось, что переход к 9,10-дигидроантрацену позволил практически полностью восстановить частицы оксида графита и достичь значения параметра O/C в получаемом продукте на уровне 0.03, что является своеобразным рекордом среди известных восстановителей.

Рассмотрим более подробно особенности восстановления оксида графита каждым из восстановителей. Известно, что гидразин-гидрат весьма активно восстанавливает карбонильные соединения, а также раскрывает эпоксидные циклы. Учитывая то, что в оксиде

графита, полученном по методу Броди, карбонильные группы либо отсутствуют, либо содержатся в малых количествах, а эпоксидные, как было показано нами, практически отсутствуют [8], группами, способными восстанавливаться гидразином, являются пероксидные, гидропероксидные и частично гидроксильные.

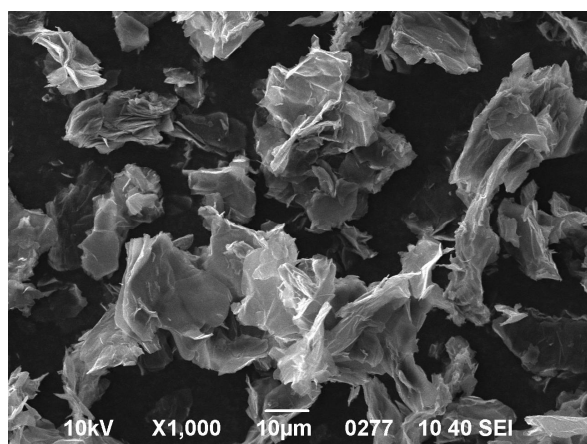
Как видно (таблица), восстановление гидразин-гидратом без добавок щелочи при $70^\circ C$ приводит к снижению параметра O/C с 0.51 до 0.31. Введение в реакционную смесь щелочи приводит к дальнейшему снижению значения O/C до 0.22 в 0.06 М и даже до 0.17 в 0.6 М NaOH. Дезоксигенация оксида графита растворами щелочей отмечена в работе [14], то есть наблюдаемый эффект связан либо с активацией гидроксильных и пероксидных групп, либо с распадом последних под действием щелочи. Оставшийся в продуктах восстановления кислород, по-видимому,

следует отнести к гидроксильным группам, инертным в отношении гидразина. О правильности этого вывода дополнительно свидетельствует близкое к единице значение атомного соотношения О/Н в составе восстановленного продукта.

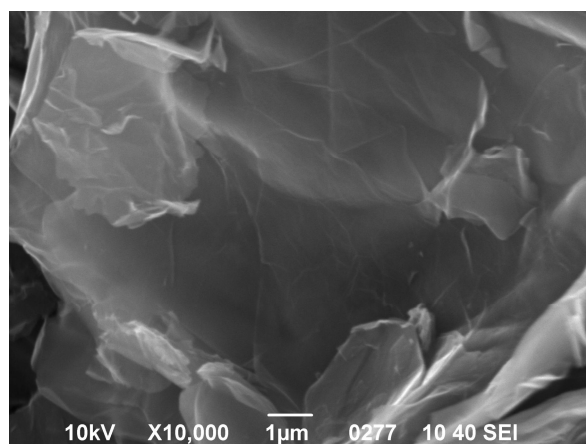
Борогидрид натрия проявляет восстановительную способность по отношению к альдегидам и кетонам [15], однако, как было отмечено выше, эти функциональные группы в оксиде графита либо содержатся в небольших количествах, либо отсутствуют. Очевидно, восстановлению подвергаются гидроксильные и пероксидные группы оксида графита. Хотя в работе [15] указано, что гидроксильные группы данным реагентом не восстанавливаются, наши данные свидетельствуют, что часть гидроксильных групп, по-видимому в составе гликолевых фрагментов, вступает в эту реакцию.

При восстановлении оксида графита борогидридом натрия параметр О/С снижается с 0.31 до 0.18–0.20 и даже до 0.14.

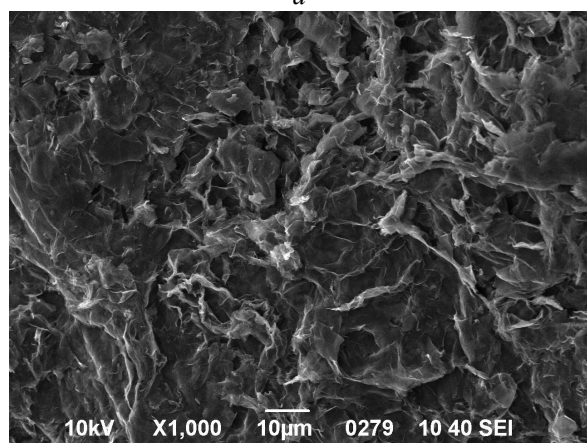
Экстракция восстановленных частиц ОГ октанолом и толуолом приводит к выделению частиц разного типа, как показано на микрофотографиях (рис. 1). Если октанольный экстракт представляет собой разрозненные частицы (рис. 1 а, б), то экстракция толуолом дает сплошную связанную пленкообразную массу (рис. 1 в, г). Микрофотографии при большем увеличении (рис. 1 б, г) показывают, что октанолом извлекаются относительно крупные и гладкие частицы, в то время как частицы, выделенные экстракцией толуолом, характеризуются глубоким микрорельефом, за счет чего такие частицы ведут себя подобно застежке «репейник», формируя устойчивую сплошную пленку.



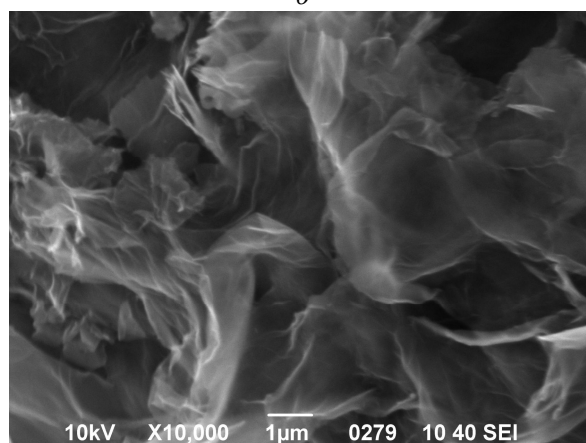
а



б



в



г

Рис. 1. Микрофотографии СЭМ оксида графита GO-32, восстановленного борогидридом натрия с последующей экстракцией октанолом (а, б) и толуолом (в, г)

Несмотря на то, что тетралин является восстановителем совершенно другой химической природы, по результатам восстановления оксида графита он мало отличается от предыдущих восстановителей. Значение параметра О/С снижается с 0.47 до 0.21.

Можно было ожидать, что восстановление 9,10-дигидроантраценом даст сходные результаты, однако неожиданно оказалось, что 9,10-дигидроантрацен позволяет практически полностью восстановить оксид графита в относительно мягких условиях. При этом удалось достичь значения параметра О/С в продукте на уровне 0.03, что ранее было недостижимо при использовании других, в том числе самых энергичных восстановителей [6].

Анализ спектров ЯМР ^{13}C MAS исходного оксида графита и продукта восстановления 9,10-дигидроантраценом (рис. 2) показывает, что восстановление в течение 144 ч приводит к

практически полному исчезновению сигналов кислородсодержащих групп при 60 и 70 ppm. Одновременно, сигнал, относящийся к ядрам sp^2 -гибридизованных атомов углерода, сдвигается в сильное поле примерно на 10 ppm, то есть до ~ 120 ppm. Это свидетельствует об образовании значительного количества двойных связей в структуре конечного продукта.

Содержание кислорода и водорода в продукте составляет 4.32 и 1.63 %, соответственно (таблица), что указывает на частичное гидрирование углеродного каркаса с образованием связей С–Н. Наблюдение слабого сигнала ЯМР атомов углерода, связанных с атомами кислорода, затруднено, по-видимому, из-за уширения, вызванного высокой электропроводностью восстановленного образца.

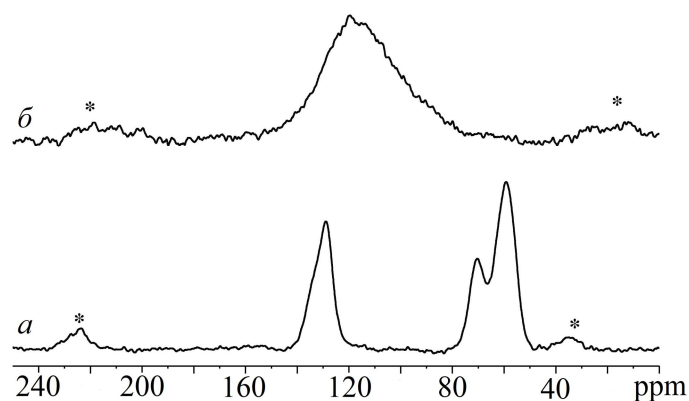
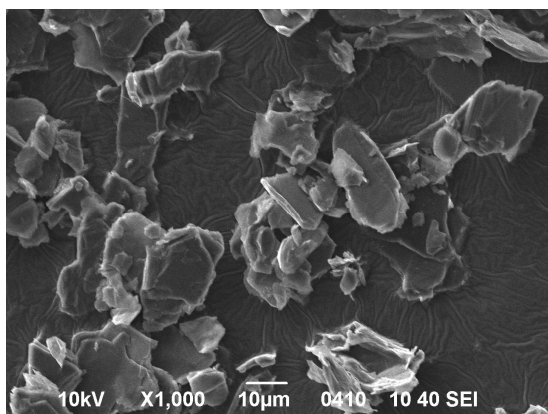
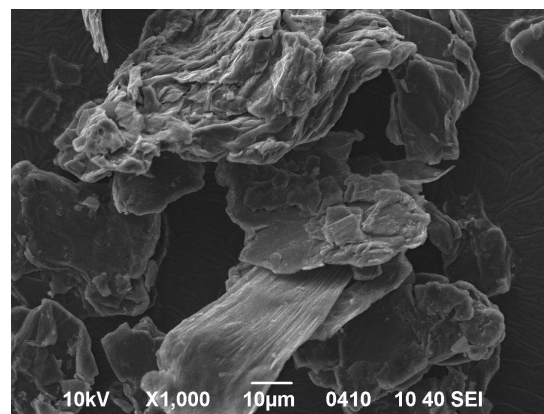


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C MAS исходного оксида графита GO-16 (а) и продукта его восстановления 9,10-дигидроантраценом при 140 °С (б). Разбавитель – ZnO с размером частиц ~ 100 нм. Знаком «*» отмечены сателлиты вращения



а



б

Рис. 3. Микрофотографии СЭМ оксида графита GO-16 (а) и продукта его восстановления 9,10-дигидроантраценом при 140 °С (б)

Микрофотографии оксида графита GO-16 и продукта его восстановления 9,10-дигидроантраценом (рис. 3 а, б) показывают, что восстановленные частицы приобретают склонность к агрегации, что характерно для графеноподобных частиц [16].

Таким образом, 9,10-дигидроантрацен оказался самым эффективным из известных восстановителей для оксида графита. Его использование позволило получить графеноподобные углеродные частицы с содержанием углерода 94 % и со значением атомного соотношения O/C, достигающим 0.03.

Утворення графеноподібних частинок при відновленні оксиду графіту

О.С. Папаяніна, М.В. Савоськін, О.М. Вдовиченко, М.Ю. Родигін,
М.О. Компанець, І.О. Опейда

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка Національної академії наук України
вул. Р.Люксембург, 70, Донецьк, 83114, Україна, elena.papayanina@gmail.com*

Досліджено порівняльну ефективність відновників оксиду графіту різної хімічної природи. Встановлено, що 9,10-дигідроантрацен є найбільш ефективним відновником серед відомих, його використання дозволило отримати графеноподібні вуглецеві частинки зі значенням атомного співвідношення O/C, яке сягає 0.03.

Ключові слова: оксид графіту, відновлення, 9,10-дигідроантрацен, графеноподібні частинки

Obtaining of graphene-like particles by reduction of graphite oxide

O.S. Papaianina, M.V. Savoskin, A.N. Vdovichenko, M.Yu. Rodygin,
M.A. Kompanets, I.O. Opeida

*L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
70 R. Luxemburg Str., Donetsk, 83114, Ukraine, elena.papayanina@gmail.com*

Comparative effectiveness of graphite oxide reduction agents has been studied. It has been founded that 9,10-dihydroanthracene is the most effective reducing agent among known reductants. Its usage allowed us to obtain graphene-like particles with O/C atomic ratio = 0.03.

Keywords: graphite oxide, reduction, 9,10-dihydroanthracene, graphene-like particles

ЛИТЕРАТУРА

1. Niyogu S., Bekyarova E., Itkis M.E. et al. Solution properties of graphite and graphene // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128, N 24. – P. 7720–7721.
2. Titelman G.I., Gelman V., Bron S. et al. Characteristic and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide // Carbon. – 2005. – V. 43, N 3. – P. 641–649.
3. Min K., Han T.H., Kom J. et al. A facile route to fabricate stable reduced graphene oxide dispersions in various media and their transparent conductive thin films // J. Colloid. Interface Sci. – 2012. – V. 383, N 1. – P. 36–42.
4. Eda G., Fanchini G., Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material // Nat. Nanotech. – 2008. – V. 3, N 5. – P. 270–274.

5. Wang X.R., Ouyang Y.J., Li X.L. *et al.* Room-temperature all-semiconducting sub-10-nm graphene nanoribbon field-effect transistors // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 100, N 20. – P. 206803.
6. Fernández-Merino M.J., Guardia L., Paredes J.I. *et al.* Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 6426–6432.
7. Verdejo R., Barroso-Bujans F., Rodríguez-Perez M.A. *et al.* Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V. 18, N 19. – P. 2221–2226.
8. Папаянина Е.С., Савоськин М.В., Вдовиченко А.Н. и др. Оксид графита – стадии формирования и новый взгляд на структуру // *Теор. эксперим. химия.* – 2013. – Т. 49, № 2. – С. 81–87.
9. Wang G., Yang J., Park J. *et al.* Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112, N 22. – P. 8192–8195.
10. Stankovich S., Piner R.D., Chen X. *et al.* Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16, N 2. – P. 155–158.
11. Gao W., Alemany L.B., Ci L., Ajayan P.M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide // *Nat. Chem.* – 2009. – V. 1, N 5. – P. 403–408.
12. Linares-Solan A., Mahajan O.P., Weldon D., Walker P.L. Coal liquefaction yields in tetralin – their prediction from heat measurements of coal hydrogenation in H₂ by DSC // *Fuel.* – 1987. – V. 66, N 5. – P. 715–717.
13. Hendrik G. J. Potgieter. Kinetics of conversion of tetralin during hydrogenation of coal // *Fuel.* – 1973. – V. 52, N 2. – P. 134–137.
14. Fan X., Peng W., Li Ya *et al.* Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20, N 23. – P. 4490–4493.
15. Syeden-Penne J. Reduction by the aluminohydrides in organic synthesis. – Canada: Wiley-VCH, 1997. – 224 p.
16. Kis A., Csányi G., Salvetat J.P. *et al.* Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging // *Nat. Mater.* – 2004. – V. 3, N 3. – P. 153–157.

Поступила 09.12.2013, принята 02.04.2014