

ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.26

ОКСИД ГРАФЕНА КАК ПОЛИМЕР

© 2020 г. Ю. В. Иони^{1,*}, Ю. А. Groшкова¹, С. П. Губин¹, Е. Ю. Буслаева¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*E-mail: Acidladj@mail.ru

Поступила в редакцию 19.12.2019 г.

После доработки 10.03.2020 г.

Принята к публикации 02.04.2020 г.

Описан простой способ получения пленки оксида графена, без добавления каких-либо других веществ. Пленка оксида графена исследована комплексом методов физико-химического анализа, включающего в себя просвечивающую электронную микроскопию, сканирующую электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ, элементный анализ, ИК-спектроскопию и метод комбинационного рассеяния света. Полученные результаты показывают, что чешуйки оксида графена представляют собой макромолекулы, связанные между собой ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и водородными связями, которые создают надмолекулярные структуры и определяют физико-механические свойства пленки. Таким образом, оксид графена может рассматриваться как аналог водорастворимых полимеров и проявлять свойства, характерные для них.

DOI: 10.1134/S1992722320020119

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы пристальное внимание специалистов в области нанотехнологий привлекают материалы на основе графена, а также его производных [1–3]. Основная и максимально значимая задача — сохранить при их получении в реальных материалах и устройствах как можно больше хорошо изученных уникальных свойств однослойного подвешенного графена и родственных ему соединений [4]. С этой целью в науке и технологии наметилось несколько направлений. Во-первых, использование графена в качестве наполнителя в хорошо известных методах получения композиционных материалов как на основе неорганических, так и полимерных матриц [5, 6]. Во-вторых, это модификация полимеров при использовании графена и оксида графена (ОГ). Существует ряд работ, в которых подробно описываются способы химического связывания графена и родственных ему соединений с другими веществами [7, 8]. Кроме того, активно развивается направление получения наноматериалов в виде так называемой бумаги или мембраны [9, 10]. В этом случае используются дисперсии графена/ОГ с добавками небольшого количества связующих — чаще всего водорастворимых полимеров (поливинилового спирта или полиакриламида). Широко исследуются способы получения наноматериалов состава “графен (ОГ)—подложка” в виде пленки или покрытия на поверхностях различных устройств [11, 12]. Подложка обеспечивает стабильность графеновой пленки, при

удалении с подложки пленка, как правило, деградирует, т.е. теряет свои свойства. Поэтому возникают сложности при работе с двумерными наноматериалами: их свойства без какого-либо носителя перестают быть уникальными, что затрудняет практическое применение в различных областях. Во всех перечисленных выше случаях имеют дело по меньшей мере с двухкомпонентными материалами, в которых графен (или его производные) является одним из составляющих.

Отметим, что не менее значимым является изучение окисленной формы графита — оксида графена [13–15]. Несмотря на то что сам по себе ОГ получен в середине XIX века, большое количество работ посвящено модификации и масштабированию его синтеза, например [16, 17]. Оксид графена — это уникальное вещество, содержащее множество органических функциональных групп — гидроксильных, эпокси-, карбонильных, карбоксильных, — на своей поверхности и может выступать как подложка для нанесения наночастиц различного типа (с целью потенциального применения их в катализе, сенсорах, топливных элементах и т.д. [18–20]).

В настоящей работе найдены условия, при которых отдельные полифункциональные чешуйки ОГ взаимодействуют друг с другом, происходит межмолекулярное взаимодействие, в котором также участвуют молекулы воды. Это приводит к получению достаточно прочной пленки, не содержащей никаких добавок, что позволяет гово-

речь о пленке ОГ как о полимере. Полученная одноконтентная пленка не связана с какой-либо подложкой, т.е. свободно отделяется от поверхности стеклянной посуды. В работе изучены ее свойства и определены некоторые характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид графена получали по модифицированному методу Хаммерса [21], путем последовательного окисления природного графита при использовании концентрированной серной кислоты H_2SO_4 , персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ и оксида фосфора(V) P_2O_5 , а также перманганата калия $KMnO_4$ и пероксида водорода H_2O_2 . Оксид графена многократно промывали путем центрифугирования водой и ацетоном, сушили при температуре $60^\circ C$ на воздухе в течение 24 ч. Химический состав полученного вещества приведен ниже. Далее измельченный порошок (1 г) ОГ диспергировали в воде (1000 мл) при помощи ультразвука (частота – 20.4 кГц, удельная мощность – $0.1–1$ Вт/см³, время воздействия – 20 мин) до получения стабильной дисперсии ОГ (рН = 7). Из дисперсии ОГ путем удаления воды получали плотную пленку оксида графена (ПОГ) черного цвета. Толщина пленки зависела от концентрации ОГ и варьировалась от 0.2 до 1 мм. Пленка оксида графена свободно отделялась от поверхности сосуда, в которой ее получали.

Анализ образцов проводили на C,H,N-анализаторе EA1108 CarloEbraInstruments (Италия). Сгорание ПОГ обеспечивали добавлением в капсулу Co_2O_3 . Навеску образца массой до 1 мг сжигали в автоматическом режиме в реакционной трубке анализатора при $T = 980^\circ C$ 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.

Расстояние между слоями оксида графена в ПОГ определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке JEOL JEM 1011 при ускоряющем напряжении 80–100 кВ. Перед съемкой образец наносили на покрытую полимерной пленкой медную сетку диаметром ~3.5 мм. Изображения в просвечивающем режиме получали при увеличениях до 500000 \times .

Морфологию ПОГ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на CarlZeissSupra 40-30-87. Образцы размещали на специальном держателе, который помещали внутрь камеры с вакуумом порядка 10–6 мбар. Ускоряющее напряжение при получении изобра-

жений во вторичных рассеянных электронах составляло 1–10 кВ, апертура 30 мкм.

Фазовый состав образцов полученных пленок определяли методом рентгенофазового анализа на спектрометре Bruker D8 Advance (режим отражения, CuK_α -излучение, 35 кВ, 30 мА, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, шаг сканирования 4 град/мин⁻¹).

Спектры комбинационного рассеяния образцов оксида графена и ПОГ снимали на рамановском спектрометре RenishawInVia. 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 \times объектив), фокусное расстояние 250 мм, размер пучка лазера меняли от 1 до 300 мкм.

Для проведения термогравиметрического анализа (ТГА) использовали ТГА-анализатор SDTQ600 при режиме нагрева до $400^\circ C$ (10 град/мин) в токе воздуха (250 мл/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пленка, полученная путем медленного удаления воды из дисперсии, содержащей только ОГ, показана на рис. 1. Она представляет собой плотный однородный материал черного цвета; стабильна на воздухе при комнатной температуре и не изменяется с течением времени. На рис. 2 показан эксперимент, проводимый с образцом ПОГ. К подвешенной за один край пленке прикрепляли гирьки. Общая масса выдерживаемого груза до разрыва пленки составляла 130 г, что является весьма ошутимым показателем прочности получаемого материала.

Пленка оксида графена прекрасно изгибается, скручивается, обладает определенной прочностью, т.е. ведет себя как обычный полимерный материал. Для образцов ПОГ также проводили испытания на разрывной машине. Как видно из данных табл. 1, прочность при разрыве, составляющая 17–18 Мпа, сравнима с табличными данными для распространенных полимерных материалов (полипропилена, полибутилена), а также с данными для поперечного разрыва волокон целлюлозы [22].

Пленка оксида графена, являясь аналогом водорастворимого полимера, легко редуцируется обратно. Если керамическую подложку с кусочком ПОГ небольшого размера поместить в вакуумный эксикатор, заполненный оксидом фосфора(V), и удалить оттуда воздух, то плоский образец легко скручивается. После вскрытия эксикатора пленка достаточно быстро разворачивается в атмосфере лабораторного воздуха и принимает первоначальный вид (рис. 3).



Рис. 1. Образцы ПОГ и исходного оксида графена (порошок и водная дисперсия).

Для образца ПОГ проводили дифференциально-термический анализ (ДТА) (рис. 4), согласно которому при нагреве до 160°C происходит первичное удаление молекул воды (7 мас. %) с поверхности ПОГ. Однако, как видно из полученного графика, при дальнейшем нагреве также происходит потеря массы за счет удаления более прочно связанных молекул H_2O .

Из анализа полученных экспериментальных результатов очевидно наличие связанной воды в структуре ПОГ (межслоевом пространстве), способной легко удаляться при комнатной температуре. Эта вода участвует в построении структуры пленки, находясь между слоями ОГ, в некоторой степени определяя ее форму.

Состав и структуру полученной пленки исследовали с помощью комплекса методов физико-химического анализа. Элементный состав исходного порошка ОГ (синтезированного по модифицированному методу Хаммерса) и полученной из его дисперсии ПОГ приведен в табл. 2.



Рис. 2. Первичные испытания ПОГ на прочность. Кусочек ПОГ выдерживает нагрузку общей массой 130 г.

Согласно данным, полученным методом С,Н,Н–анализа, химический состав пленки и исходного ОГ совпадает.

Таблица 1. Прочность образцов ПОГ при испытаниях на разрыв

Образец	Параметры пленки (длина × ширина × толщина, мм)	Масса ПОГ, г	Прочность при разрыве, МПа	Стойкость к распространению надрыва, г
ПОГ 1	35 × 7 × 0.01	0.0166	18.5	194
ПОГ 2	32 × 3 × 0.01	0.0047	17.3	182
Политетрафторэтилен			18	
Полибутилен			26	
Полипропилен			32	
Целлюлоза				
– поперек волокон			17–20	
– вдоль волокон			≥200	

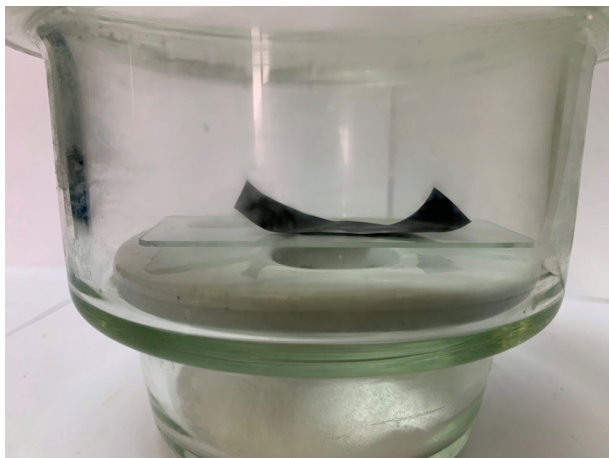


Рис. 3. Пленка оксида графена в вакуумном эксикаторе.

Рентгенофазовый анализ дифрактограмм исходного порошка оксида графена и ПОГ приведен на рис. 5. В обоих образцах присутствует пик фазы ОГ в области $2\theta = 12^\circ$, соответствующий межслойному расстоянию в 8 \AA .

Зарегистрированный ИК-спектр оксида графена и ПОГ (рис. 6) 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 $900\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$. Природа пиков в среднем и характеристическом диапазонах представляет первоочередный интерес для выявления структуры ОГ в исходном порошке и пленке. При сравнении двух спектров отчетливо видно практически пол-

ное совпадение их двух структур: ПОГ так же, как и исходный порошок, представляет собой протяженную ароматическую углеродную систему, покрытую разнообразными функциональными группировками: C-O-C , $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и C=O . В спектре ПОГ не найдено указаний на эффективные связывания между функциональными группами отдельных слоев ОГ — все группы совпадают с исходной структурой ОГ. Стоит отметить интенсивный размытый пик, соответствующий колебаниям гидроксильной группы в связанной воде в оксиде графена и ПОГ.

Кроме ИК-спектроскопии, затрагивающей поверхностные группы образцов, провели исследование методом комбинационного рассеяния света (КР) (рис. 7). КР-спектры показывают идентичные D-пики в области 1590 см^{-1} и G-пики в области 1350 см^{-1} , показывая искажения решетки атомов углерода в sp^2 -гибризованном состоянии. Из полученных данных видно, что оба образца имеют одинаковую структуру и никаких изменений в углеродных слоях не происходит после удаления воды и образования полимерного материала; внутренняя дефектность отдельных чешуек ОГ при образовании полимера не меняется.

Методами ПЭМ (рис. 8) и СЭМ (рис. 9) исследовали поверхность пленки оксида графена и внутреннюю структуру, особенно на краях. Отчетливо видна слоистая структура наноразмерных чешуек ОГ, формирующая структуру полимера, расстояние между слоями составляет несколько нанометров.

Водная дисперсия ОГ — это коллоидная система особого типа, где дисперсная фаза представле-

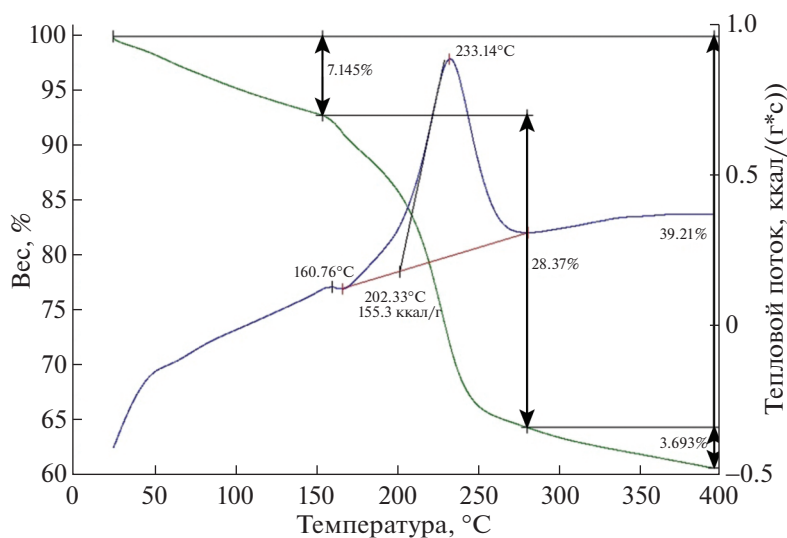


Рис. 4. Кривая ДТА–ТГА пленки оксида графена.

на сильно анизотропными наночастицами ОГ, соотношение толщины и латеральных размеров чешуек ОГ находится в пределах 1 : 500–1 : 1000. Процесс седиментации в таких системах хорошо изучен на примере глинистых растворов. Разбавленная дисперсия ОГ ($C \leq 1$ мг на мл) имеет рН 6–7; при небольшом подкислении поверхность чешуек заряжается положительно (протонируется). За счет электростатического отталкивания в такой дисперсии находятся преимущественно однослойные чешуйки ОГ. В ходе работы авторы укладывали такие чешуйки параллельно друг другу и плоскому дну сосуда, в котором происходит образование пленки. Полученные результаты показывают, что ПОГ можно рассматривать как полимер, где в рамках классической теории строения полимеров первичные чешуйки ОГ представляют собой макромолекулы, связанные между собой в надмолекулярные структуры и определяющие физико-механические свойства пленки. Прочность полученного полимера определяется сочетанием только ван-дер-ваальсового взаимодействия между слоями ОГ и водородными связями 2D-кластеров воды, расположенными в межслоевом пространстве. 2D-кластеры воды, размер которых находится в нанометровом диапазоне, помещаются между слоями ОГ. Молекулы воды плотно взаимодействуют с ОГ и не удаляются из пленки даже при длительном (до года) хранении — пленка не высыхает на воздухе, сохраняет свой

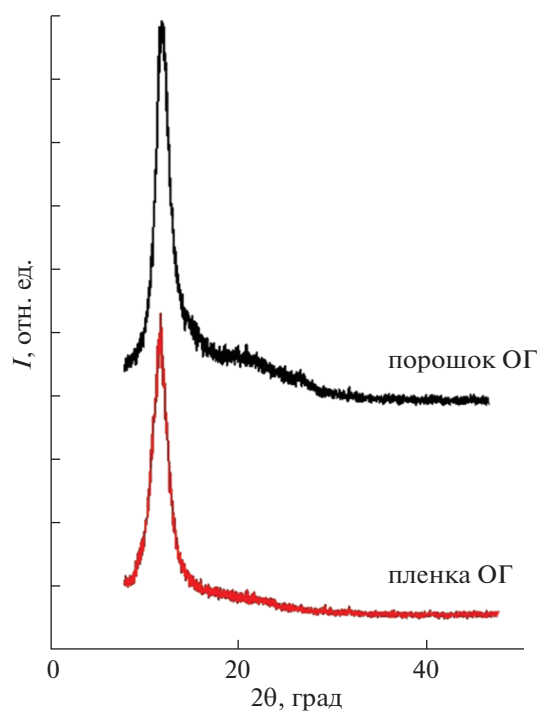


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ оксида графена и пленки оксида графена.

Таблица 2. Химический состав оксида графена и ПОГ

Вещество	C, мас. %	H, мас. %	O*, мас. % (расчет)
Порошок оксида графена	57	2.25	39
ПОГ	60	2.5	37.5

* Средние данные анализа; образцы также содержат в своем составе серу, менее 1%.

состав, не коробится и не теряет эластичность. При потере воды в вакууме пленка начинает самопроизвольно изгибаться (скручиваться), при возвращении обратно на воздух первоначальная форма образца постепенно восстанавливается, т.е. процесс обратим. По данным ДТА межслоевая вода составляет до 40% массы пленки. Диспергирование пленки в воде идентично растворению полимера, когда макромолекулы сольватированы и образуют коллоидный раствор, и этому процессу предшествует набухание пленки. Отсутствие химических превращений чешуек и постоянство их состава доказывают, что они могут рассматриваться как индивидуальные макромолекулы, задающие химический состав и свойства полимера.

Определяемый при сжигании навески образца водород может принадлежать как межслоевой связанной воде, так и функциональным группам, то же самое касается кислорода. В любом случае сильного изменения в химическом составе ПОГ по сравнению с исходным оксидом графена не происходит, поэтому структура, состав и характерные свойства пленки одинаковы с мономером.

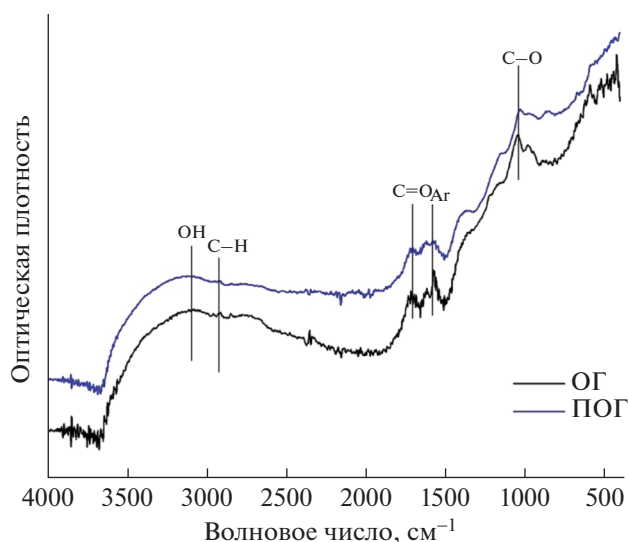


Рис. 6. ИК-спектры ПОГ и исходного оксида графена.

ВЫВОДЫ

Получен новый наноматериал – полимер ОГ в виде свободно висящей пленки, обладающей достаточной прочностью. Показано, что входящая в состав полимера вода является составной частью структуры полимера, определяет его прочность и форму. Стабильность полученного наноматериала обеспечивается ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между чешуйками ОГ и водородными связями 2D-кластеров воды в межслоевом пространстве. Предложенный метод получения материала прост и вполне соответствует требованиям “зеленой химии”.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novoselov K., Geim A., Morozov S. et al.* // *Science*. 2004. V. 306. P. 666. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
2. *Ruoff R.* // *Nat. Nanotechnol.* 2008. V. 3. P. 10.
3. *Novoselov K., Fal'ko V.I., Colombo L. et al.* // *Nature*. 2012. V. 490. P. 192. <https://doi.org/10.12691/wjce-6-1-8>
4. *Sahu S., Rout G.J.* // *Int. Nano Lett.* 2017. V. 7. P. 81. <https://doi.org/10.1007/s40089-017-0203-5>
5. *Ege D., Kamali A.R., Voccaccini A.R.* // *Adv. Eng. Mater.* 2017. V. 19. P. 1700627. <https://doi.org/10.1002/adem.201700627>
6. *Fang H.M., Zhang X., Zhao Y.H., Bai S.L.* // *Compos. Sci. Technol.* 2017. V. 152. P. 243. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.09.032>
7. *Lee S.H., Dreyer D.R., An J.H. et al.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2010. V. 31. P. 281. <https://doi.org/10.1002/marc.200900641>
8. *Chen J., Chen X., Meng F. et al.* // *High Performance Polymers*. 2016. V. 29. P. 585. <https://doi.org/10.1177/0954008316655861>
9. *Rea R., Simone L., Meganne C. et al.* // *Polymers*. 2018. V. 10. P. 129. <https://doi.org/10.3390/polym10020129>
10. *Wang F., Drzal L.T., Qin Y., Huang Z.* // *Composites. B.* 2015. V. 79. P. 521. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.04.031>
11. *Li X.M., Tao L., Chen Z.F. et al.* // *Appl. Phys. Rev.* 2017. V. 4. P. 021306. <https://doi.org/10.1063/1.4983646>
12. *Zhao G.K., Li X.M., Huang M.R. et al.* // *Chem. Soc. Re.* 2017. V. 46. P. 4417. <https://doi.org/10.1039/C7CS90114C>
13. *Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 228. <https://doi.org/10.1039/B917103G>
14. *Zhang Z., Schniepp H.C., Adamson D.H.* // *Carbon*. 2019. V. 154. P. 510.

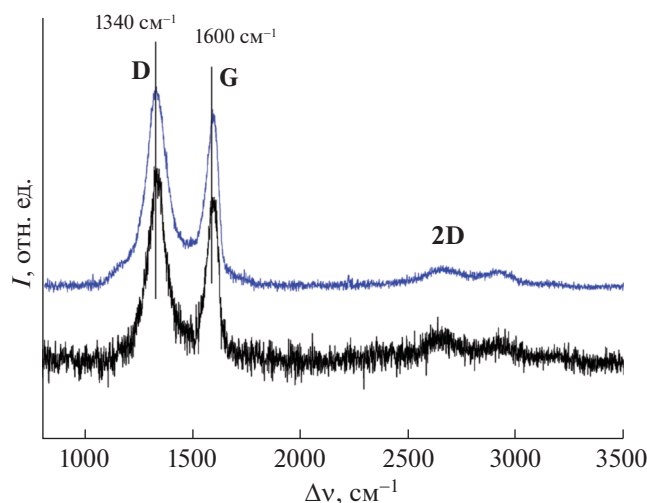


Рис. 7. КР-спектры оксида графена и ПОГ.

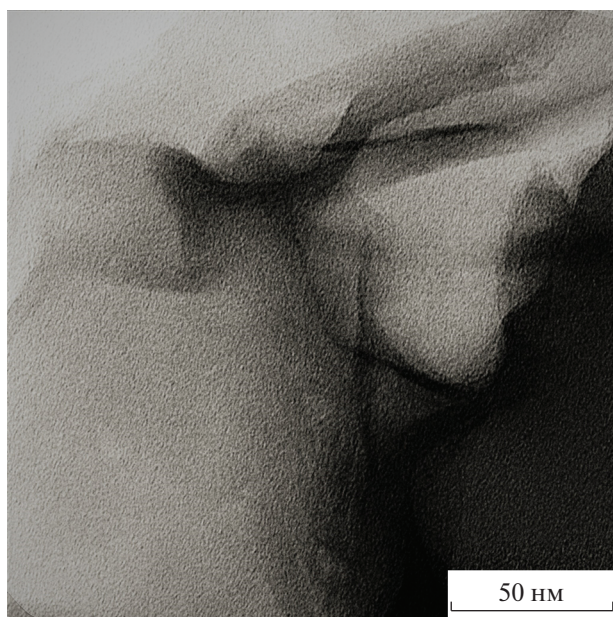


Рис. 8. ПЭМ-изображения пленки оксида графена.

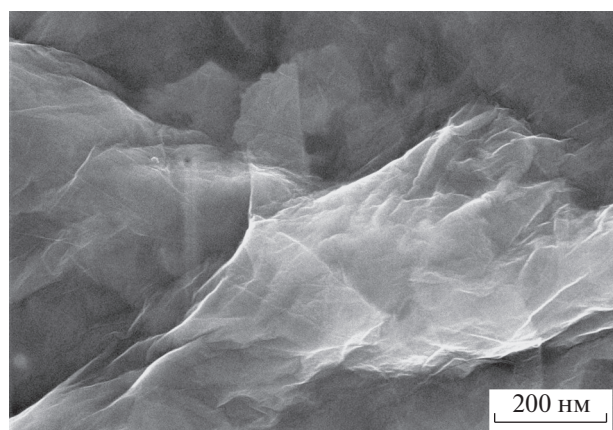


Рис. 9. СЭМ-изображение ПОГ.

15. *Dimiev A.M., Polson T.A.* // Carbon. 2015. V. 93. P. 544. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.058>
16. *Ramakrishnan M.C., Thangavelu R.R.* // Adv. Mater. Res. 2013. V. 678. P. 56. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.678.56>
17. *Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M. et al.* // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 4806. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
18. *Liang Y., Li Y., Wang H. et al.* // Nat. Mater. 2011. V. 10. P. 780. <https://doi.org/10.1038/nmat3087>
19. *Иони Ю.В., Любимов С.Е., Корлюков А.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2012. Т. 9. С. 1810.
20. *Tateishi H., Hatakeyama K., Ogata C. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160. P. F1175. <https://doi.org/10.1149/2.008311jes>
21. *Hummers W., Offeman R.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
22. *Harper C.A.* Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites. 4th ed. NY: McGraw-Hill Companies, 2002. 884 p.