

УДК 544.16+544.777+544.032

## Влияние природы расслаивающих агентов на строение механохимически полученных графенов с различной степенью окисления

О. Ю. Посудиевский, А. А. Хазеева, О. А. Козаренко,  
В. С. Дядюн, В. Г. Кошечко, В. Д. Походенко

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

*Графены с разной степенью окисления, которые способны образовывать стабильные водные дисперсии, получены механохимическим способом с использованием  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$  с добавкой стехиометрического количества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в качестве расслаивающих агентов при механохимической обработке графита. Установлено, что латеральный размер преимущественно монослойных частиц таких графенов составляет 100—500 нм и уменьшается с увеличением степени окисления. Показано наличие на поверхности полученных графенов различных кислородсодержащих групп, которые образуются в результате взаимодействия наноструктурированного графита с кислородом воздуха и водой. Установлено, что первичная высокая удельная разрядная емкость оксида графена снижается при циклировании заряда-разряда вследствие необратимости процессов восстановления кислородсодержащих групп и стабилизируется на уровне 90 А·ч/кг.*

**Ключевые слова:** графен, механохимическое получение, степень окисления, электрохимическая емкость.

В последнее время наблюдается стремительное развитие исследований в области двумерных (2D) материалов, среди которых особое место занимает графен, что обусловлено его уникальными электронными, оптическими, механическими и др. свойствами [1—3]. Графен и материалы на его основе перспективны для целого ряда применений, в частности электроники [4, 5], оптоэлектроники [6, 7], сенсорики [8], новейших электродных материалов [9] и др., что стимулирует разработку новых и совершенствование существующих способов их получения, а также поиск возможности целенаправленного регулирования их функциональных свойств.

Одним из наиболее эффективных методов получения графенов в значительных количествах являются химические [10] или электрохимические [11]. Однако в первом случае, когда прекурсором графена является оксид графена, крайне трудно добиться полного восстановления углерода, а во втором — существует проблема удаления компонент электролита, а получаемые материалы часто имеют многослойную морфологию. Альтернативой указанным методам является получение графена путем жидкофазной экс-

фолиации графита [12]. Но в этом случае приготовление стабильных водных дисперсий возможно только при помощи поверхностно-активных веществ, а в органических растворителях среднее число слоев в наночастицах графена больше трех [13].

Ранее нами показано, что устойчивые водные дисперсии графенов можно получать посредством жидкофазной эксфолиации графита, наноструктурированного механохимическим способом [14—16]. В этих работах сделано предположение о том, что устойчивость полученных водных дисперсий таких графенов может быть обусловлена наличием кислородсодержащих функциональных групп на поверхности углеродных наночастиц, количественного анализа которых, однако, представлено не было. В связи с этим целью настоящей работы было выяснение степени окисления и природы кислородсодержащих групп наноструктурированного графита и результирующего графена в условиях механохимического расслоения в смеси с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{KMnO}_4$  в отсутствие и в присутствии стехиометрических количеств серной кислоты, изучение строения полученных графенов и их электрохимической активности.

### Экспериментальная часть

**Механохимическое получение графена (Gr) с использованием  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в качестве расщепляющего агента.** Сухую смесь микроцешуек графита (№ 043480, «Alfa Aesar») и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  механохимически обрабатывали в агатовом размольном стакане планетарной шаровой мельницы [16]. После обработки неорганическую соль удаляли из продукта промывкой дистиллированной водой, затем результирующий наноструктурированный материал обрабатывали при помощи ультразвука (УЗ) в воде. Стабильные дисперсии Gr в воде получали после очистки дисперсий путем центрифугирования в течение 3 ч, используя ускорение 1000g.

**Механохимическое получение частично окисленного графена (OGr) с использованием  $\text{KMnO}_4$  в качестве расщепляющего агента.** Сухую смесь микроцешуек графита и  $\text{KMnO}_4$  в мольном соотношении 1 : 3 механохимически обрабатывали аналогичным образом [14]. Продукт обработки промывали соляной кислотой и водой для удаления нежелательных ионов, полученный наноструктурированный материал диспергировали в воде под действием УЗ, а результирующие дисперсии OGr очищали путем центрифугирования.

**Механохимическое получение оксида графена (GO) в присутствии  $\text{KMnO}_4$  и серной кислоты.** К смеси графита и  $\text{KMnO}_4$  добавляли стехиометрическое количество концентрированной серной кислоты и механохимически обрабатывали. Полученный наноструктурированный графит затем очищали при тех же условиях, что и при получении OGr [15]. Синтезированный таким образом материал быстро набухал в воде и образовывал при встряхивании устойчивую дисперсию GO без применения УЗ.

Для механохимической обработки во всех случаях применяли планетарную шаровую мельницу «Pulverisette 6» («Fritsch»). Обработка длилась 1 ч при скорости вращения мельницы 300 об/мин. Отношение массы шаров к массе загрузки составляло 20 : 1, массы графита к массе соли — 1 : 40. Концентрации полученных дисперсий определяли гравиметрическим методом, используя аналитические весы, точность которых  $10^{-5}$  г. Элементный анализ проводили на установке «Carlo Erba 1106». Изображения наночастиц синтезированных материалов получены при помощи электронного микроскопа ПЭМ 125K («SELM»), работающего при потенциале 100 кВ. При этом образцы наносили на аморфную углеродную пленку, покрывающую подложку из медной сетки. Атомно-силовую микроскопию (АСМ) наноматериалов проводили на приборе «NanoScope IIIa» серии «Dimension 3000TM» («Digital Instruments»), при этом образцы были приготовлены в виде

### Электропроводность образцов углеродных материалов, использованных для получения дисперсий Gr, OGr и GO

Углеродный материал	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
Исходный графит	625
Gr	44
OGr	35
GO	—

тонких пленок на поверхности свежесколотой слюды. Профили поперечного сечения получали при помощи программы WSxM 4.0. Спектры поглощения дисперсий графена в видимой и УФ-областях регистрировали с использованием спектрофотометра 4802 («UNICO») в диапазоне длин волн 200—1000 нм с разрешением 2 нм. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали при помощи XPS-9200 («JEO») с алюминиевым анодом (10 кВ, 15 мА). Электропроводность ( $\sigma$ ) полученных образцов измеряли стандартным четырехзондовым методом, а исследования их электрохимических свойств проводили в макетах литиевых аккумуляторов типа CR2016, сборку которых осуществляли в сухом перчаточном боксе в атмосфере аргона. Положительный электрод с загрузкой  $10 \text{ мг/см}^2$  состоял из активного компонента, ацетиленовой сажи в качестве электропроводящей добавки и полимерного связующего в массовом соотношении 75 : 15 : 10. В качестве отрицательного электрода использовали металлический литий. Электролит представлял собой раствор 1 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (1 : 1 об.); содержание воды в электролите не превышало  $10 \text{ млн}^{-1}$ . Циклирование заряда-разряда в интервале потенциала 4,5—1,5 В отн.  $\text{Li/Li}^+$  осуществляли при помощи компьютеризированного стенда.

### Результаты и обсуждение

В результате проведенных исследований установлено, что полученные нами наноразмерные материалы способны образовывать достаточно стабильные водные дисперсии. При этом концентрация дисперсии Gr составляла 0,12 мг/мл, OGr — 0,25 мг/мл, GO — 1,0 мг/мл.

Химический состав механохимически полученных углеродных материалов оценивали при помощи элементного анализа. Установлено, что значение отношения количества атомов углерода к атомам кислорода (C/O) уменьшается при переходе от Gr (C/O = 8)

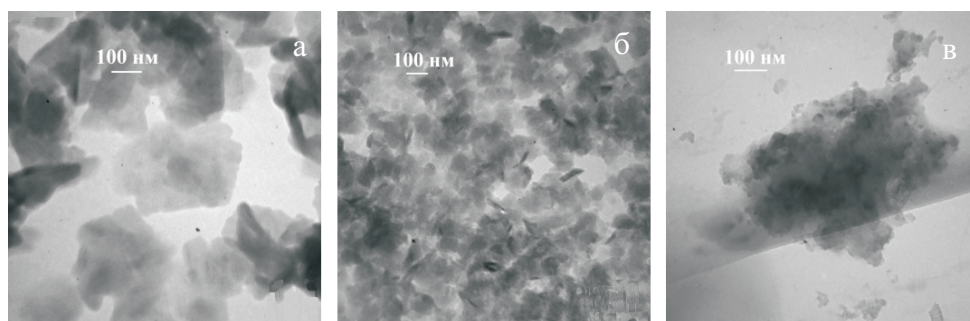


Рис. 1. ТЭМ-изображения частиц Gr (а), OGr (б) и GO (в).

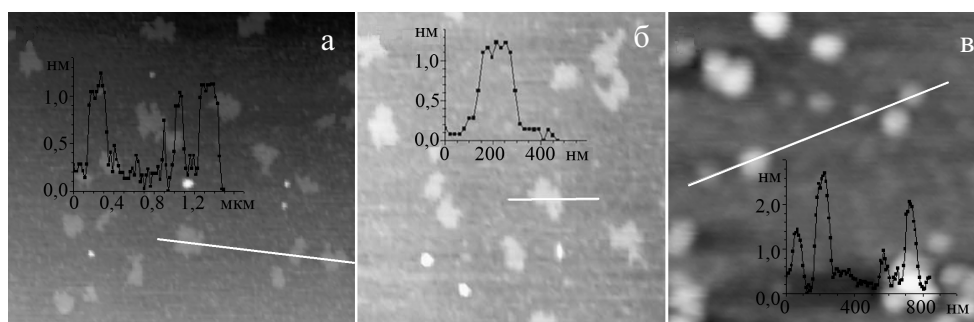


Рис. 2. АСМ-изображения частиц Gr (а), OGr (б) и GO (в).

к OGr ( $C/O = 7$ ), что свидетельствует об увеличении степени окисления при обработке графита в присутствии сухого окислителя  $KMnO_4$  (по сравнению с химически инертной солью). Наименьшее значение  $C/O$ , которое почти совпадает для GO, синтезированного по методу Хаммера [17], получено нами для образца GO ( $C/O = 1,2$ ), что подтверждает высокую степень его окисления.

Следует отметить, что для наноструктурированного углеродного материала, полученного после механохимической обработки в присутствии инертной неорганической соли ( $Na_2SO_4$ ), значение  $C/O$  уменьшается по сравнению с исходным графитом ( $C/O = 58$ ), что может быть вызвано взаимодействием дефектов, возникающих в структуре графита в процессе его механохимической обработки с водой и кислородом воздуха с образованием кислородсодержащих групп.

Нами проведены измерения электропроводности ( $\sigma$ ) таблетированных образцов наноструктурированных углеродных материалов, полученных после соответствующей механохимической обработки в присутствии  $Na_2SO_4$  (Gr),  $KMnO_4$  (OGr),  $KMnO_4$  с добавлением  $H_2SO_4$  (GO). Как видно из приведенных в таблице данных, электропроводность образцов Gr уменьшается при переходе от исходного порошка графита к механохимически расслоенным материалам, что может быть связано с уменьшением размеров частиц графита, образованием дефектов в его

структуре. Меньшее значение электропроводности OGr по сравнению с Gr вызвано частичным окислением графита в процессе «сухой» механохимической обработки с  $KMnO_4$ . GO не проводит электрический ток, что хорошо согласуется с высокой степенью его окисления.

Методами трансмиссионной электронной (ТЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии нами исследовано строение частиц Gr, OGr и OG в полученных дисперсиях. Результаты ТЭМ приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, размер листов Gr составляет 100—500 нм, в дисперсии OGr частицы имеют латеральный размер в диапазоне 50—200 нм, OG — 20—50 нм. Таким образом, наблюдается тенденция к уменьшению продольных размеров полученных графеновых листов последовательно от Gr к OGr и GO, что может быть связано с увеличением степени окисления образцов, т. е. при обработке графита в присутствии окислителя происходит не только частичное расслоение и уменьшение размеров графитовых частиц, но и их окисление, которое также может приводить к дополнительным разломам и уменьшению размера графеновых листов.

Результаты АСМ приведены на рис. 2. Профили поперечного сечения АСМ изображений графеновых частиц позволили установить толщину листов Gr 0,6 нм, OGr 0,7—1,0 нм, GO 1,0 нм, что соответствует значениям толщины монослойных листов графеновых материалов, которые получали в работах

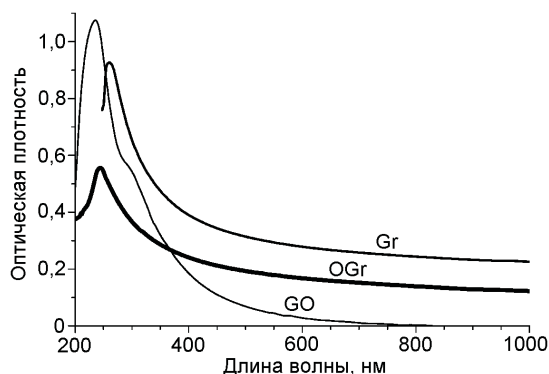


Рис. 3. Спектры поглощения в УФ- и видимой области полученных водных дисперсий Gr, OGr и GO.

[18—20] другими методами. Сравнение степени окисления механохимически полученных образцов графена нами проведено также при помощи спектроскопии в УФ- и видимой области и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). В результате проведенных исследований установлено, что максимум поглощения в УФ-видимых спектрах полученных водных дисперсий сдвигается от 260 до 230 нм, что свидетельствует о росте степени окисления при переходе от Gr к OGr и GO (рис. 3). Для водной дисперсии Gr максимум поглощения наблюдается в области 260 нм, в отличие от значения (270 нм), характерного для неокисленных графенов [18]. Однако такое смещение может быть обусловлено не только частичным окислением Gr, но и влиянием растворителя: в спектре того же образца Gr в диметилформамиде максимум поглощения наблюдается в области 270 нм [16]. В спектре поглощения GO присутствует характерная для GO, который получают методом Хаммера или его модификациями [17], полоса в области 230 нм с плечом в области 300 нм, которое соответствует  $n-\pi^*$ -переходам в кислородсодержащих группах в структуре GO.

Результаты проведенных исследований методом РФС степени окисления механохимически полученных нами образцов графена приведены на рис. 4. Как видно из рисунка, спектры РФС высокого разрешения всех образцов имеют основной пик  $C1s$  в области 284,4 эВ. Пики в области 286,5 и 288,0 эВ подтверждают наличие также связей  $C-OH$  ( $C-O-C$ ) и  $C=O$  [21, 22], указывая на присутствие гидроксильных (эпоксидных) и карбонильных групп на поверхности механохимически полученных графенов. При этом содержание кислородсодержащих групп существенно увеличивается при переходе от Gr и OGr к GO (рис. 4), так что соотношение  $C : O$  согласно данным РФС для указанной последовательности образцов составляет 90, 24 и 2,5 соответственно.

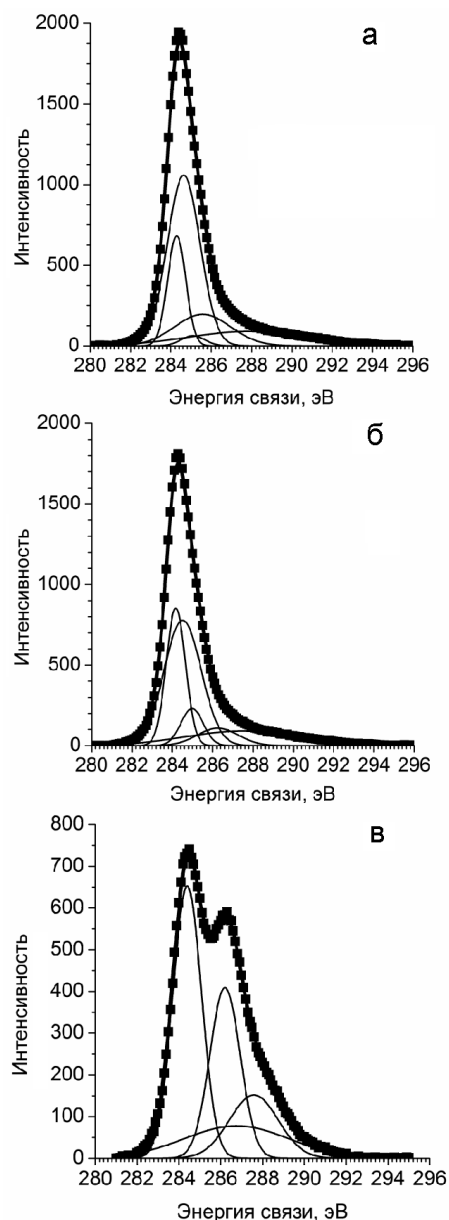


Рис. 4.  $C1s$ -спектры РФС образцов Gr (а), OGr (б) и GO (в).

Как установлено нами, наличие на поверхности GO значительного количества кислородсодержащих, в частности карбонильных, функциональных групп обуславливает его электрохимическую активность в области потенциала, характерного для катодов литиевых аккумуляторов. На рис. 5 приведены результаты проведенных исследований зависимости величины удельной электрохимической емкости GO от количества циклов полного заряда-разряда в интервале потенциала 4,5—1,5 В отн.  $Li/Li^+$ . Из рисунка видно, что GO характеризуется первичной разрядной емкостью  $\sim 409$  А·ч/кг, значение которой постепенно снижается при последующем циклировании и

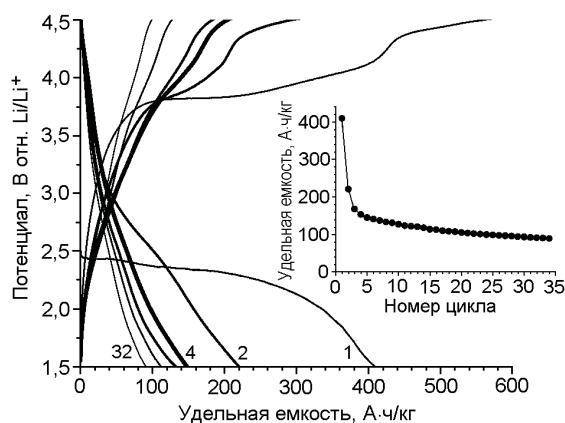


Рис. 5. Электрохимическая емкость GO в интервале потенциала 4,5—1,5 В отн.  $\text{Li/Li}^+$ .

стабилизируется на уровне  $\sim 90$  А·ч/кг. Такое поведение GO при циклировании может быть связано с необратимыми электрохимическими процессами с участием его кислородсодержащих групп, что приводит к потере первичной удельной емкости и относительной стабилизации ее значения после 10-го цикла заряда-разряда. Уместно отметить, что аналогичные характеристики были приведены недавно в работе [23] для оксида графена, полученного по методу Хаммерса.

Таким образом, в настоящей работе при помощи механохимического способа получены графены с разной степенью окисления, которые способны образовывать стабильные водные дисперсии. В результате проведенных исследований показано, что использование в качестве расслаивающих агентов при механохимической обработке графита  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$  с добавкой стехиометрического количества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  позволяет получать графены в слабо и сильно окисленном состояниях. Установлено, что латеральный размер преимущественно монослойных частиц таких графенов составляет 100—500 нм и уменьшается с увеличением степени окисления. Методом РФС доказано наличие на поверхности полученных графенов кислородсодержащих групп, которые образуются в результате взаимодействия наноструктурированного графита с кислородом воздуха и водой.

Установлено большое содержание гидроксильных групп на поверхности полученного механохимическим способом оксида графита, которые обуславливают его способность к эксфолиации в оксид графена без использования ультразвука.

Показано, что наличие на поверхности наночастиц оксида графена значительного количества кислородсодержащих, в частности карбонильных, функциональных групп обуславливает его электрохимиче-

скую активность в области потенциала, характерного для катодов литиевых аккумуляторов. Установлено, что первичная удельная разрядная емкость такого оксида графена составляет  $\sim 409$  А·ч/кг, значение которой постепенно снижается при дальнейшем циклировании заряда-разряда вследствие необратимости процессов восстановления кислородсодержащих групп и стабилизируется на уровне 90 А·ч/кг.

Работа выполнена при поддержке программы совместных исследований Национальной академии наук Украины и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-14).

## Литература

1. Zhu Y., Murali S., Cai W. et al. // Adv. Mater. — 2010. — **22**, N 35. — P. 3906—3924.
2. Cooper D. R., D'Anjou B., Ghattamaneni N. et al. // ISRN Cond. Matt. Phys. — 2012. — **2012**. — 501686.
3. Singh V., Joung D., Zhai L. et al. // Progr. Mater. Sci. — 2011. — **56**, N 8. — P. 1178—1271.
4. Schwierz F. // Nat. Nanotechnol. — 2010. — **5**, N 7. — P. 487—496.
5. Lin Y.-M., Jenkins K., Valdes-Garcia A. et al. // Nano Lett. — 2009. — **9**, N 1. — P. 422—426.
6. Bonaccorso F., Sun Z., Hasan T. et al. // Nat. Photonics. — 2010. — **4**, N 9. — P. 611—622.
7. Loh K. P., Bao Q., Eda G. et al. // Nat. Chem. — 2010. — **2**, N 12. — P. 1015—1024.
8. Zhou M., Zhai Y., Dong S. // Anal. Chem. — 2009. — **81**, N 14. — P. 5603—5613.
9. Wang C., Li D., Too C.O. et al. // Chem. Mater. — 2009. — **21**, N 13. — P. 2604—2606.
10. Gambhir S., Jalili R., Officer D. L., Wallace G. G. // NPG Asia Mater. — 2015. — **7**. — e186.
11. Yang S., Brüller S., Wu Z. S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2015. — **137**, N 43. — P. 13927—13932.
12. Ciesielski A., Samori P. // Chem. Soc. Rev. — 2014. — **43**, N 1. — P. 381—398.
13. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M. // Nat. Nanotechnol. — 2008. — **3**, N 9. — P. 563—568.
14. Posudievsky O. Yu., Khazieieva O. A., Koshechko V. G., Pokhodenko V. D. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 25. — P. 12465—12467.
15. Posudievsky O. Yu., Kozarenko O. A., Khazieieva O. A. et al. // J. Mater. Chem. A. — 2013. — **1**, N 22. — P. 6658—6663.
16. Посудиевский О. Ю., Хазеева А. А., Кошечко В. Г., Походенко В. Д. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, N 2. — С. 101—107. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 2. — P. 103—109 (Engl. Transl.)].
17. Poh H. L., Šaněk F., Ambrosi A. et al. // Nanoscale. — 2012. — **4**, N 11. — P. 3515—3522.
18. Khan U., O'Neill A., Lotya M. et al. // Small. — 2010. — **6**, N 7. — P. 864—871.

19. *Tung V. C., Allen M. J., Yang Y. et al. // Nat. Nanotechnol.* — 2009. — 4, N 1. — P. 25—29.
20. *Becerril H. A., Mao J., Liu Z. et al. // ACS Nano.* — 2008. — 2, N 3. — P. 463—470.
21. *Li Y., Hu Y., Zhao Y. et al. // Adv. Mater.* — 2011. — 23. — P. 776—780.
22. *Fan Z., Wang K., Wei T. et al. // Carbon.* — 2010. — 48. — P. 1670—1692.
23. *Ai W., Du Z., Fan Z. // Ibid.* — 2014. — 76. — P. 148—154.

Поступила в редакцию 10 февраля 2016 г.

## Вплив природи розшаровуючих агентів на будову механохімічно одержаних графенів з різним ступенем окиснення

О. Ю. Посудієвський, О. А. Хазєєва, О. А. Козаренко,  
В. С. Дядюн, В. Г. Кошечко, В. Д. Походенко

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

*Графени з різним ступенем окиснення, які здатні утворювати стабільні водні дисперсії, одержано механохімічним способом з використанням  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  або  $\text{KMnO}_4$  з додаванням стехіометричної кількості  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в якості розшаровуючих агентів при механохімічній обробці графіту. Встановлено, що латеральний розмір переважно моношарових частинок таких графенів становить 100—500 нм і зменшується зі збільшенням ступеня окиснення. Показано наявність на поверхні одержаних графенів різних кисневмісних груп, які утворюються в результаті взаємодії наноструктурованого графіту з киснем повітря і водою. Встановлено, що первинна висока питома розрядна ємність оксиду графену знижується при циклуванні заряду-розряду внаслідок незворотності процесів відновлення кисневмісних груп і стабілізується на рівні 90 А·год/кг.*

**Ключові слова:** графен, механохімічне одержання, ступінь окиснення, електрохімічна ємність.

## Influence of the Nature of Exfoliating Agents on the Structure of Graphene with Varying Degrees of Oxidation Obtained by Mechanochemical Treatment

О. Ю. Посудієвський, О. А. Хазєєва, О. А. Козаренко,  
В. С. Дядюн, В. Г. Кошечко, В. Д. Походенко

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

*Graphenes with different degree of oxidation, capable of forming stable aqueous dispersions, were prepared by a mechanochemical method using  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  or  $\text{KMnO}_4$  with addition of the stoichiometric quantity of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as exfoliating agents during mechanochemical treatment of graphite. It was established that the lateral size of the predominantly monolayer graphene particles is 100-500 nm and decreases with increasing degree of oxidation. The presence of various oxygen-containing groups on the surface of graphene, which are formed by the interaction of the nanostructured graphite with air oxygen and water, was shown. It was found that the initially high discharge capacity of graphene oxide is reduced during charge-discharge cycling due to the irreversibility of the reduction of oxygen-containing groups and stabilizes at 90 A·h/kg.*

**Key words:** graphene, mechanochemical preparation, oxidation degree, electrochemical capacity.