

## Оценка методов окисления графена

К. Д. М. Кампоса, К. Вериссимоа, С. А. Мошкалева

центр полупроводниковых компонентов – Государственный  
университет Кампинаса, Кампинас –

18083-870, Бразилия

Оксид графена является одним из наиболее важных производных графена. Благодаря своим уникальным химическим свойствам это соединение в значительной степени используется в качестве отправной точки для создания функциональных продуктов. Функциональные группы, присутствующие на поверхности оксида графена, оказывают большое влияние на следующие стадии этих реакций. Здесь мы составляем оценку трех различных способов получения оксида графена и какие функциональные группы присутствуют в каждом продукте. На основе результаты позволили сделать вывод, что различные маршруты могут способствовать формированию специфических функциональных групп.

### Введение

С момента первого выделения в 2004 году [1] графен продемонстрировал множество превосходных механических, электрических и химических свойств и был перспективен для различных применений [2]. В семействе материалов на основе графена интенсивно изучается оксид графена (GO), а однослойный (также, несколько слоев или многослойный) оксид графита из-за его важности для производства графена восстановлением [3-5] и простоты функционализации в интересующие соединения [5-6]. Атомная структура GO имеет важное значение для понимания его фундаментальных свойств и реализации будущих технологических приложений. Твердотельный ядерный магнитный резонанс  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  выявил доказательства эпоксидная, гидроксильная, карбоновая и небольшое количество других групп в GOs [2]. Среди из этих групп последняя, вероятно, наиболее часто используется в качестве сайта функционализации, хотя в особых случаях могут быть предпочтительны эпоксидная смола и гидроксил [5]. В связи с этим селективность важна для получения GO с желаемыми характеристиками. В этой статье мы проанализировали GO, полученные обычным методом Хаммера, и сравнили с теми, которые были получены двумя модифицированными методами. Были проанализированы энергодисперсионные, инфракрасные и рамановские спектры и использовалась электронная сканирующая микроскопия для определения визуальных аспектов каждого образца.

### Материалы и методы

#### Материалы

Использовался коммерческий графит (Nacional de Grafite Ltda, Бразилия). Все используемые реагенты были аналитического качества.

#### Методы

Получение графена. Использовались два метода, описанные в литературе.: Метод Хаммеров [7] – GO1 - и адаптация, сделанная Маркано и др. [8] – GO2. Дополнительно использовался метод, основанный на Коте и др. [9] - GO3.

GO1. Приблизительно 69 мл концентрированного  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к 3 г смеси добавляли графит и 1,5 г  $\text{NaNO}_3$ . Его охлаждали на ледяной бане и получали  $\text{KMnO}_4$  после этого его нагревали в течение 30 мин., охладили на ледяной бане и, наконец, получили 138 мл  $\text{H}_2\text{O}$  DI (18 M $\Omega$ .cm). Он реагировал в течение 15 мин при 98°C и снова охлаждался. 420 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 3 мл Добавляли 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Продукт промывали и фильтровали с помощью  $\text{H}_2\text{O}$  HCl и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$

GO2. Добавляли около 360 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 40 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  к 3 г графита и 18 г  $\text{KMnO}_4$ . Реакцию нагревали до 50°C и перемешивали в течение 12 часов. Из-за высокой вязкости смеси требовалось дополнительное ручное перемешивание. Реакцию охлаждали на ледяной бане и получали 3 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%. Продукт фильтровали и промывали, как упоминалось ранее. Продукт этой реакции имел более светлый коричневый цвет, чем другие, с золотистыми точками.

GO3. К 23 мл концентрированной смеси добавляли около 0,5 г  $\text{NaNO}_3$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Выдерживали смесь на ледяной бане, добавляли 0,5 г графита при магнитном перемешивании. 3 г  $\text{KMnO}_4$  были добавляли, и реакция протекала в течение 1 часа при 27-38°C. После этого добавляли 40 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и смесь нагревали до 95°C. В процессе охлаждения добавляли 100 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и 3 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  были добавлены. Продукт отфильтровали и промыли водой. Этот раствор имел самый темный цвет по сравнению с другими.

Оценка графена. Все три образца были проанализированы методами инфракрасной спектроскопии (Spectrum 100 - Perkin Elmer Exactly), рамановской спектроскопии (T6400 – Jobin Yvon and Ntegra Spectra - NT MDT) и энергодисперсионной спектроскопии (модель CM 120 – Phillips). Кроме того, были проведены некоторые измерения pH образцов для оценки наличие кислотных групп.

## Результаты

### Инфракрасная спектроскопия

При оценке инфракрасных спектров, полученных для образцов GO1 (рис. 1.a), GO2 (Рис. 1.b) и GO3 (рис. 1.c) полосы между 2500 и 3600  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются в спектрах GO1 и GO3. Эти полосы указывают на присутствие О-Н (от 3200 до 3600  $\text{cm}^{-1}$ ) и О-Н связан с  $\text{C}=\text{O}$  (от 2500 до 3200  $\text{cm}^{-1}$ ) связями структур карбоновых кислот. Заметные полосы значения, близкие к 3030  $\text{cm}^{-1}$ , указывают на связи  $\text{C}-\text{H}$  в ароматических кольцах, а полосы, близкие к 1710 и 1760  $\text{cm}^{-1}$ , присутствующий во всех образцах, также указывает на  $\text{C}=\text{O}$  для карбоновых кислот. Наконец, полосы между 1200 и 1300  $\text{cm}^{-1}$  указывают на связи  $\text{C}-\text{O}$  из одного и того же функционального Группа. Таким образом, GO2, по-видимому, содержит меньше карбоновой кислоты, чем остальные.

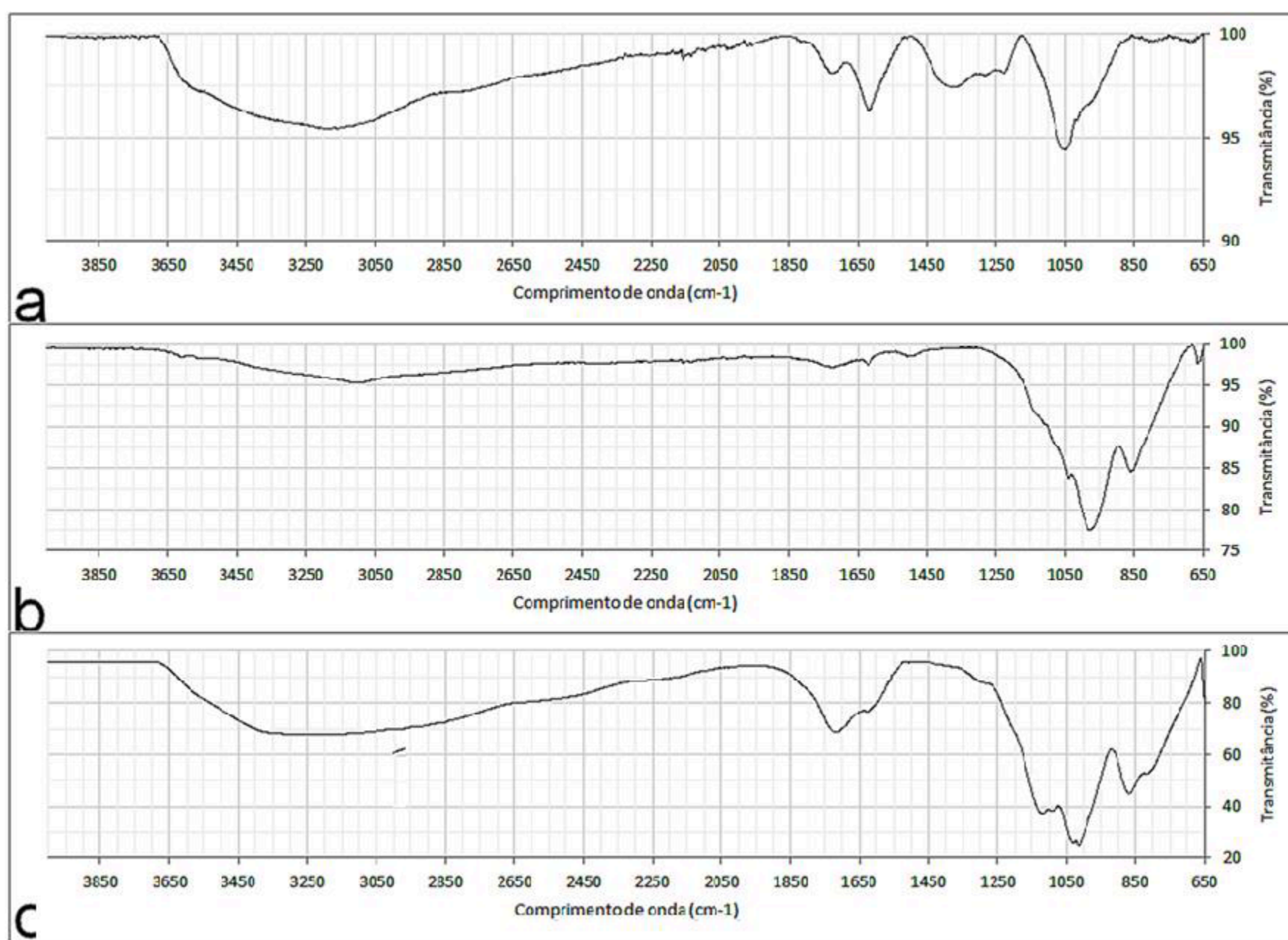


Рисунок 1. Инфракрасные спектры для а) GO1, б) GO2 и в) GO3

#### Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния света были очень схожи для всех трех образцов. Все они представлены расширенными пиками, ожидаемые для графена, см. Рисунок 2 в качестве примера. Анализируя это образец можно отметить сходство с данными, найденными в литературе [5,10]. Два пика среди  $1300\text{ cm}^{-1}$  и  $1600\text{ cm}^{-1}$  являются основными характеристиками этих соединений.

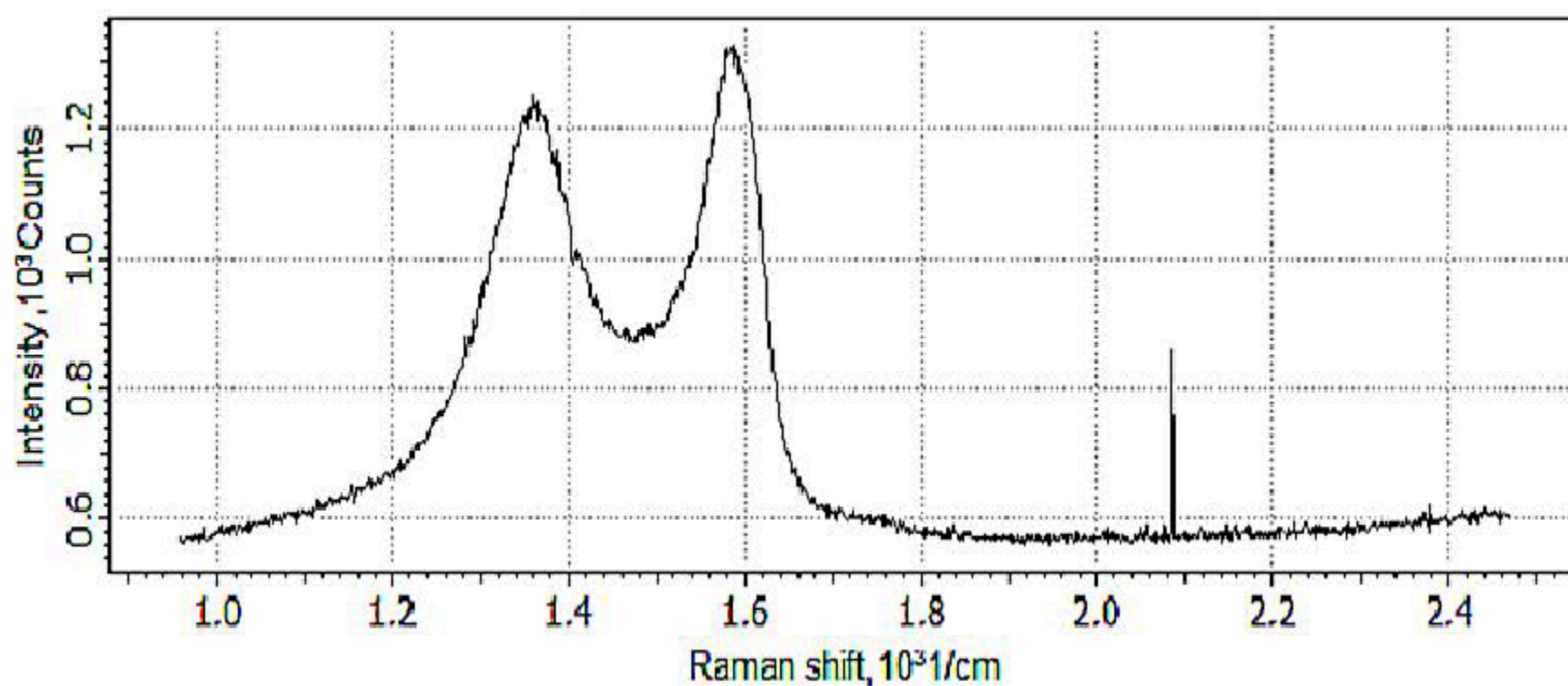


Figure 2. Raman spectrum for a GO sample  
Рисунок 2. Спектр комбинационного рассеяния света для образца GO

## Энергодисперсионная спектроскопия

Энергодисперсионные спектры (EDS) были получены из образцов GO1 и GO3, после того как GO2 не содержит большого количества карбоновой кислоты, наиболее интересного соединения (табл. I). GO3 обеспечивает более высокую скорость охлаждения. Это соотношение отражает присутствие карбоксильных, спиртовых и эпоксидных групп, но может также указывать на присутствие воды, связанной с GO.

ТАБЛИЦА I. Числовые результаты EDS

Образец	G01
Элемент	
	58.44
	41.56

РН...

Анализы РН проводились с учетом того, что карбоновая кислота будет основной ответственной за изменчивость  $H^+$  концентрации. Растворы, содержащие 0,01 г / мл каждого из для анализа был подготовлен оксид графена. Образец GO1 имеет рН 2,7, в то время как GO3 2,1. Это является хорошим показателем того, что в последней чаще встречается карбоновая кислота группы и, следовательно, более активные центры для реакций, требующих этих групп.

## Выводы.

После тщательного анализа результатов, достигнутых тремя описанными здесь путями, можно сделать вывод, что метод, адаптированный Cote et al. [9], является хорошей альтернативой получают оксид графена, богатый карбоновой кислотой, который можно использовать в качестве отправной точки для большинства реакций функционализации. С другой стороны, образцы оксида графена, полученные по методу Marciano et al [8], богаты эпоксидной смолой, что полезно для некоторых конкретных применений.

## Благодарности

Авторы хотели бы поблагодарить CNPq, FAPESP и INTC NAMITEC за финансовую поддержку и профессора. Куботу и соавтора за их помощь в первом процессе попытки.

## Список литературы

1. К. С. Новоселов, А. К. Гейм, С. В. Морозов, Д. Цзян, Ю. Чжан, С. В. Дубонос, И. В. Григорьева и А. А. Фирсов, Наука, 306, 666 (2004).
2. Л. Лю, Л. Ван, Дж. Гао, Дж. Чжао, Х. Гао и З. Чен, Углерод, 50, 1690 (2012).
3. М. Дж. Макалистер, Дж.-Л. Ли, Д. Х. Адамсон, Х. К. Шнипп, А. Абдала, Дж. Лю, М. Эррера-Алонсо, Д. Л. Милиус, Р. Кар, Р. К. Прудомм и И. А. Аксай, Химия. Матер., 19, 4396 (2007).
4. С. Парк и Р. С. Руофф, Нац. Нанотехнологии., 4, 217 (2009).
5. Д. Р. Дрейер и С. Парк, К. В. Белавски, Р. С. Руофф, Хим. соц. изд., 39, 228 (2010).
6. С. К. Бхуния и Н. Р. Джана, Приложение ACS. Матер. и интерфейсы, 3, 3335 (2011).
7. У. С. Хаммерс и Р. Э. Оффман, J. Am. Chem. Soc., 80, 1339 (1958).
8. Д. К. Маркано, Д. В. Косынкин, Дж. М. Берлин, А. Синицкий, З. Сан, А. Слесарев, Л.

- Б. Алемани, В. Лу и Дж. М. Тур, ACS Nano, 4, 4806 (2010).  
9. Л. Дж. Кот, Ф. Ким, Дж. Хуан, Дж. Ам. Хим. Соч., 131, 1043 (2009).  
10. Ю. Го, Х. Сун, Ю. Лю, В. Ван, Х. Цю, Дж. Гао, Углерод, 50, 2513 (2012).