

УДК 541.124; 621.355

ТЕМПЛАТНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНА

В. В. Чесноков*, А. С. Чичкань**, А. Ф. Бедило, Е. И. Шуваракова,
академик РАН В. Н. Пармон

Получено 22.05.2019 г.

Синтезирована серия углерод-минеральных композитов с содержанием углерода от 1,5 до 12,2 мас.% при зауглероживании оксида магния в среде 1,3-бутадиена при температуре 600 °С. Синтезированные углерод-минеральные композиты исследованы методами ЭПР, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Методом ЭПР показано, что после отложения 8–10 мас.% углерода поверхность оксида магния полностью блокируется. При обработке в соляной кислоте из углерод-минерального композита вытравили оксид магния. Методом термодесорбции аргона исследована удельная поверхность углеродных образцов, полученных после травления в кислоте. Показано, что синтезированный углерод представлял собой малослойный графен. Установлено, что удельная поверхность полученного графена проходит через максимум в зависимости от концентрации углерода в углерод-минеральном композите. Максимальная удельная поверхность графена наблюдается при травлении композитов 8–10 мас.% С/MgO и достигает 1800–1900 м²/г.

Ключевые слова: графен, оксид магния, бутадиен-1,3, зауглероживание.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524885508-512>

ВВЕДЕНИЕ

Графен представляет собой двумерный кристалл, состоящий из гексагонально связанных атомов углерода. Так как данный материал является базой для построения трёхмерной модели кристалла графита, то теоретические исследования графена начались задолго до его получения. В ранних работах [1, 2] утверждалось, что строго двумерные (2D) кристаллы углерода термодинамически неустойчивы и не могут существовать. В 1962 г. умозрительная 2D-модель углеродного листа была названа графеном [3]. Позднее было показано, что термодинамическая стабильность реального графена достигается благодаря тепловым флуктуациям, создающим “рябь” – волнистость 2D-поверхности [4].

В 2010 году за “новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала – графена” были удостоены Нобелевской премии Константин Новосёлов и Андрей Гейм. Несмотря на то что первые экспериментальные образцы графена были получены относительно недавно [5], существует уже немало исследований по применению графена в различных областях, а количество публикаций, посвящённых графену, растёт по экспоненте. Графен – новый углеродный материал, который обладает

уникальными физическими свойствами [4]. Известны различные методы получения графена.

Метод эксфолиации (отслаивания) является самым простым способом получения графена [6]. При этом графен получается уменьшением количества монослоёв в графите. Так называемый скотч-метод был первым методом получения графена и был разработан К. Новосёловым и А. Геймом. В этом методе для разделения кристаллов графита на более тонкие слои многократно используется скотч-лента [5]. Однако графен, синтезированный скотч-методом, не может быть масштабирован и ограничен размером в несколько микрометров (шириной около 100 мкм) [6]. Другим методом эксфолиации является метод ультразвуковой обработки графита. В работе [7] графен был получен при обработке дисперсии порошка графита в ультразвуковой ванне. После обработки ультразвуком получали серую жидкость, состоящую из гомогенной фазы и большого количества макроскопических агрегатов. Эти агрегаты затем удаляли мягким центрифугированием, получая гомогенную тёмную дисперсию.

К восстановительным методам получения графена относятся метод пиролиза этилата натрия и метод восстановления оксида графита [8]. Оксид графита при быстром нагреве даёт графеновые хлопья. Восстановление монослойных пластинок оксида графита может быть проведено химически при помощи гидразина или термически при восстановлении в аргоно-водородной среде [9]. Однако графен, полученный такими методами, характеризуется

Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения Российской Академии наук”, Новосибирск

**E-mail: chesn@catalysis.ru*

***E-mail: AlexCsh@yandex.ru*

более низким качеством, чем графен, полученный скотч-методом.

Высокая проводимость, прозрачность и контроль количества слоёв являются ключевыми проблемами в росте графеновых слоёв. Эпитаксиальный рост графена оказался одним из многообещающих подходов для достижения этих целей. Графен может быть синтезирован на подложках 6H-SiC (0001) или 4H-SiC (0001) [10]. Этот процесс состоит из двух этапов. Первый: высокотемпературный отжиг разлагает SiC. Это приводит к десорбции Si с поверхности и накоплению атомов углерода, чтобы сформировать поверхностный слой углерода [11]. Используя этот подход, можно получить высококачественные графеновые листы размером несколько сотен нанометров [12]. Тем не менее этот метод имеет недостатки из-за отсутствия непрерывности и однородности выращенной плёнки графена.

Метод химического осаждения из паровой фазы (CVD) является перспективным методом получения графена с высоким выходом. Данным методом графен получают в результате химического разложения прекурсоров, таких как метан, ацетилен, метанол и этанол, на каталитических поверхностях переходных металлов, таких как никель [13] или медь [14].

Следует отметить, что, несмотря на наличие значительного количества методов получения графена, разработка метода, который бы позволял получать графен высокого качества с высокой поверхностью, все ещё остается актуальной задачей.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе темплатным методом синтезирован графен. В качестве источника каталитического углерода выбран 1,3-бутадиен, так как он весьма склонен к реакциям конденсации и полимеризации. Оксид магния (чда, ГОСТ 4526-75, ОАО “ВЕКТОН”) с удельной поверхностью 80 м²/г зауглероживали 1,3-бутадиеном в проточном кварцевом реакторе с весами Мак-Бена при температуре 600 °С. Вначале оксид магния был покрыт монослойной плёнкой углерода. Очистку углеродной плёнки от исходного оксида магния проводили путём обработки раствором соляной кислоты. В работе использовалась кислота соляная осч 20-4, ГОСТ 14261-77, ЗАО “СоюзХимпром”.

Для изучения образцов катализатора применяли метод просвечивающей электронной микроскопии с использованием прибора JEM-2010CX (“JEOL”, Япония) с разрешением 1,4 Å по линиям.

Фазовый состав образцов C/MgO исследовали рентгенографическим методом на дифрактометре

ARL X'TRA (“Thermo Fisher Scientific”, Швейцария) с использованием излучения Cu_{Kα} с длиной волны 1,54184 Å сканированием по точкам. Интервал сканирования 15–85° (2θ), шаг сканирования 0,1°; накопление в точке 5 с.

Исследования спектров ЭПР проводили с использованием спектрометра ERS-221 (Германия). Исследуемые образцы C/MgO активировали прокаливанием на воздухе при температуре 500 °С в течение 1 ч для десорбции хемосорбированной воды, затем быстро охлаждали до комнатной температуры и заливали раствором 1,3,5-тринитробензола в толуоле с концентрацией 4 · 10⁻² М, после чего регистрировали спектр ЭПР. Концентрацию образующихся анион-радикалов тринитробензола определяли по интенсивности линии спектра в низком поле в соответствии с методикой, предложенной ранее [15].

Удельную поверхность исследуемых образцов C/MgO определяли методом БЭТ по тепловой десорбции аргона на сорбтометре (ЗАО “КАТАКОН”, Новосибирск).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе исследованы закономерности формирования композитов C/MgO. Полученные образцы содержали следующие количества углерода: 1,5; 3,0; 5,0; 8,0; 10,0 и 12,2 мас. %.

На рентгенограммах во всех образцах наблюдается фаза MgO (рис. 1) с параметром элементарной ячейки 4,218 Å и размером области когерентного рассеяния 14 нм. Рефлексы, относящиеся к графиту, отсутствуют.

В травленном образце графитоподобная фаза является рентгеноаморфной (рис. 2) с размерами области когерентного рассеяния менее 2 нм и представлена широкими гало в областях 15–30 и 35–55° (2θ).

Для оценки концентрации сильных основных центров, присутствующих на поверхности углерод-минеральных материалов, использован метод ЭПР. В качестве спиновых зондов выступали анион-радикалы тринитробензола. Ранее [15] при исследовании процесса адсорбции тринитробензола на оксидах магния и алюминия было установлено, что сильные основные центры, обладающие электрондорными свойствами, взаимодействуют с углеводородом с образованием адсорбированных анион-радикалов тринитробензола, обладающих характеристическим спектром ЭПР со сверхтонким расщеплением на атоме азота (рис. 3).

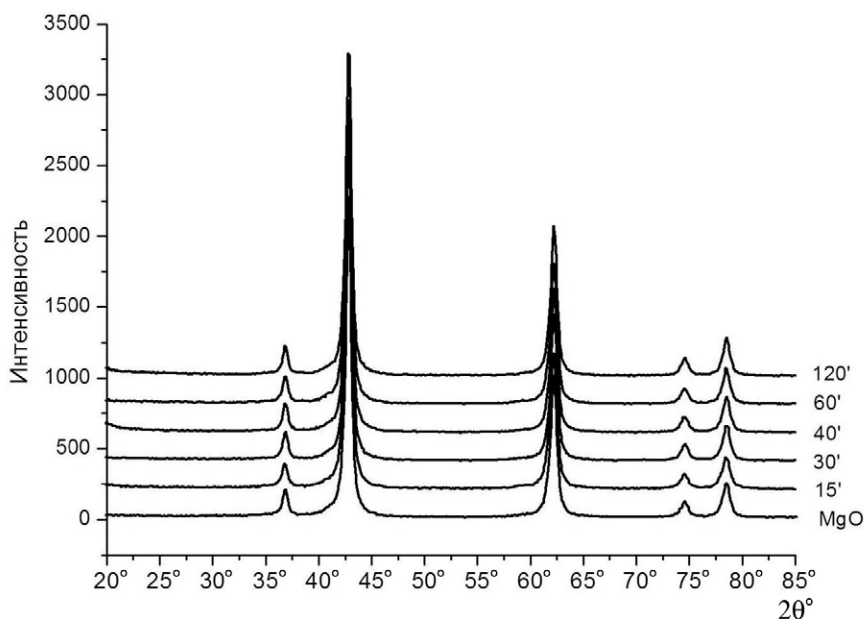


Рис. 1. Дифракционные картины образцов MgO и композитов C/MgO, полученных при разном (от 15 до 120 мин) времени зауглероживания.

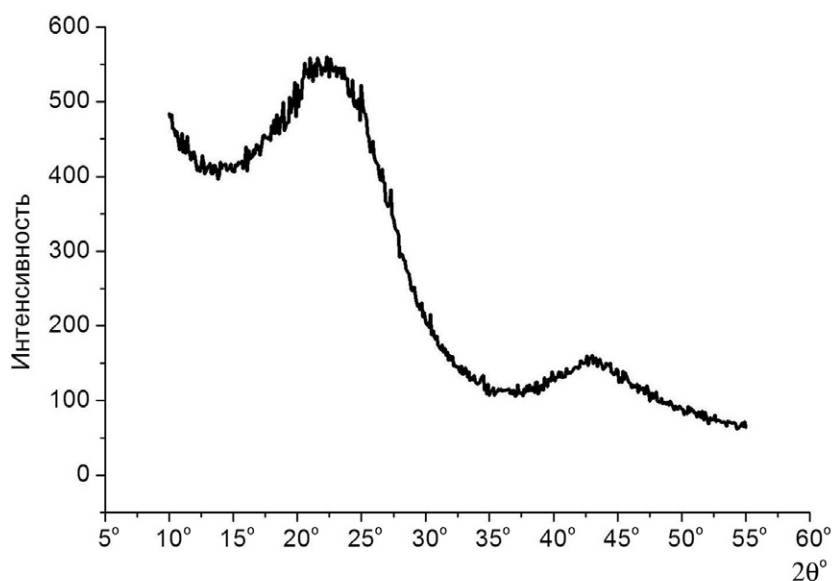


Рис. 2. Дифрактограмма образца C/MgO после травления в HCl, запрессованного в алюминиевую кювету.

По изменению интенсивности этого сигнала ЭПР можно судить о степени покрытия оксида магния углеродом [15]. В таблице 1 представлены данные об изменении концентрации нитроксильных радикалов в зависимости от концентрации углерода в композите C/MgO.

Из таблицы 1 видно, что с увеличением количества углерода в композите C/MgO концентрация анион-радикалов тринитробензола резко уменьшается. Так как на образце C/MgO с содержанием углерода 10,0 мас.% и более образования нитроксильных

радикалов не наблюдалось, можно сделать вывод о полном покрытии поверхности оксида магния слоем углерода. Одиночная симметричная лоренцева линия с $g = 2,0029$, которая может быть приписана углеродным отложениям, наблюдалась в спектре ЭПР углерод-минеральных материалов. Эта линия постепенно сужалась с увеличением содержания углерода в образцах от 1,5 до 12,2 мас.%.

После обработки в соляной кислоте оксид магния превращается в хлорид магния и уходит в раствор, а оставшийся углерод представляет собой “скомкан-

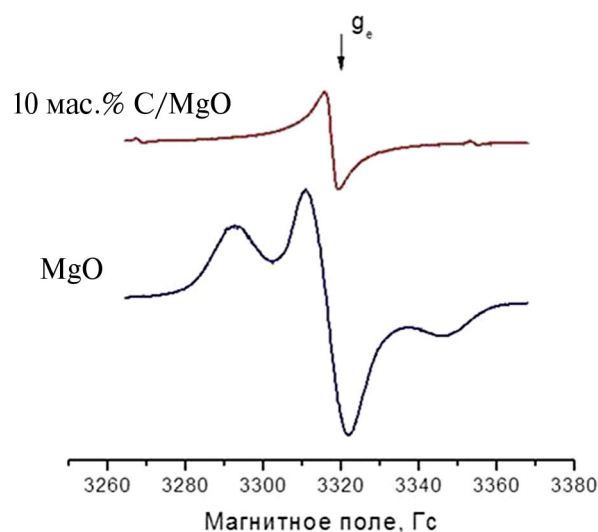


Рис. 3. Спектры ЭПР исходного оксида магния и композита 10 мас.% С/MgO.

Таблица 1. Влияние количества углерода в композите С/MgO на концентрацию анион-радикалов, образующихся после адсорбции тринитробензола на поверхности оксида магния, $T_{\text{заугл}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$

№	Состав образца	Время коксования, мин	Количество углерода, мас. %	Концентрация центров, 10^{18} центров/г
1	Исх. MgO	—	0	10,5
2	С/MgO	10	1,5	7,5
3	С/MgO	30	5,0	4,4
4	С/MgO	40	8,0	1,2
5	С/MgO	60	10,0	0
6	С/MgO	120	12,2	0

Таблица 2. Влияние времени зауглероживания оксида магния в среде 1,3-бутадиена при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ на количество отлагающегося углерода и удельную поверхность графенового порошка после травления в соляной кислоте

№	Время реакции, мин	Количество углерода, мас. %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
1	10	1,5	240
2	15	3,0	470
3	30	5,0	900
4	40	8,0	1900
5	60	10,0	1850
6	120	12,2	1450

ный” графеновый лист, что подтверждают электронно-микроскопические исследования (рис. 4).

С целью определения влияния количества углерода в композите С/MgO на свойства получаемого графена были проведены измерения его удельной

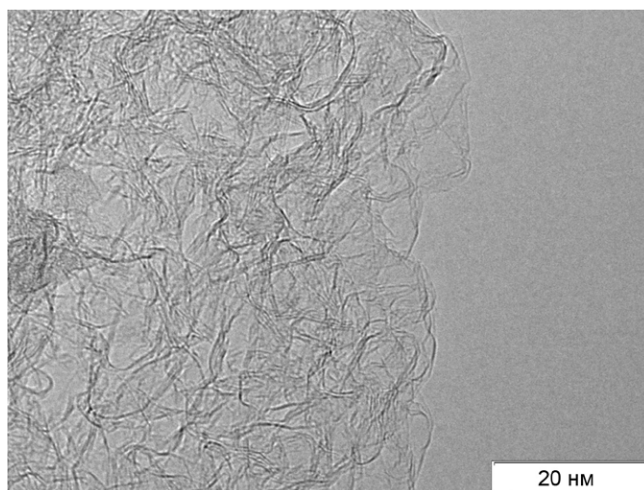


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок углерода, оставшегося после травления композита 10 мас.% С/MgO в соляной кислоте.

поверхности. Температура реакции зауглероживания $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результаты представлены в таблице 2.

Видно, что величина измеренной удельной поверхности полученного графена проходит через максимум в зависимости от концентрации углерода в углерод-минеральном композите. При небольших степенях покрытия оксида магния углеродом графеновые пластинки не образуют единый каркас и после травления, вероятно, слипаются в пачки. Максимальная удельная поверхность графена наблюдается при травлении композитов 8–10 мас.% С/MgO и достигает $1800\text{--}1900\text{ м}^2/\text{г}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирована серия углерод-минеральных композитов с содержанием углерода от 1,5 до 12,2 мас.% путём зауглероживания оксида магния в среде 1,3-бутадиена при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Методом ЭПР показано, что при отложении 8–10 мас.% углерода поверхность оксида магния полностью блокируется. При обработке в соляной кислоте из углерод-минерального композита вытравили оксид магния. Методом термодесорбции аргона исследована удельная поверхность углеродных образцов, полученных после травления в кислоте. Показано, что синтезированный углерод представлял собой малослойный графен. Установлено, что удельная поверхность полученного графена проходит через максимум в зависимости от концентрации углерода в углерод-минеральном композите. При небольших степенях покрытия оксида магния углеродом графеновые пластинки не образуют единый каркас и после травления, вероятно, слипаются в пачки. При более

высоких покрытиях (8–10 мас.%) углерод покрывает наружную поверхность частиц оксида магния моно-слойной плёнкой. После вытравления оксида магния из композита C/MgO углеродная структура сохраняется. Максимальная удельная поверхность графена наблюдается при травлении композитов 8–10 мас.% C/MgO и достигает 1800–1900 м²/г. Таким образом, разработан метод, позволяющий получать 1–2-слойный графен.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710084-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peierls R.E. Quelques Proprietes Typiques des Corpses Solides // Ann. I.H. Poincare. 1935. V. 5. P. 177–222.
2. Landau L.D. Zur Theorie der Phasenumwandlungen II // Phes. Z. Sowjetunion. 1937. V. 11. P. 26–35.
3. Boehm H.P., Clauss A., Fischer, G.O., et al. Das Adsorptionsverhalten Sehr Dunner Kohlenstoff-Folien // Anorg. Allg. Chem. 1962. V. 316. P. 119–127.
4. Алексеенко А.Г. Графен. М.: БИНОМ, 2014. 168 с.
5. Novoselov K.S., Geim A.K. Morozov S.V., et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // Science. 2004. V. 306. №5696. P. 666–669.
6. Geim A.K., MacDonald A.H. Graphene: Exploring Carbon Flatland // Phys. Today. 2007. V. 60. №8. P. 35–41.
7. Choi K., Ali A., Jo J. Randomly Oriented Graphene Flakes Film Fabrication from Graphite Gispersed in N-methyl-pyrrolidone by Using Electrohydrodynamic Atomization Technique // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2013. V. 24. №12. P. 4893–4900.
8. Choucair M., Thordarson P., Stride J. Gram-scale Production of Graphene Based on Solvothermal Synthesis and Sonication // Nat. Nanotechnol. 2008. V. 4. P. 2–5.
9. Schniepp H.C., Li J.-L., McAllister M.J., et al. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. №17. P. 8535–8539.
10. Machac P., Fidler T., Cichon S., et al. Synthesis of Graphene on Co/SiC Structure // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2013. V. 24. №10. P. 3793–3799.
11. Huang H., Chen W., Chen S., et al. Bottom-up Growth of Epitaxial Graphene on 6H-SiC (0001) // ACS Nano. 2008. V. 2, №12. P. 2513–2518.
12. Emtsev K.V., Bostwick A., Horn K., et al. Towards Wafer-size Graphene Layers by Atmospheric Pressure Graphitization of Silicon Carbide // Nature. Mater. 2009. V. 8. №3. P. 203–207.
13. Reina A., Thiele S., Jia X., et al. Growth of Large-Area Single- and Bi-Layer Graphene by Controlled Carbon Precipitation on Polycrystalline Ni Surfaces // Nano Res. 2009. V. 2. P. 509–516.
14. Guermoune A., Chari T., Popescu F., et al. Chemical Vapor Deposition Synthesis of Graphene on Copper with Methanol, Ethanol, and Propanol Precursors // Carbon. 2011. V. 49. №13. P. 4204–4210.
15. Heroux D.S., Volodin A.M., Zaikovskii V.I., et al. ESR and HRTEM Study of Carbon-Coated Nanocrystalline MgO // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. №10. P. 3140–3144.

TEMPLATE METHOD FOR GRAPHENE SYNTHESIS

V. V. Chesnokov, A. S. Chichkan, A. F. Bedilo, E. I. Shuvarakova,
Academician of the RAS V. N. Parmon

Received May 22, 2019

*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russian Federation*

A series of carbon-mineral composites with the carbon content varying from 1.5 to 12.2 wt.% was synthesized by MgO carbonization in 1,3-butadiene at 600 °C. The synthesized carbon-mineral composites were studied by EPR, XRD and transmission electron microscopy. It was shown by EPR that the MgO surface was completely covered with carbon after depositing 8–10 wt.% C. MgO from the composite was dissolved by treatment in hydrochloric acid. The surface area of the carbon samples obtained after the acid treatment was studied by thermal desorption of argon. It was shown that the synthesized carbon material consisted of several graphene layers. Specific surface area of the synthesized graphene had a maximum about 1800–1900 м²/g for samples obtained from C–MgO composites containing 8–10 wt.% C.

Keywords: graphene, magnesium oxide, 1,3-butadiene, carbonization.