

Д. П. Савицкий, А. С. Макаров,
академик НАН Украины **В. В. Гончарук**

Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, Киев

E-mail: den.83@mail.ru

Получение коллоидного раствора оксида графена из природного угля

Предложен способ получения оксида графена из природного угля высокой стадии метаморфизма. Проведен анализ структурных характеристик и определены функциональные группы поверхности оксида графена по сравнению с такими углеродсодержащими минералами, как графит и антрацит. Изучены закономерности изменения электрокинетического потенциала наночастиц оксида графена в зависимости от водородного показателя. Определено влияние электроповерхностных свойств оксида графена в водной среде на устойчивость его коллоидных растворов.

Ключевые слова: наночастицы, оксид графена, антрацит.

Оксид графена (ОГ) является не только важнейшим сырьем для синтеза графена, но и находит вполне самостоятельное применение в качестве материала для наноэлектроники, компонента полимерных и неорганических композитных материалов, солнечных батарей, суперконденсаторов, мембран, адсорбентов, квантовых точек, флуоресцентного материала для биологии и медицины [1, 2]. В отличие от идеального листа графена, атомы углерода в котором находятся только в состоянии sp^2 -гибридизации, ОГ состоит из 2D сетки связанных атомов углерода, находящихся в состоянии sp^2 - и sp^3 -гибридизации. Большая часть sp^3 -гибридизированных атомов углерода в ОГ ковалентно связана с кислородом в виде эпоксидных, гидроксильных и карбоксильных групп. Широкий интерес к этому материалу связан с его уникальными электрическими, механическими, тепловыми и оптическими свойствами. Если графен обладает высокой проводимостью ($\approx 7000\text{--}17500$ См/м [3]) и подвижностью носителей заряда ($\mu_h \approx 200$ тыс. $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [4]), то ОГ не является электрическим проводником из-за нарушения сетки межатомных связей при sp^2 -гибридизации, причем ширина запрещенной зоны при комнатной температуре составляет $\approx 1,7$ эВ [5], $\mu_h \approx 0,25$ $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [6]. Поверхностное сопротивление (ρ_s) графена составляет ≈ 1000 Ом/кв. [7], ОГ — $\approx 10^5\text{--}10^{12}$ Ом/кв. [1]. Графен имеет самую высокую среди твердых тел теплопроводность при комнатной температуре (≈ 5000 Вт/(м·К)), выше, чем у алмаза (3320 Вт/(м·К)) и однослойных углеродных нанотрубок (3500 Вт/(м·К)), теплопроводность ОГ намного ниже (0,14–2,87 Вт/(м·К) [10]). Модуль Юнга у графена составляет 4–10 ГПа, а предел прочности — 15–33 МПа [3], значения этих же параметров у бумаги на основе ОГ несколько выше: 6–42 ГПа и 15–293 МПа соответственно. Монослойная графеновая пленка хорошо поглощает видимый свет — 2,3%. Пленки, полученные из суспензий ОГ (0,5 мг/мл), характеризуются оптическим пропусканием 96% на длине волны 550 нм [1]. Еще одним весьма

важным оптическим свойством ОГ является собственная флуоресценция в ближней, видимой и УФ областях. Это свойство относится к одним из примечательных, поскольку отличает ОГ от графена, который из-за отсутствия энергетической щели в его структуре не склонен к флуоресценции.

Технология получения наноматериалов, в состав которых входит графен или его оксиды, связана с рядом механических операций: смешение, распыление, пропитка. В связи с этим, по сравнению с порошкообразным состоянием вещества, удобнее использовать коллоидные дисперсии. Среди методов получения коллоидных дисперсий ОГ преобладают химические методы. Причем главные преимущества химических методов состоят в возможности крупномасштабного производства продукта и относительной простоте его функционализации за счет наличия активных кислородсодержащих групп [2].

Несмотря на столь обширный круг всевозможных областей использования графена и его оксидов, основным исходным материалом для синтеза этих веществ является графит. Однако в природе существуют и другие минералы, в структуре которых содержатся графеновые слои. Такие минералы могли бы стать потенциальной материальной базой для получения ОГ. Сравнительный рентгеноструктурный анализ углеродсодержащих материалов показывает некоторое сходство графита с углями высокой стадии метаморфизма. К примеру, расстояние между ароматическими слоями в гексагональной кристаллической решетке графита при нормальных условиях $d = 0,335$ нм, диаметр ароматического слоя $L_a = 20$ нм, высота слоя $L_c = 58$ нм. Энергия связи (E) между слоями гексагонального графита составляет 4,2–18,2 кДж/моль, а между атомами углерода в слое — 710 кДж/моль. Средний диаметр ароматических слоев в углях зависит от стадии их метаморфизма. Угли, содержащие менее 75% углерода, имеют средний диаметр слоя $L_a \approx 0,5$ нм, что соответствует ≈ 8 –9 атомам внутри ароматического слоя. Угли, содержащие 78–92%, имеют относительно постоянный диаметр слоя $L_a = 0,75$ нм, что соответствует 15–18 атомам на слой. При содержании углерода больше 92% диаметр слоя резко увеличивается — $L_a > 1$ нм, что соответствует более 30 атомам в ароматическом слое, $L_c = 1,2$ –2,4 нм, $d = 0,346$ –0,355 нм. В общем, структура углей, в отличие от графита, является не кристаллической, а мезоморфной, она представляет собой плоские гексагональные сетки углеродных атомов с периферийно связанными углеродными открытыми цепями, несущими функциональные группы. Ввиду схожести структуры каменных углей высокой стадии метаморфизма с графитом главная идея настоящего исследования заключалась в целенаправленной деструкции структуры угля и получении из него нанодисперсных структур углерода в виде коллоидного раствора ОГ.

Экспериментальная часть. Для получения ОГ применялся уголь высокой стадии метаморфизма — антрацит (Донецкий бассейн, ГХК “Свердловантрацит”, шахта им. Я. М. Свердлова). Технические характеристики угля: влажность (W^a), зольность (A^d) выход летучих веществ (V^{daf}), и элементный состав угля (% мас.) приведены в табл. 1. Исходный уголь, диаметром частиц 1 мм, измельчали в фарфоровом барабане объемом

Таблица 1. Технический и элементный анализ угля

Технические характеристики, %(мас.)			Элементный состав, % на daf				
W^a	A^d	V^{daf}	C	H	N	O	S
1,0	0,7	4,7	95,5	1,7	1,2	0,9	0,7

2 дм³ на валковой мельнице в течение 3 ч. В качестве мелющих тел использовали керамические шары. После просеивания на ситах “СЛМ-200” получили порошок угля с диаметром частиц < 40 мкм. Структурно-сорбционные характеристики угольного порошка: плотность (ρ , г/см³), удельную поверхность ($S_{уд}$, м²/г), удельный объем пор (V_{pore} , см³/г) и эффективный диаметр пор (d_{pore} , нм) рассчитывали согласно методу БЭТ (Брунауэра–Эммета–Геллера), по данным низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на анализаторе удельной поверхности Quantachrome Nova (табл. 2). Распределение поверхностных функциональных групп по кислотности определяли, зная общую обменную емкость (СОЕ), а также величину сорбции 0,1 н. водных растворов NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃. Рентгенофазовый анализ исходного угля и углеродной наноструктуры, полученной из него, проводили на дифрактометре “ДРОН-2” (CuK_α-излучение Co-фильтр, $\lambda = 1,542$ нм). ИК спектральный анализ проводили на ИК спектрометре Vector 22 (Bruker) в области частот $\nu = 400\text{--}4000$ см⁻¹. Электрокинетический потенциал (ξ , мВ) исследованных образцов определяли на приборе Zetasizer Nano-ZS (Malvern). Значения водородного показателя (pH) регулировали с помощью 0,01 н. водных растворов HCl и NaOH, а определение проводили на иономере И-160 М. В качестве объекта сравнения с упорядоченной кристаллической решеткой применяли природный графит (ООО “Завальевский графит”, содержание углерода 99,5%).

Для получения ОГ исходный порошок обеззоленного антрацита подвергали термической обработке (температура 100 °С, время 2 ч) в смеси азотной (HNO₃) и серной кислот (H₂SO₄) в соотношении 4 : 1. После этого полученную массу охлаждали и промывали 3% раствором H₂O₂ и дистиллированной водой. Образованный осадок, светло-коричневого цвета, отделяли вакуумным фильтрованием на воронке Шотта со стеклянным пористым фильтром и многократно промывали 0,1 н. спиртовым раствором КОН, после чего сушили на воздухе при 50 °С. Далее водную суспензию ОГ подвергали ультразвуковой обработке с использованием ультразвукового дезинтегратора UD-11 (TechPAN) в течение 20 мин при максимальной мощности генератора 100 Вт, 22 кГц. Для отделения крупных агрегатов коллоидный раствор ОГ центрифугировали в центрифуге ОПН-3 при скорости вращения ротора 3000 об/мин в течение 40 мин. Коллоидный раствор ОГ с концентрацией вещества 0,01 мг/мл, в отсутствие стабилизирующих реагентов, был устойчив около месяца. Микрофотографии структуры ОГ получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100 CX II (JEOL).

Обсуждение результатов. Для расщепления угольной матрицы на индивидуальные графеновые листы необходимо преодолеть силы притяжения, действующие между слоями. Исходя из общих представлений о структуре углей высокой стадии метаморфизма, наиболее прочными являются С–С связи в конденсированном ароматическом ядре ($E = 836,0$ кДж/моль), а также периферийные С–Н связи ($E = 425,7$ кДж/моль). Эти связи являются основой наиболее устойчивых фрагментов макромолекулы угля. Взаимодействие между ароматическими кластерами структуры антрацита осуществляется через “мостики связи”: $-(CH_2)_m-$, $-O-$, $-O-CH_2-$, $-NH-$, $-S-$, циклоалкановые фрагменты $-CA-$, т. е. через атомы или их группы, не входящие в π -электронное сопряжение. Также

Таблица 2. Структурно-сорбционные характеристики угля

ρ , г/см ³	$S_{уд}$, м ² /г	V_{pore} , см ³ /г	d_{pore} , нм	Содержание функциональных групп, мг-экв/г			
				–COOH	–OH	> C=O	СОЕ, мг-экв/г
1,78	1,67	6,05	7,23	—	0,02	0,04	0,05

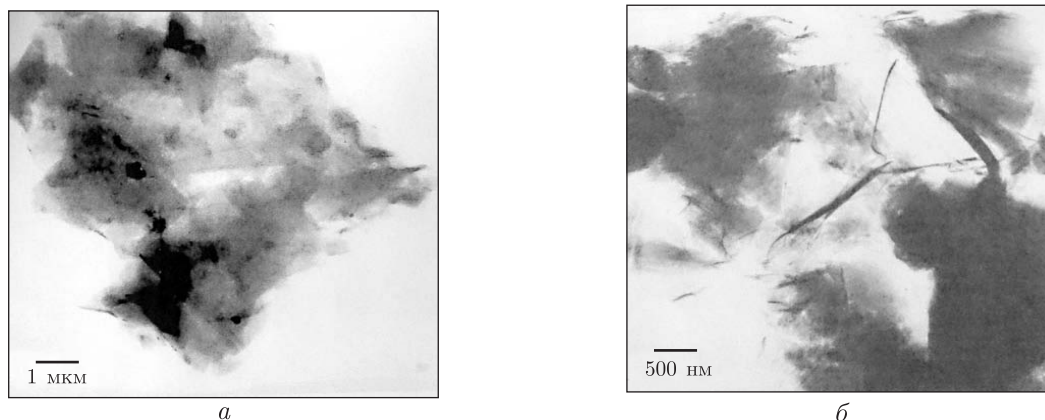


Рис. 1. Микрофотографии антрацита (а) и оксида графена (б)

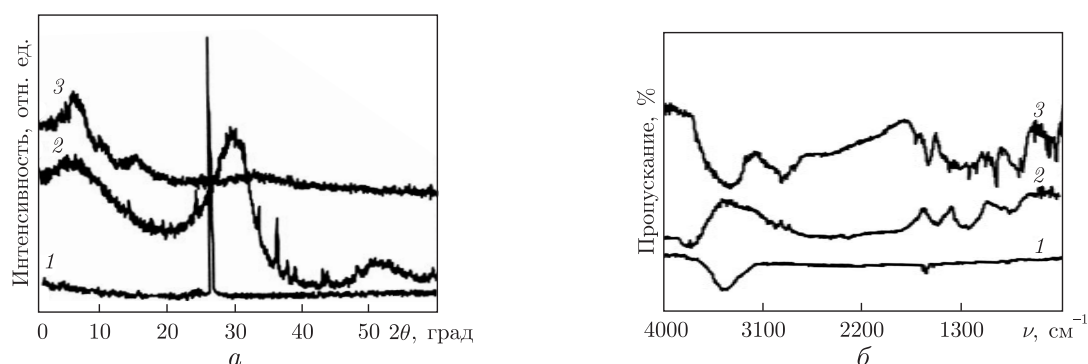


Рис. 2. Рентгенограммы (а) и ИК спектры (б) образцов графита (1), антрацита (2), оксида графена (3)

известно, что в структуре антрацита практически полностью отсутствуют метиленовые мостики. Присутствующие в макромолекуле угля эфирные кислород- и серосодержащие связи мостикового типа $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ($E = 358,3$ кДж/моль) и $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ ($R = 272,4$ кДж/моль) менее прочны, и распад макромолекулы угля на элементарные составляющие, по-видимому, будет происходить именно по этим связям. Микрофотографии, полученные в результате термоокислительной деструкции и ультразвукового диспергирования исходной суспензии антрацита, подтверждают наличие типичной графеноподобной структуры в исследуемом образце (рис. 1).

Анализ структурных характеристик ОГ методом рентгенофазового анализа показал существенные отличия от графита и антрацита. Если у графита максимальная интенсивность отклика (002) наблюдается при 26° с межслоевым расстоянием $d = 0,335$ нм (рис. 2, а, кривая 1), у антрацита пик отражения (002) становится более рассеянным и сдвигается в сторону меньших дифракционных углов (больших межатомных расстояний), $d = 0,352$ нм, $L_a = 3,3$ нм, $L_c = 1,3$ нм (рис. 2, а, кривая 2). На дифрактограмме антрацита, помимо широкого пика в области углов $22-35^\circ$ с максимумом 29° , проявляются линии пирита ($d = 0,271$ нм и $0,242$ нм), величина межслоевого расстояния составляет $0,384$ нм. Также у антрацита обнаруживаются дифракционные отражения (100, 101, 102, 004, 103, 110, 112, 006), характеризующие графитоподобное надмолекулярное строение угля. Кроме того, у исследуемого образца обнаружена дифракционная полоса с положением максимума $d = 0,549$ нм

(так называемая γ -полоса), которая отсутствует на рентгенограмме графита. В углях возникновение γ -полосы связывают с присутствием в их структуре органических соединений и фрагментов, у которых углеродные атомы преимущественно находятся в sp^3 -гибридном состоянии, т. е. структура носит насыщенный характер. Дифрактограмма ОГ (см. рис. 2, а, кривая 3) характеризуется основным дифракционным пиком в области углов $4,5-9,8^\circ$ с максимумом $7,25^\circ$. Сдвиг полосы отражения (002) влево и ее уширение указывает на разрушение исходной структуры угля в процессе окисления, а также увеличение межслоевых атомных расстояний ($d = 0,945$ нм).

Определение функциональных групп в ОГ методом ИК спектроскопии также указывает на некоторые отличия в его структуре по сравнению с графитом и антрацитом. В ИК спектре графита (см. рис. 2, б, спектр 1) наблюдается широкая полоса при частоте 3436 см^{-1} , которая возникает за счет валентных колебаний ОН групп. Полоса при частоте 1620 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям С=С связей в ароматическом кольце, также ее связывают с валентными колебаниями адсорбированных молекул воды, поэтому изучаемые образцы графита и антрацита были высушены при 110°C . В ИК спектре антрацита (см. рис. 2, б, спектр 2) идентифицированы полосы поглощения слабой интенсивности с максимумами 740 и 3030 см^{-1} , указывающие на наличие ароматических структур в угле. Полоса поглощения при частоте 1690 см^{-1} соответствует валентным колебаниям карбонильной группы (С=О-) альдегидов, кетонов и карбоксильных кислот. Полоса 880 см^{-1} отвечает колебаниям С-Н групп ароматического кольца. Полосы при 950 и 1430 см^{-1} характеризуют колебания О-Н связи карбоксильной группы. Полоса 1296 см^{-1} свидетельствует о наличии С-О связи в карбоксильной группе. Также наблюдаются полосы при 1350 и 2850 см^{-1} , которые характерны для колебаний -СН связи в метильных группах алкильного радикала. Колебания С-С связи в ароматическом ядре приводят к появлению полосы при частоте 1500 см^{-1} . Полоса слабой интенсивности проявляется при частоте 1620 см^{-1} . Полосы 2860 и 720 см^{-1} можно отнести к колебаниям СН₂- алифатической связи. В результате колебаний СН₃ группы алкильных радикалов проявляется полоса 2960 см^{-1} . Полоса 3050 см^{-1} характеризует наличие =С-Н группы алкенов. Слабая полоса 3420 см^{-1} указывает на незначительное содержание ОН групп. В ИК спектре ОГ (см. рис. 2, б, спектр 3) видна полоса поглощения при частоте 721 см^{-1} , которая относится к деформационным колебаниям алкильного радикала. Полосы 845 и 880 см^{-1} характерны для внеплоскостных колебаний С-Н группы в ароматическом кольце. Валентные колебания С-О группы спиртов приводят к появлению полосы 1053 см^{-1} . Полоса 1150 см^{-1} определяет наличие -R-O-R- связей. Наличие полосы 1226 см^{-1} указывает на валентные колебания связи С-О в эпоксидной группе С-О-С. Полоса 1296 см^{-1} характеризует колебания -С-О карбоксильной группы. Колебания -СН₂ и -СН₃ групп в алкильном радикале отвечают полосе 1375 см^{-1} . Деформационные колебания О-Н связи карбоксильной группы приводят к появлению полос 1440 и 948 см^{-1} , а валентные колебания этой же связи подтверждают полосы 2925 и 2810 см^{-1} . Полоса 1720 см^{-1} отвечает валентным колебаниям связи С=О в карбоксильной группе. Широкая полоса 1620 см^{-1} указывает на валентные колебания адсорбированных ОГ молекул воды, поскольку их полное удаление из структуры ОГ невозможно. Также обнаружены полосы 3080 и 3045 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям Аг-Н связи. Полоса 3420 см^{-1} отвечает валентным колебаниям ОН группы.

Как следует из спектрального анализа ОГ, его структура является весьма неоднородной, на поверхности находятся эпоксидные, гидроксильные и карбоксильные группы. Естественно, их количество будет зависеть как от природы исходного угля, так и от природы

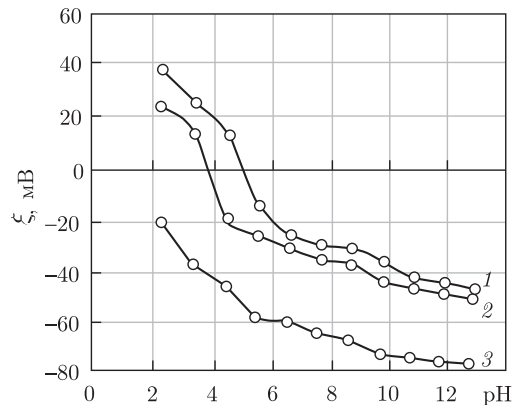


Рис. 3. Изменение электрокинетического потенциала частиц графита (1), антрацита (2) и оксида графита (3) в водной среде при различных значениях водородного показателя

химических реагентов, применяемых для расщепления угольной матрицы. Окислительная деструкция углей высокой стадии метаморфизма типа антрацита парами HNO_3 объясняется тем, что непосредственный окислитель угля N_2O_5 при переносе электрона образует комплекс, последующее реагирование которого с HNO_3 дает соединение внедрения, распад этих соединений приводит к образованию NO_2 , CO_2 , CO , а также паров H_2O . Наличие H_2SO_4 в растворе только усиливает течение процесса, за счет образования газообразного SO_2 . При этом окислительные реакции с поверхности раздела фаз переводятся в объем твердого тела [12].

Изучение электроповерхностных свойств ОГ методом определения электрокинетического потенциала в водной среде при различных значениях pH объясняет, почему его коллоидные растворы обладают столь высокой устойчивостью в отсутствие стабилизирующих реагентов (рис. 3). Если изоэлектрическая точка, в которой электрокинетический потенциал (ξ , мВ) равен нулю, у графита наблюдается при $\text{pH} = 4,5$, а у антрацита при $\text{pH} = 3,8$, то у ОГ в исследуемом диапазоне pH она отсутствует. К особенностям коллоидных растворов ОГ относится их собственная высокая кислотность ($\text{pH} = 3,2$, $\xi = -38$ мВ). Графит, как и антрацит, в водной среде — амфолит. При значениях pH раствора выше изоэлектрической точки его поверхность заряжена положительно, ниже — отрицательно. Слабоосновные свойства графита проявляются благодаря наличию системы π -электронов, делокализованных по всей ароматической структуре. Кислотные свойства обеспечивают кислородсодержащие группы, находящиеся на краях боковых плоскостей. Нанопластины ОГ характеризуются высоким отрицательным зарядом, который возрастает при повышении pH. Вероятно, это связано с ионизацией карбоксильных и фенольных гидроксильных групп, которые присутствуют в образце, являются полярными и обеспечивают гидрофильность ОГ. Как правило, если ξ -потенциал в отрицательной области значений выше -30 мВ, между частицами создается достаточное отталкивание для формирования стабильных систем. Основной барьер против сцепления частиц создается благодаря электростатическому отталкиванию между ионизированными карбоксильными группами, находящимися на краях нанопластинок ОГ. В кислой среде при $\text{pH} < 2$ происходит агрегирование ОГ из-за высокого протонирования групп $-\text{COO}^-$ ионами H^+ . Полученный образец ОГ характеризуется достаточно высоким отрицательным потенциалом в щелочной среде ($\text{pH} = 12$, $\xi = -78$ мВ), что способствует отталкиванию депротонированных карбоксильных групп и повышению устойчивости. Принимая

во внимание отрицательный заряд поверхности ОГ и наличие в его структуре большого количества кислородсодержащих функциональных групп, можно считать этот материал весьма перспективным адсорбентом положительно заряженных катионов за счет сил электростатического притяжения.

Цитированная литература

1. Jao J., Liu L., Li F. Graphene Oxide: Physics and Applications. – Berlin: Springer, 2015. – 154 p.
2. Грайфер Е. Д., Макотченко В. Г., Назаров А. С. и др. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию // Успехи химии. – 2011. – **80**, № 8. – С. 154.
3. Lotya M., King P. J., Khan U. et al. High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions // ACS Nano. – 2010. – **4**, No 6. – P. 3155–3162.
4. Bolotin K. L., Sikes K. J., Jiang Z. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene // Solid State Community. – **146**, Iss. 9–10. – P. 351–355.
5. Eda G., Mattevi C., Yamaguchi H. et al. Insulator to semimetal transition in graphene oxide // J. Phys. Chem. C. – 2009. – **113**, No 35. – P. 15768–15771.
6. Venugopal G., Krishnamoorthy K., Mohan R., Kim S.-J. An investigation of the electrical transport properties of graphene-oxide thin films // Mater. Chem. Phys. – 2012. – **132**. – P. 29–33.
7. Антонова И. В., Голод С. В., Соотс Р. А. и др. Сравнение разных способов переноса графена и мультиграфена, выращенных методом химического газофазного осаждения, на изолирующую подложку SiO₂/Si // Физика и техника полупроводников. – 2014. – **48**, № 6. – С. 827–832.
8. Schwamb T., Burg B. R., Schirmer N. C., Poulidakos D. An electrical method for the measurement of the thermal and electrical conductivity of reduced graphene oxide nanostructures // Nanotechnology. – 2009. – **20**, No 40. – 405704, 5 p.
9. Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. Теоретические основы химии угля. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2003. – 556 с.
10. Рудаков Е. С., Сапунов В. А., Кучеренко В. А. Механизм окисления высокометаморфизованных углей газофазной азотной кислотой // Химия тверд. топлива. – 1991. – № 2. – С. 41–48.

References

1. Jao J., Liu L., Li F. Graphene Oxide: Physics and Applications, Berlin: Springer, 2015.
2. Grayfer E. D., Makotchenko V. G., Nazarov A. S. et al. Russ. Chem. Rev., 2011, **80**, No 8: 751–770.
3. Lotya M., King P. J., Khan U. et al. ACS. Nano, 2010, **4**, No 6: 3155–3162.
4. Bolotin K. L., Sikes K. J., Jiang Z. et al. Solid State Community, 2008, **146**, Iss. 9–10: 351–355.
5. Eda G., Mattevi C., Yamaguchi H. et al. J. Phys. Chem. C, 2009, **113**, No 35: 15 768–15 771.
6. Venugopal G., Krishnamoorthy K., Mohan R., Kim S.-J. Mater. Chem. Phys., 2012, **132**: 29–33.
7. Antonova I. V., Golod S. V., Soots R. A. et al. Semiconductors, 2014, **48**, No 6: 804–808.
8. Schwamb T., Burg B. R., Schirmer N. C., Poulidakos D. Nanotechnology, 2009, **20**, No 40: 405704.
9. Gylmaliev A. M., Golovin G. S., Gladun T. G. Theoretical Foundations of coal chemistry, Moscow: Izd-vo Mosc. Univ., 2003 (in Russian).
10. Rudakov E. S., Smirnov V. A., Kucherenko V. A. Khim. Tverd. Topliva, 1991, No 2: 41–48 (in Russian).

Поступило в редакцию 02.12.2015

Д. П. Савіцький, А. С. Макаров, академік НАН України В. В. Гончарук

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, Київ

E-mail: den.83@mail.ru

Отримання колоїдного розчину оксиду графену з природного вугілля

Запропоновано спосіб отримання оксиду графену з природного вугілля високої стадії метаморфізму. Проведено аналіз структурних характеристик і визначено функціональні групи поверхні оксиду графену порівняно з такими вуглецевісними мінералами, як графіт та антрацит. Вивчено закономірності зміни електрокінетичного потенціалу наночастинок оксиду графену залежно від водного показника. Встановлено вплив електроповерхневих властивостей оксиду графену у водному середовищі та стабільність його колоїдних розчинів.

Ключові слова: наночастинки, оксид графену, антрацит.

D. P. Savitskyi, A. S. Makarov,
Academician of the NAS of Ukraine V. V. Goncharuk

A. V. Dumansky Institute of Colloidal Chemistry and Water Chemistry of the NAS of Ukraine,
Kiev

E-mail: den.83@mail.ru

Preparation of a colloidal graphene oxide solution from natural coal

We proposed a method for producing graphene oxide from natural coal with a high stage of metamorphism. The differences between the structural characteristics are analyzed, and the functional groups of the surface of graphene oxide as compared with carbonaceous minerals such as graphite and anthracite are determined. Changes in the electrokinetic potential of graphene oxide nanoparticles depend on pH values. The influence of electric surface properties of graphene oxide in an aqueous medium on the colloidal stability of its solutions is determined.

Keywords: nanoparticles, graphene oxide, anthracite.