



ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ГРАФИТА-ПРЕКУРСОРА НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДА ГРАФИТА

INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE OF GRAPHITE PRECURSOR ON FORMATION OF GRAPHITE OXIDE

УДК 661.666.2, ВАК 05.16.09; DOI: 10.22184/1993-8578.2018.81.2.170.172

О.Синицына^{1,3}, А.Ахметова^{2,3}, Г.Мешков³, Т.Гончарова³, И.Пылев³, М.Смирнова³, Ю.Белов³, И.Яминский^{1,2,3}
O.Sinitsyna^{1,3}, A.Ahmetova^{2,3}, G.Meshkov³, T.Goncharova³, I.Pylev³, M.Smirnova³, Yu.Belov³, I.Yaminsky^{1,2,3}

Оксид графита – перспективный материал для различных применений. Ключевую роль в процессе синтеза оксида играет тип графита. В качестве прекурсора в процессе окисления по методу Хаммерса были использованы высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) и высокосовершенный пиролитический графит (ВСПГ). Поверхность ВСПГ имеет высокоупорядоченные области после скалывания вплоть до миллиметровых размеров. Окисленные поверхности были исследованы методом атомно-силовой микроскопии и показали интеркаляцию серной кислоты и образование блистеров. Предполагается, что реагенты проникают под поверхностные слои через дефекты, такие как ступени скола, дислокации и другие. Graphite oxide is a compound, promising for different applications. Graphite basis plays an important role in synthesis process of graphite oxide. Two different graphite basis: highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) and highly annealed pyrolytic graphite (HAPG), were used as a graphite precursor and oxidized by Hummers' method. HAPG has surface after cleavage contains well-ordered millimeter-size regions. The resulted surface investigation by atomic force microscopy shows intercalation of sulfuric acid and blisters formation. Reagents penetration under the basal-plane suggested to take place through the surface defects like cleavage steps, dislocations and others.

В последнее время особое внимание ученых привлекает оксид графита – нестехиометрическое соединение, состоящее из частично окисленных слоев графита, между которыми интеркалированы молекулы воды [1]. Из него получают оксид графена и восстановленный оксид графена – материал, близкий по свойствам к графену [2, 3]. Оксиды графита и графена считаются перспективными материалами для использования в устройствах хранения энергии, катализаторах, сенсорах, а также системах очистки воды [4–7]. Хотя впервые оксид графита был получен Бенджамином Броди в 1859 году, до сих пор его сложная структура является предметом активных исследований [8]. Понимание механизмов формирования оксида графита является необходимым условием для получения материала с контролируемыми свойствами. В настоящей работе мы

исследовали влияние микроструктуры графита на процесс его окисления по методу Хаммерса [9].

Использовались два вида графита: высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) и высокосовершенный пиролитический графит (ВСПГ). ВСПГ отличается от ВОПГ более совершенной структурой и меньшим содержанием дефектов на поверхности, в том числе ступеней скола. На поверхность графитов наносилась окислительная смесь, состоящая из концентрированной серной кислоты, перманганата калия и нитрата натрия. После 30 мин воздействия смесь смывалась водой, затем поверхность образцов промывалась пероксидом водорода (3%) и снова водой. Образцы высушивались на воздухе.

Исследование микроструктуры поверхности проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН / Nesmeyanov Institute of Organoelement compounds RAS.

² НПП "Центр перспективных технологий" / Advanced Technologies Center.

³ МГУ имени М.В. Ломоносова / Lomonosov Moscow State University.

зондового микроскопа "ФемтоСкан" (Центр перспективных технологий). Изображения обрабатывались и анализировались с помощью программного обеспечения "ФемтоСкан Онлайн" [10].

Характерные АСМ-изображения поверхностей ВОПГ и ВСПГ до и после окисления показаны на рис.1. На поверхности ВОПГ после окисления видны крупные ступени с высотой более 1 нм. Поверхность покрыта остатками верхних разрушенных слоев графита, среди которых можно различить островки графитовых плоскостей с размерами 10-30 нм и, предположительно, аморфизированный графит между ними. В некоторых местах на поверхности образовались трещины (например, в средней части рис.1с, справа).

На образце ВСПГ наблюдается принципиально иная морфология поверхности. В частности, на ней обнаружены блистеры с диаметром от 14 до 1430 нм и высотой 0,5-187 нм. В данном случае окисления поверхности не произошло, что подтверждается данными спектроскопии комбинационного рассеяния [11].

Под воздействием окислительной смеси происходят два процесса: интеркалирование серной кислотой и окисление графита. Первый процесс протекает быстро [8], вероятно, для него достаточно смачивания поверхности окислительной смесью. Мы предполагаем, что в случае ВСПГ графит был только интеркалирован серной кислотой,

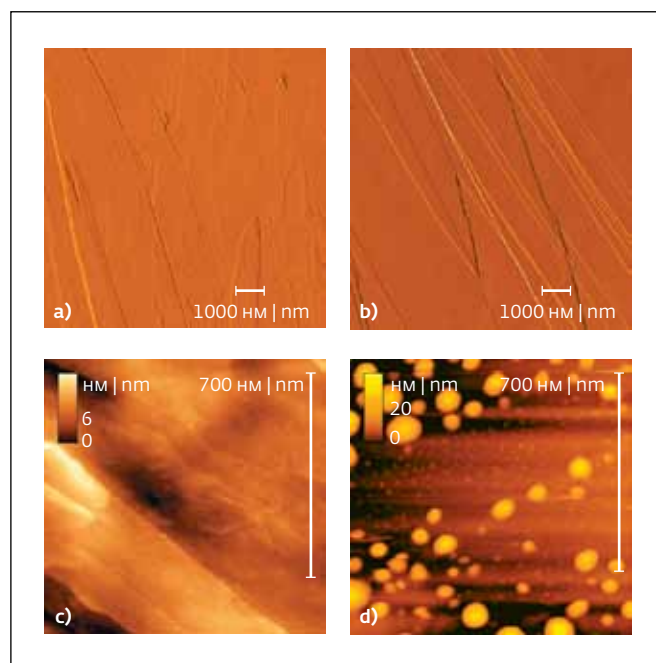


Рис.1. До обработки окислительной смесью поверхности ВОПГ (а) и ВСПГ (б) имеют существенно разную плотность дефектов на поверхности. После химического окисления по методу Хаммера на поверхности ВСПГ (д), в отличие от ВОПГ (с), формируются блистеры

Fig.1. Before treatment with the oxidant mixture, the surfaces of HOPG (a) and HAPG (b) have a significantly different density of defects on the surface. After chemical oxidation according to the Hummers' method on the surface of the HAPG (d), in contrast to HOPG (c), blisters are formed

Recently, special attention of scientists is attracted to graphite oxide, a non-stoichiometric compound consisting of partially oxidized layers of graphite, between which water molecules are intercalated [1]. Using it, graphene oxide and reduced graphene oxide are obtained, a material similar in properties to graphene [2, 3]. Graphite and graphene oxides are considered promising materials for use in energy storage devices, catalysts, sensors, and water purification systems [4-7]. Although for the first time graphite oxide was obtained by Benjamin Brodie in 1859, so far its complex structure has been

the subject of active research [8]. Understanding the mechanisms of formation of graphite oxide is a prerequisite for obtaining a material with controlled properties. In this paper, we investigated the effect of graphite microstructure on the process of its oxidation using the Hummers' method [9].

Two types of graphite were used: highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) and highly annealed pyrolytic graphite (HAPG). HAPG differs from HOPG by a more perfect structure and a smaller content of defects on the surface, including the cleavage steps. On the surface of the graphite an oxidizing mixture was applied consisting of

concentrated sulfuric acid, potassium permanganate and sodium nitrate. After 30 min of exposure, the mixture was washed off with water, then the surface of the samples was washed with hydrogen peroxide (3%) and again with water. Samples were dried in air.

The surface microstructure was studied by atomic force microscopy (AFM) using the FemtoScan scanning probe microscope (Advanced Technologies Center). The images were processed and analyzed using the FemtoScan Online software [10].

Typical AFM images of HOPG and HAPG surfaces before and after oxidation are shown in Fig.1. On the surface of the HOPG



а при дальнейшей его обработке вода проникла в межслоевое пространство, образовав блистеры.

Таким образом, микроструктура графита-прекурсора оказывает существенное влияние на процессы интеркаляции и окисления графитовых слоев, что должно быть принято во внимание при выборе условий синтеза оксида графита.

Работа Синицыной О.В. и Мешкова Г.Б. поддержана РФФИ, проект № 16-33-00866 мол-а, исследование Ахметовой А.И. и Яминского И.В. выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-29-06290 офу_м.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. He H., Klinowski J., Forster M., Lerf A. A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*. 1988. 287. P. 53–56.
2. Singh R.K., Kumar R., Singh D.P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC Adv*. 2016. Iss. 69. P. 64993–65011.
3. Ferrari A.C., Bonaccorso F., Fal'ko V. et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*. 2015. 7 (11). P. 4598–4810.
4. Loh K.P., Bao Q., Eda G., Chhowalla M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nat. Chem*. 2010. 2 (12). P. 1015–1024.
5. Toda K., Furue R., Hayami S. Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review. *Anal. Chim. Acta*. 2015. 878. P. 43–53.
6. Srivastava S.K., Pionteck J. Recent Advances in Preparation, Structure, Properties and Applications of Graphite Oxide. *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2015. 15. P. 1984–2000.
7. Синицына О.В., Мешков Г.Б., Яминский И.В. "Электронный нос" для медицинских приложений: поиск новых материалов для сенсорных элементов. *Медицина и высокие технологии*. 2016. № 2. С. 40–44. Sinitsyna O.V., Meshkov G.B., Yaminsky I.V. "Electronic nose" for medical applications: searching for new materials for sensor elements. *Medicine and high technology*. 2016. No. 2. P. 40–44.
8. Dimiev A.M., Tour J.M. Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*. 2014. 8 (3). P. 3060–3068.
9. Hummers W.S.Jr., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc*. 1958. 80 (6). P. 1339.
10. Яминский И., Филонов А., Синицына О., Мешков Г. Программное обеспечение "ФемтоСкан Онлайн". *НАНОИНДУСТРИЯ*. 2016. № 2. С. 42–46. Yaminsky Y., Filonov A., Sinitsyna O., Meshkov G. FemtoScan Online software. *NANOINDUSTRY*. 2016. No. 2. P. 42–46.
11. Sinitsyna O.V., Meshkov G.B., Grigorieva A.V., Antonov A.A., Grigorieva I.G., Yaminsky I.V. Blister formation during graphite surface oxidation by Hummers' method. *Beilstein journal of nanotechnology*. 2018. 9. P. 407–414.

after oxidation, large steps with a height of more than 1 nm are visible. The surface is covered with the residues of the upper destroyed layers of graphite, among which one can distinguish islands of graphite planes with dimensions of 10–30 nm and, presumably, amorphized graphite between them. In some places, cracks appeared on the surface (for example, in the middle part of Fig.1c on the right).

A fundamentally different morphology of the surface is observed on the sample of HAPG. In particular, blisters with a diameter from 14 to 1430 nm and a height

of 0.5–187 nm were found on it. In this case, surface oxidation did not occur, which is confirmed by Raman spectroscopy [11].

Under the influence of the oxidizing mixture, two processes occur: intercalation with sulfuric acid and oxidation of graphite. The first process proceeds quickly [8], it is likely that it is sufficient for it to wet the surface with an oxidizing mixture. We assume that in the case of HAPG, graphite was only intercalated with sulfuric acid, and in its further processing, water penetrated into the interlayer space, forming blisters.

Thus, the microstructure of the precursor graphite has a significant influence on the processes of intercalation and oxidation of graphite layers, which should be taken into account when choosing the synthesis conditions for graphite oxide. ■

Work of Sinitsyna O. and Meshkov G. was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 16-33-00866 мол-а, a study by Ahmetova A. and Yaminsky I. was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research within the framework of the scientific project No. 16-29-06290 офу_м.