



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)

Функционализированные формы графена и области их применения

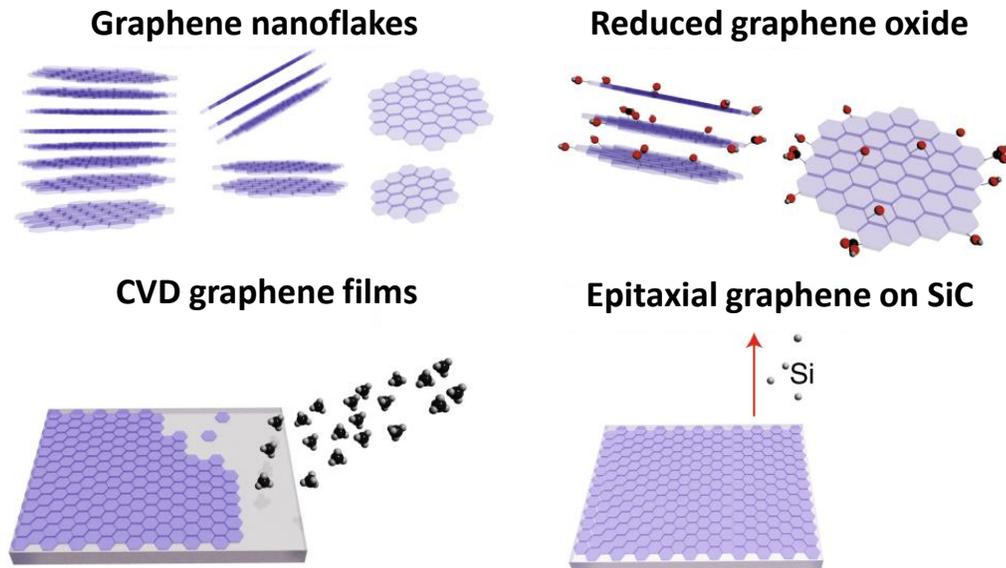
н.с. Гудков Максим Владимирович

Лаборатория функциональных полимерных систем и композитов

03 апреля 2023 г.

Функционализированные формы графена

Commercial graphene products



Plenty of disadvantages

- Graphene nanoflakes – **low yield, 2-5 of layers, complexity of functionalization, limited number of applications**
- CVD graphene, Epitaxial graphene on SiC – **difficult to scale, limited number of applications, high cost, impossibility of functionalization**

Problems

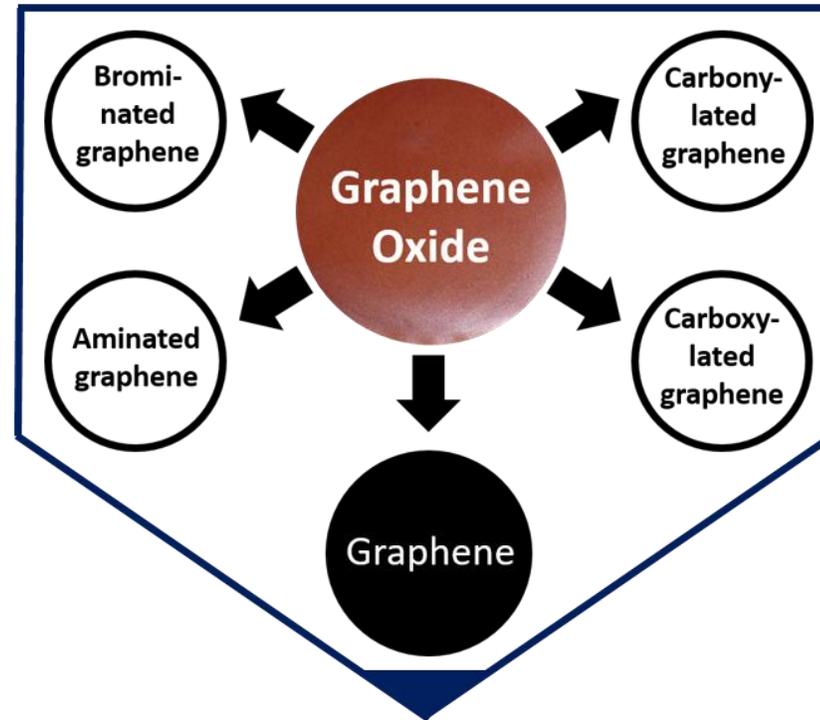
- The **high cost limits the possibility of using a graphene in many fields**, and the ability of large-scale production is available only for graphene nanoflakes and reduced graphene oxide
- Despite the low price and ease of production of 2-5 layer graphene nanoflakes, **the properties are critically worse in comparison with monolayer graphene, the number of applications of this product is limited**
- The **complexity of graphene nanoflakes functionalization does not allow to expand the number of application**
- The properties of nanomaterials are largely determined by its **purity, reproducibility of the functional and fractional composition**, as well as the ability to **control and change the functional composition**, but the mass production of **graphene nanoflakes practically cannot guarantee such opportunities**

Функционализированные формы графена

Cheap mass production of high quality Graphene Oxide



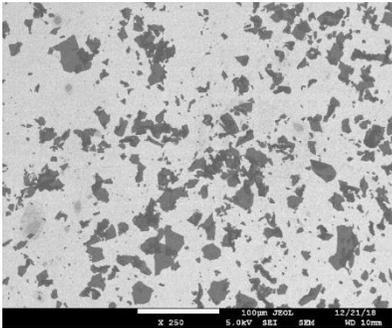
One precursor for the entire product line



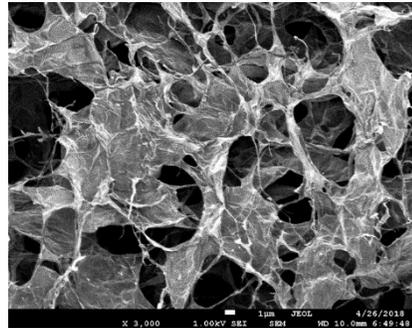
- A **wide variety of possible form** of product: dispersion, film, powder, aerogel, paper, etc.
- **Wide range of applications** due to the available set of chemicaly functionalized forms
- Cheap precursor synthesis method ensures a **cheapness of the entire product line**

Что мы уже умеем делать?

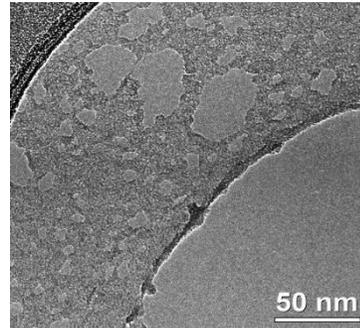
Graphene Oxide



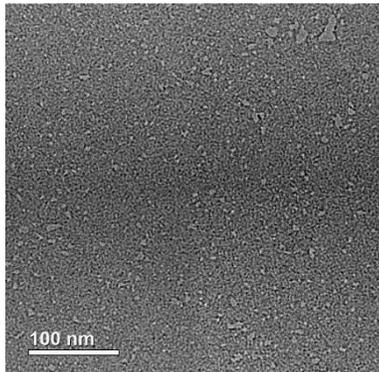
Graphene (rGO)



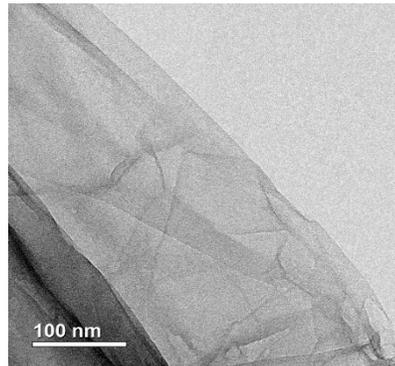
Carboxylated graphene



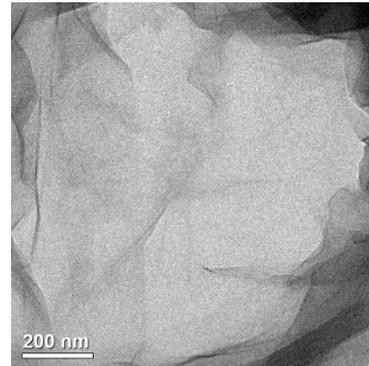
Carbonylated graphene



Aminated graphene



Brominated graphene



Forms of products



1



2



3



4

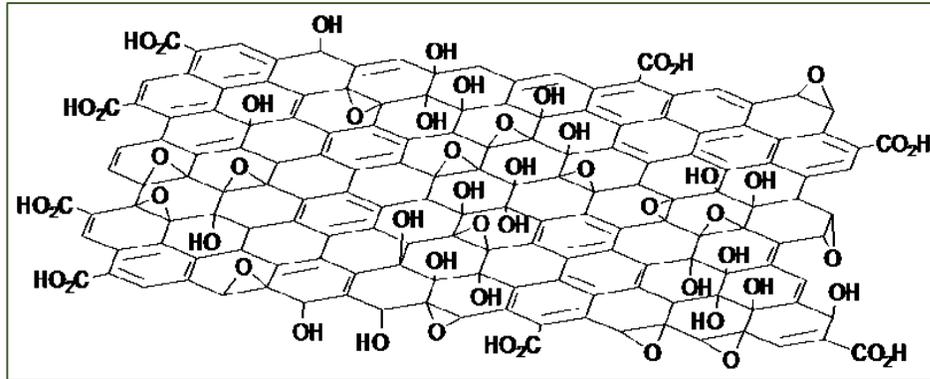


5

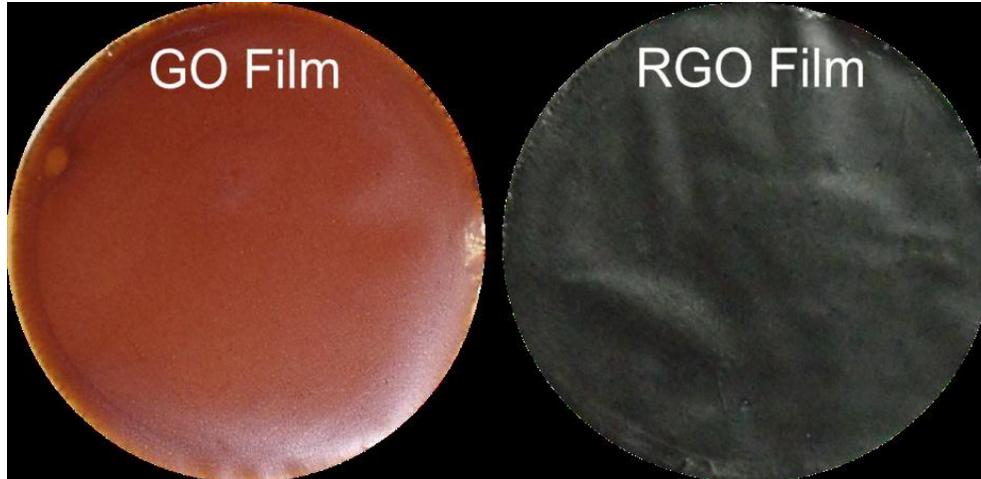
- 1 - dispersion (water/organic)
- 2 - film
- 3 - powder
- 4 - aerogel
- 5 - paper

www.graphtechrus.ru

Оксид графена

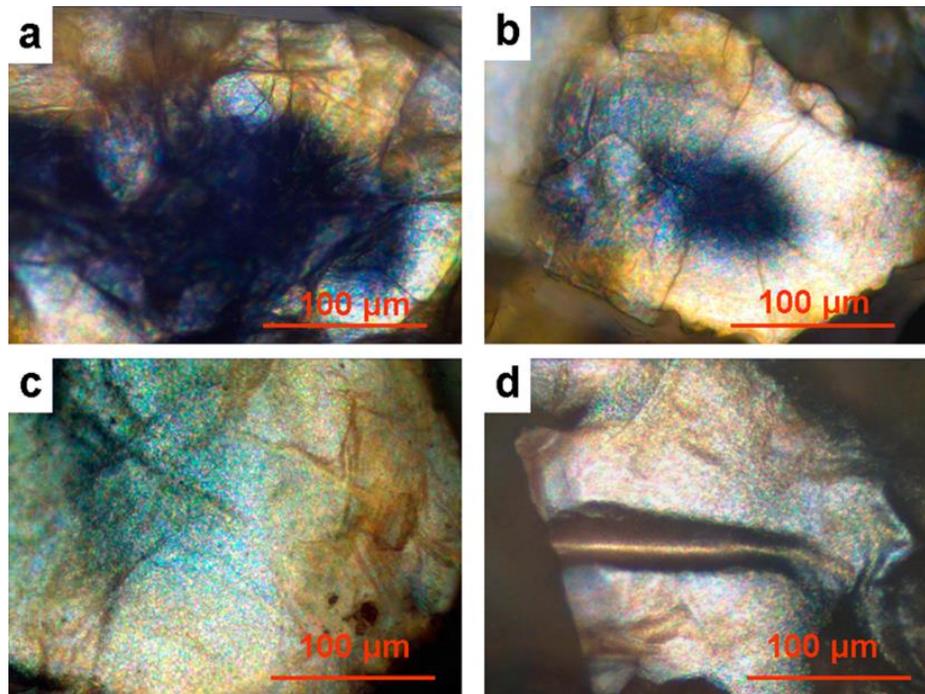


Легко диспергируется до
монослойных частиц в
полярных растворителях

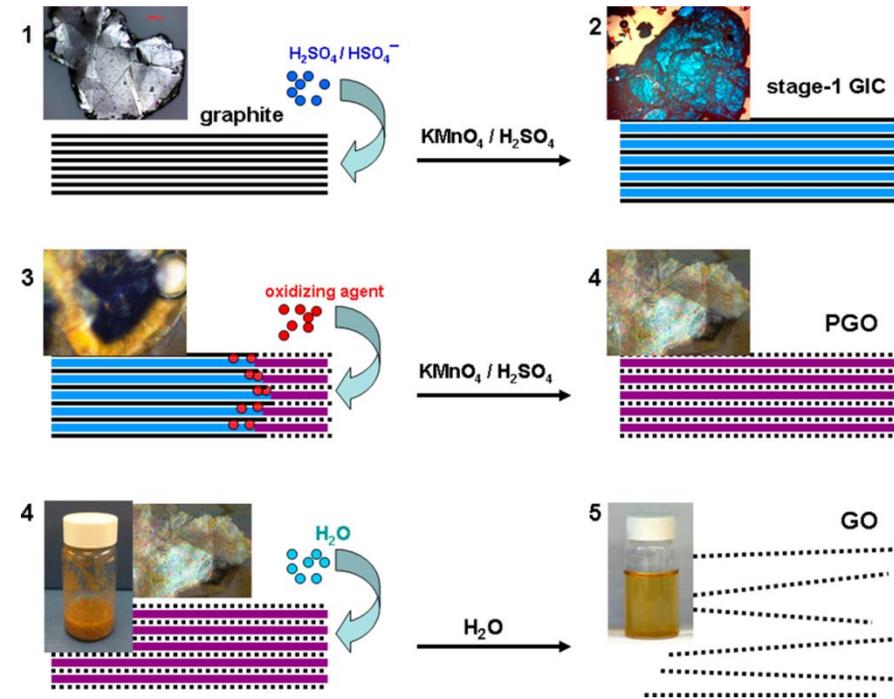


Механизм окисления графита

Dimiev A.M., Tour J.M. ACS Nano. 2014, 8(3), 3060-3068:



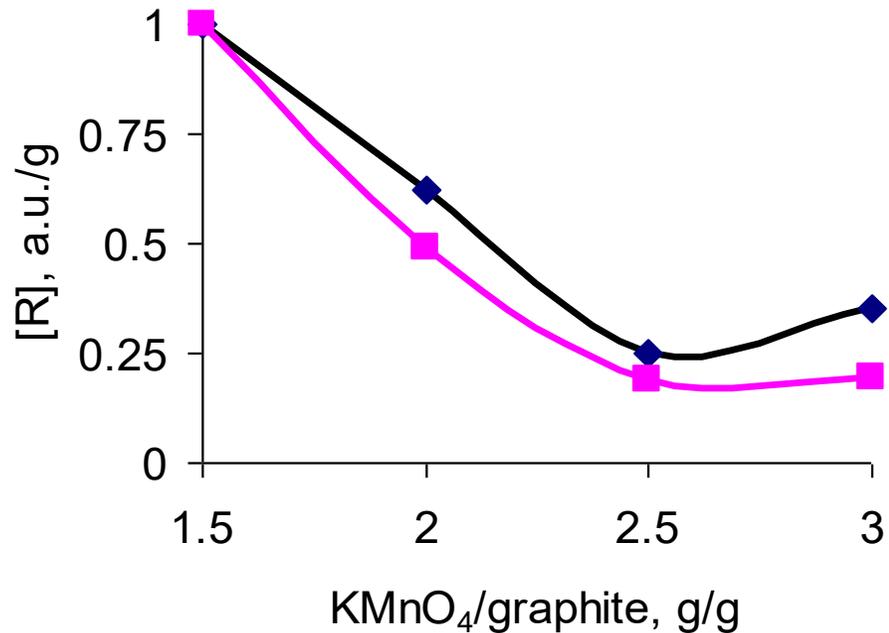
Optical microphotograph of graphite flakes sampled from the reaction mixture after consumption of 2 wt equiv of KMnO_4 : (a and b) partially oxidized flakes; (c) almost fully oxidized flake; (d) fully oxidized flake.



Schematics of conversion of bulk graphite into GO with corresponding micrographic images or sample appearances at each phase. The three steps signify formation of the two intermediate products (stage-1 GIC and PGO) and the final GO product.

Исследование процессов
восстановления оксида графита и
его монослойной формы (оксида
графена)

Зависимость относительной концентрации ПМЦ в образцах

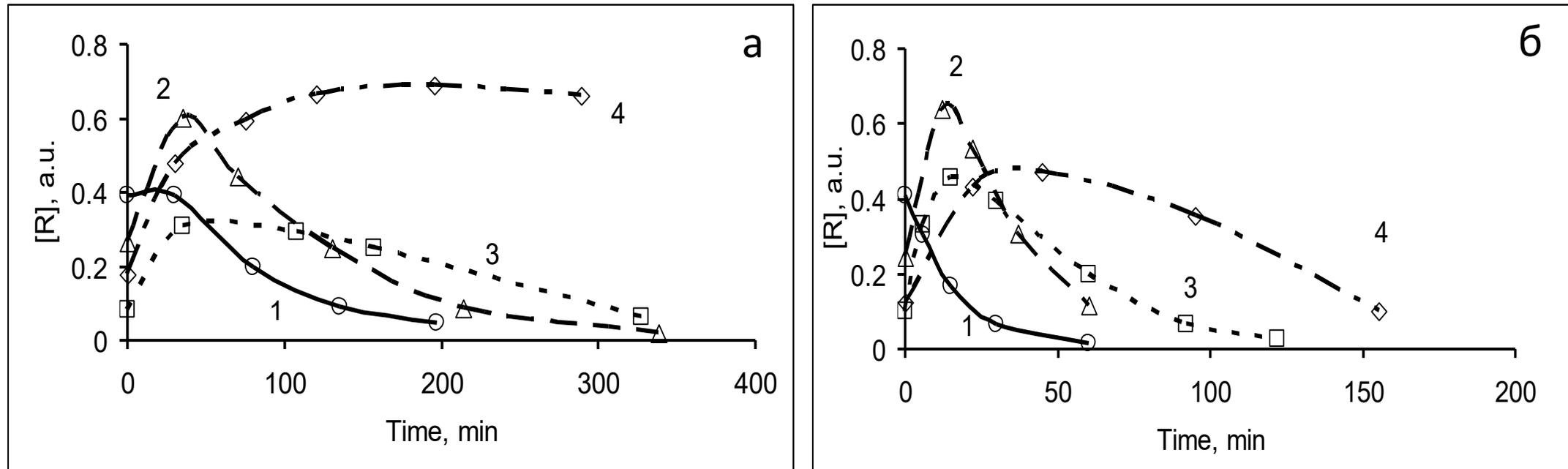


С ростом степени окисления концентрация ПМЦ падает в 4-5 раз

Важно обратить внимание на высокую $\sim 10^{18} \text{ г}^{-1}$ концентрацию локализованных ПМЦ в образцах. Это может означать, что в процессе окисления на начальных стадиях происходит образование и накопление ПМЦ.

Зависимость относительной концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) в образцах от относительного количества перманганата калия, используемого в процессе окисления. Значению $[R]=1$ соответствует концентрация около $3 \times 10^{18} \text{ г}^{-1}$.

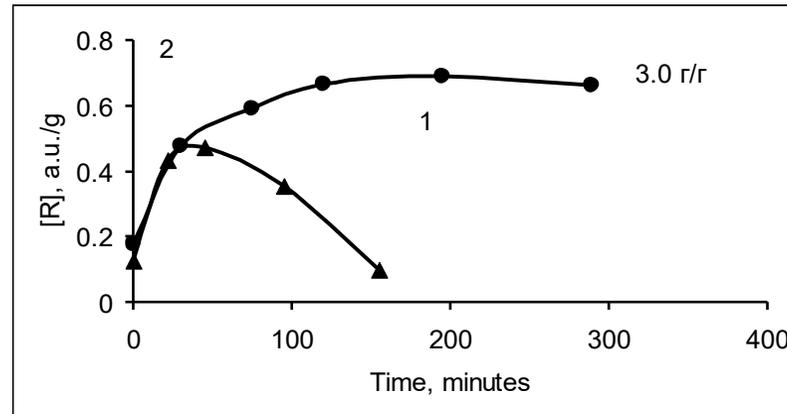
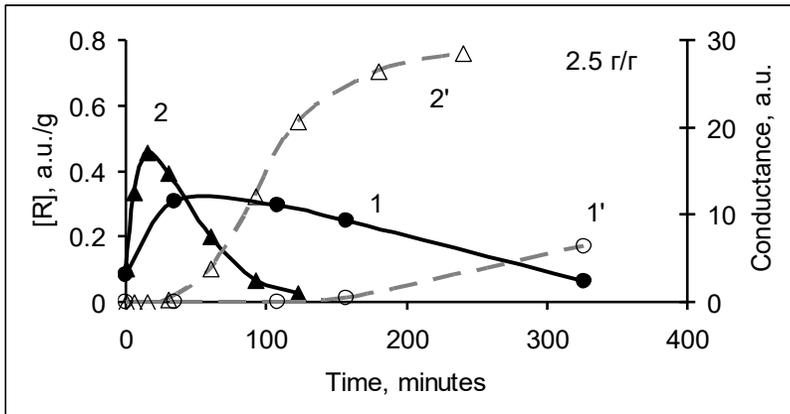
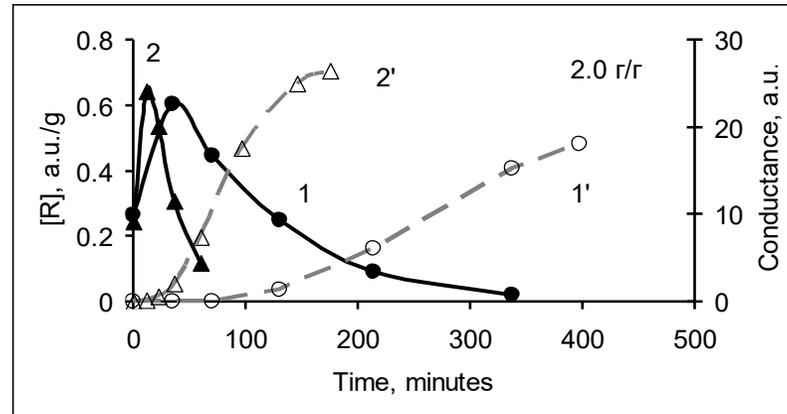
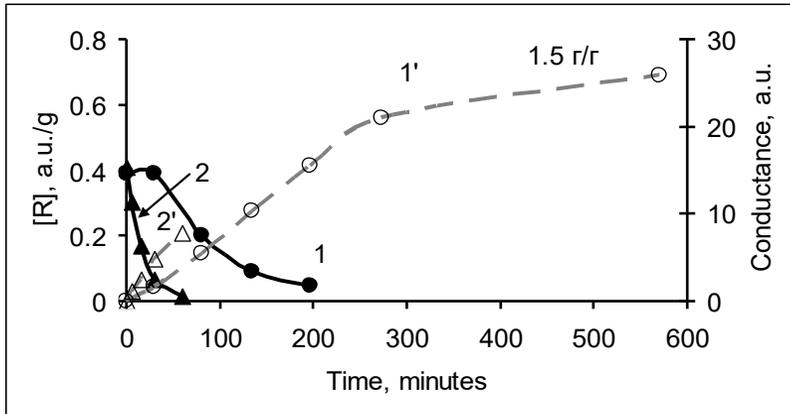
Зависимость концентрации ПМЦ в образцах ОГ от времени термообработки



Зависимость концентрации ПМЦ в образцах GO от времени прогрева при температуре 150 (а) и 165° С (б). Кривые 1 – 4 соответствуют образцам GO15, GO20, GO25, GO30.

При увеличении степени окисления ОГ времена достижения максимальной концентрации ПМЦ увеличиваются, а процессы гибели ПМЦ сильно замедляются

Зависимость концентрации ПМЦ и относительной электропроводности образцов от времени термической обработки



Совпадение момента детектирования электропроводности с началом гибели ПМЦ свидетельствует о взаимосвязанности этих двух процессов

Зависимость концентрации ПМЦ (1, 2) и относительной электропроводности (1', 2') образцов от времени термической обработки при температуре 150 (1) и 165 °C (2).

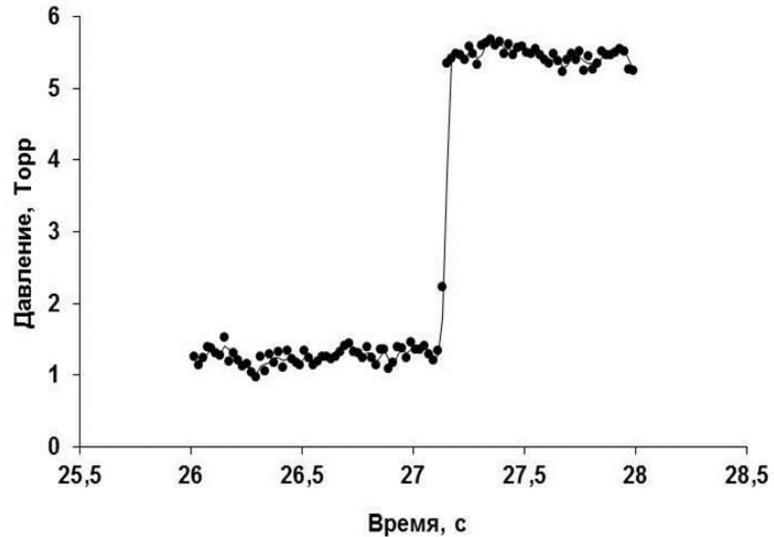
Возможные механизмы связи эволюции ПМЦ и характера изменения электропроводности ОГ при восстановлении:

Вариант 1. Перенос локализованного состояния на полисопряженный фрагмент ОГ, и миграция по цепи сопряжения, и рекомбинация

Вариант 2. Возникновение электропроводности может быть связано также с переходом неспаренного электрона в зону проводимости и увеличением числа носителей

Так или иначе, приведенные результаты указывают на **стадийность процесса термического восстановления ОГ и участие в нем парамагнитных состояний**

Восстановление ОГ при термическом взрыве



Временная зависимость суммарного давления газов при взрыве оксида графита

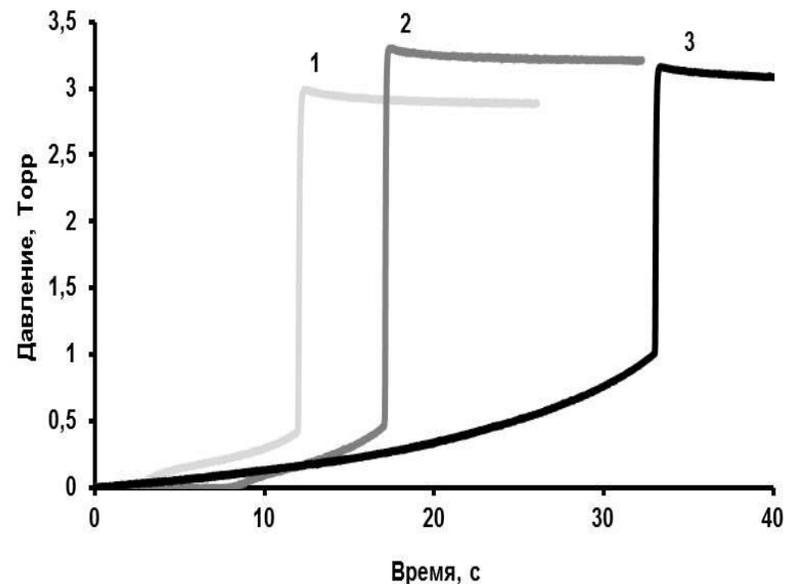
Газообразные продукты распада ОГ при термическом взрыве

№	T, °C	CO ₂	H ₂ O	CO	Сумма	CO/CO ₂	H ₂ O/CO ₂	Δm/m, г/г
		ммоль/г						
1	400	3.56	4.8	3.66	12.02	1.03	1.35	0.36
2*	550	2.2	1.92	2.34	6.46	1.07	0.87	0.21
3	400	3.8	3.6	3.9	11.30	1.03	0.94	0.36
4	250	3.32	4.4	2.78	10.50	0.84	1.33	0.32
5	400	3.56	4.34	4.18	12.08	1.18	1.22	0.37

Простейший расчет показывает, что выделению CO₂ и CO соответствуют потери массы 15-16 % и 8-10 % соответственно, откуда следует, что при взрывном восстановлении ОГ образующиеся газообразные продукты уносят по 7-8 атомов углерода.

Отношение C/O, близкое в исходном оксиде графита к 2, повышается до 8.

Оценка параметров взрыва

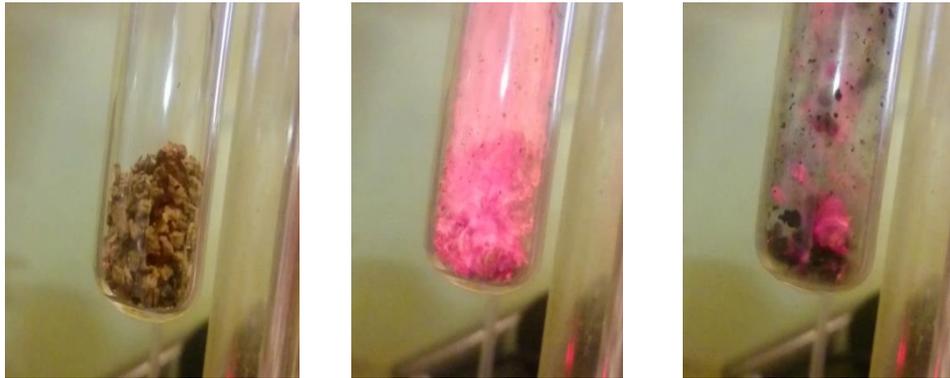


Кинетические кривые роста давления газообразных продуктов при взрывном разложении оксида графита: 1, 2 – 400 °С (оценка погрешности измерений), 3 – 250 °С.

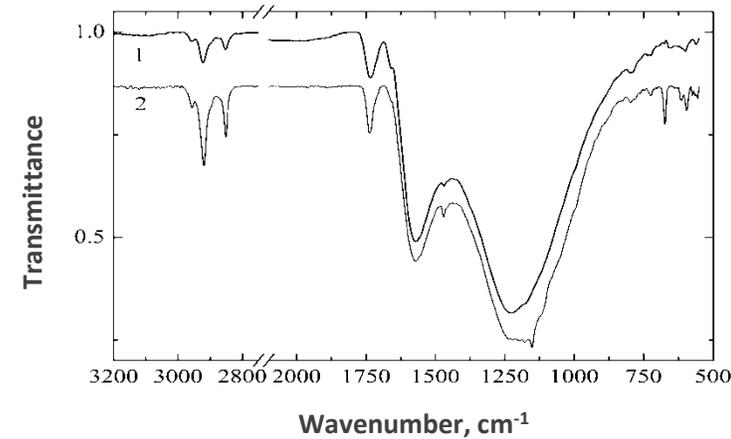
Слабая зависимость количества и состава продуктов, выделяющихся при взрывном разложении оксида графита, а также постоянство скорости выделения продуктов перед взрывом позволяют рассматривать это явление как тепловой взрыв по Н.Н. Семенову. В основе этого явления лежит самоускорение химической реакции за счет выделяющегося тепла в квазиadiaбатических условиях.

Взрывное восстановление оксида графита парами гидразина при комнатной температуре

Впервые установлено, что высокоразвитая поверхность аэрогелей оксида графена позволяет проводить восстановление/экслоляцию без применения высокотемпературного оборудования за счет инициирования взрывного термического процесса парами гидразина при комнатной температуре. Длительность взрывного процесса составляет сотые доли секунды.



Последовательные кадры съемки взрывного восстановления ОГ, инициированного парами гидразина при давлении ниже 10 мм.рт.ст. и комнатной температуре



ИК-спектры графеноподобных материалов, образующихся при взрывном восстановлении ОГ, инициированном:
1 – парами гидразина; 2 – термоударом.

Элементный анализ образцов

Initiator of the explosion	C	O	H	N	C/O
	Atomic %				
Hydrazine	82.9	12.7	3.5	0.9	6.5
Thermal shock	83	12	5.0	-	6.9

Сравнение графеноподобных материалов – продуктов взрывного восстановления ОГ, инициированного термоударом и парами гидразина, показало их близкий элементный состав, морфологию и набор остаточных функциональных групп. Меньшее содержание остаточных С-Н связей (область спектра 2800-3000 cm^{-1}) при инициированном гидразином взрыве, может свидетельствовать о более высокой температуре взрыва.

Карбонилированный графен с
перфорированной матрицей:
синтез, свойства и
высокоселективный сенсор на его
основе на газообразный аммиак

Карбонилированный графен

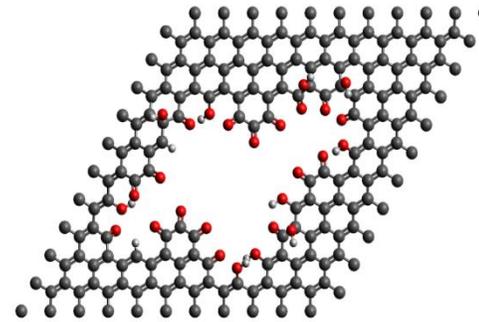


Дисперсия оксида
графена (GO)
0.3 вес.% в H₂O

Na_2SiO_3
→
80 °C, 48 ч

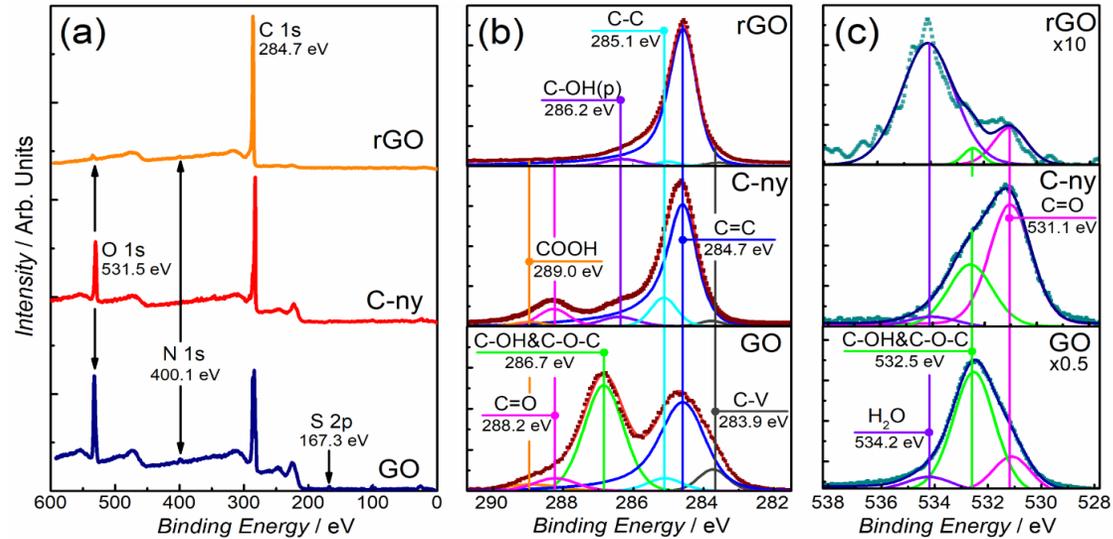


Центрифугирование
18200 g, 15 мин
→
Промывка H₂O



C-ny графена

РФЭС анализ исходного GO, восстановленного GO и С-ну графена

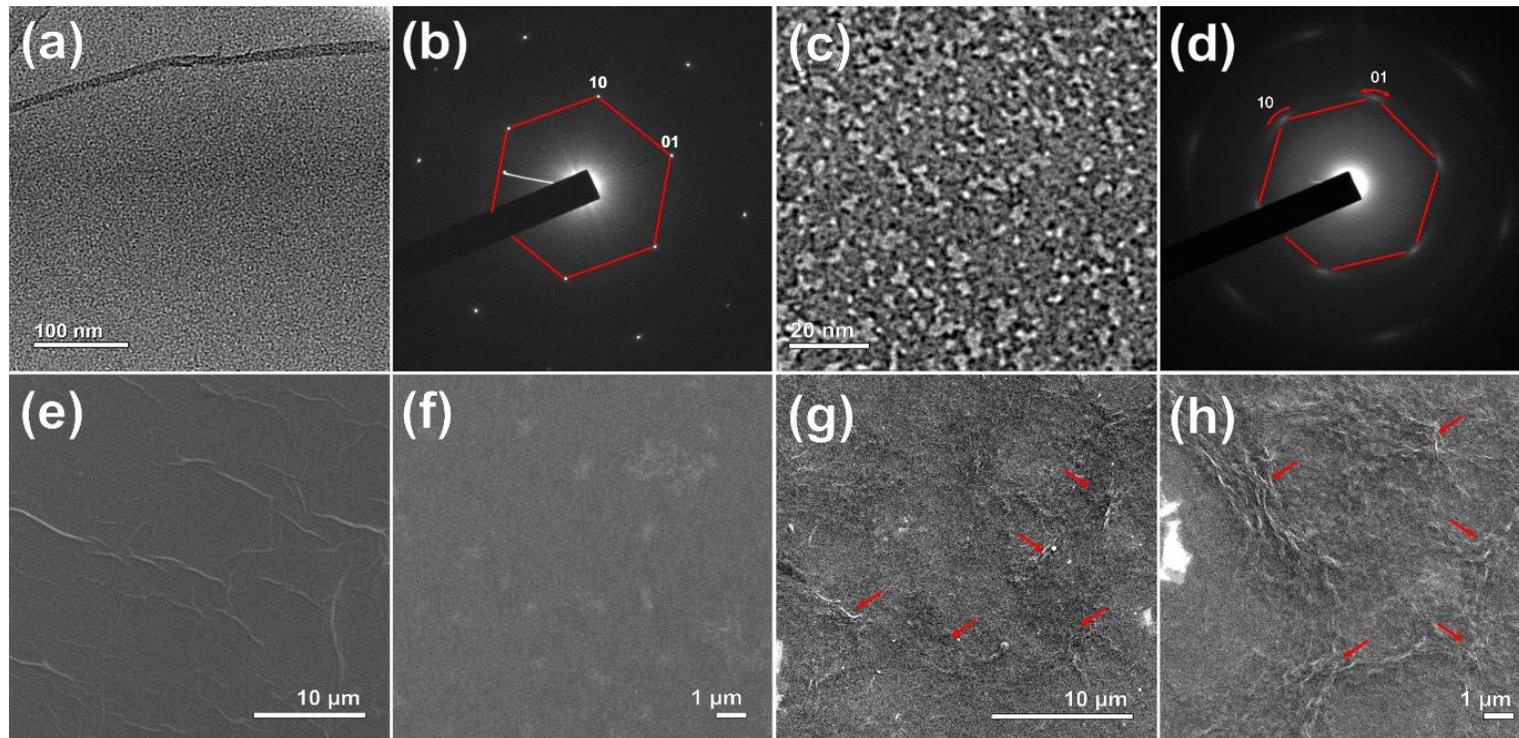


РФЭС анализ исходного GO, восстановленного оксида графена (rGO) и С-ну графена. (a) Обзорные спектры, (b) C 1s-спектры высокого разрешения и (c) O 1s-спектры высокого разрешения.

Отношения C/O и относительные концентрации функциональных групп (в ат.%), полученные деконволюцией C 1s XPS-спектров для образцов GO, С-ну графена и rGO.

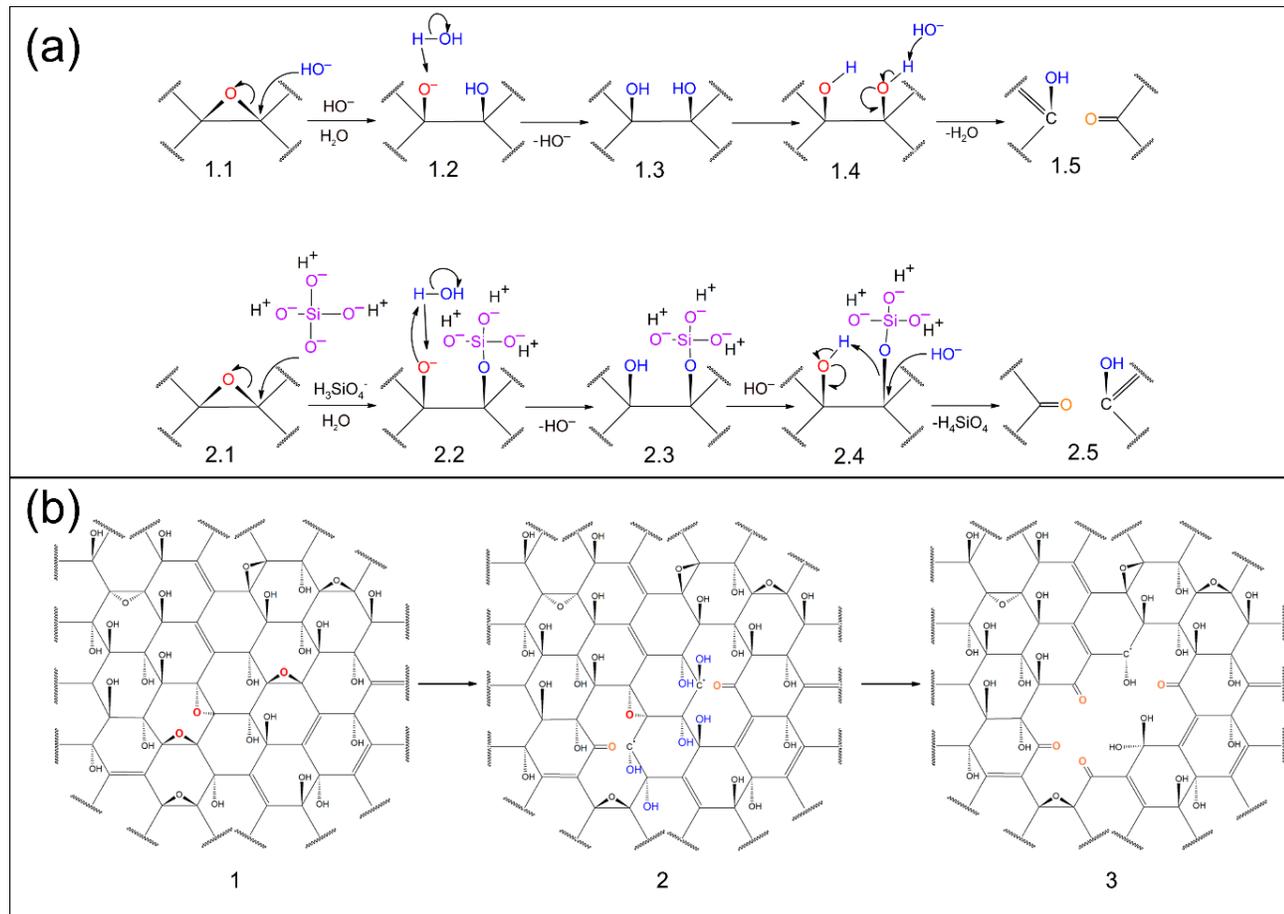
Component	C-V	C=C	C-C	C-OH&C-O-C / C-OH(p)	>C=O	O=C-OH	C/O Ratio
Binding Energy (eV)	283.9	284.7	285.1	286.7/286.2	288.2	289.0	
GO	6.1	40.3	4.4	42.5	3.5	3.2	2.05
C-ny graphene	2.0	68.8	12.4	5.6	8.9	2.3	5.61
rGO	1.4	90.6	1.7	4.5	1.5	0.3	17.87

ПЭМ и СЭМ анализ исходного GO, rGO и C-пу графена



(a,b) Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронная диффракция (SAED) для GO; (c,d) данные ПЭМ и SAED для C-пу графена, красные линии в SAED обрамляют дифракционные пятна единого гексагонального контура в качестве ориентира, а стрелки указывают на размытие дифракционной картины; (e,f) СЭМ изображения различного разрешения для GO; (g,h) СЭМ-изображения различного увеличения для пленок C-пу графена, нанесенных на кремниевую пластину. Складки, появляющиеся на поверхности пленки C-пу графена, показаны красными стрелками.

Предложенный механизм превращения GO в C-пу графен



(a) Предложенный механизм, приводящий к разрыву связи C-C и образованию карбонилы по механизму E1cB без (1.1-1.6) и с (2.1-2.6) участием ортосиликатного аниона. (б) Обобщенная схема образования дефектов и появления отверстий из-за постепенного удаления групп на базальной плоскости GO и их превращение в карбонилы.

Схема измерений сенсорных характеристик С-пу графена

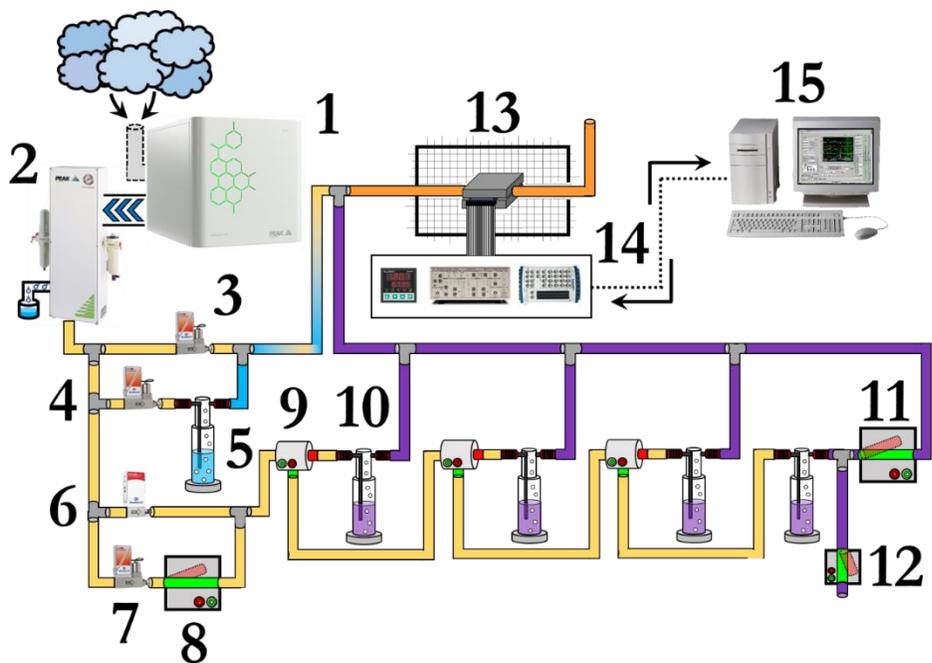
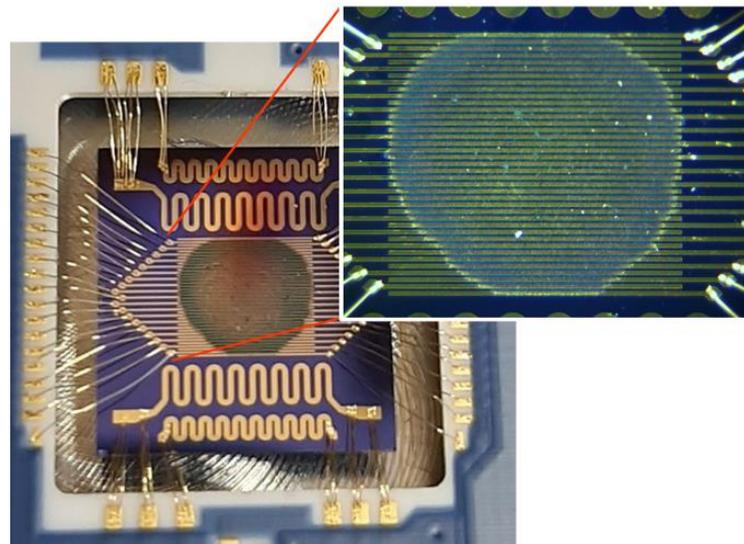
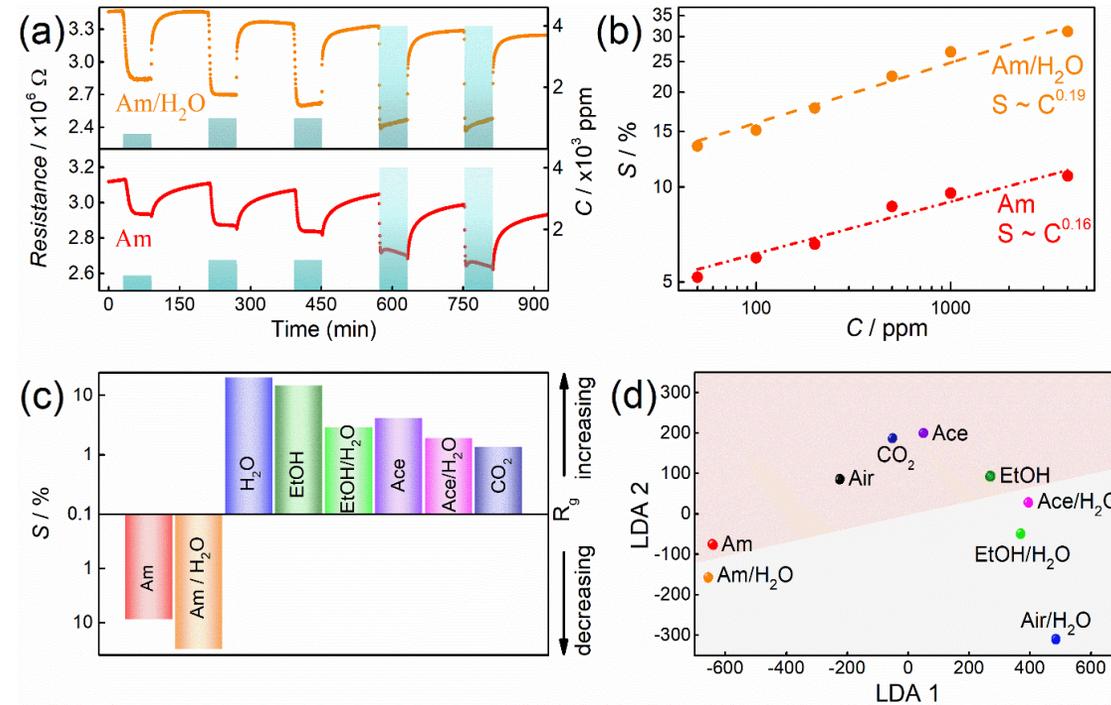


Схема экспериментальной установки для исследования хеморезистивного отклика газового сенсора на основе С-пу графена. 1 - компрессор; 2 - фильтр-осушитель; 3, 4, 6, 7 - точные регуляторы массового расхода; 5 - барботер с дистиллированной водой; 8, 11, 12 - двухходовые клапаны; 9 - трехходовой клапан; 10 - барботер, содержащий аналит; 13 - клетка Фарадея, содержащая исследуемый многоэлектродный чип, установленный в герметичной камере из нержавеющей стали; 14 - самодельный блок сбора данных; 15 - ПК, управляющий измерениями.



Фотография многоэлектродного чипа с нанесенным чувствительным слоем С-пу графена для исследования хеморезистивных свойств материалов.

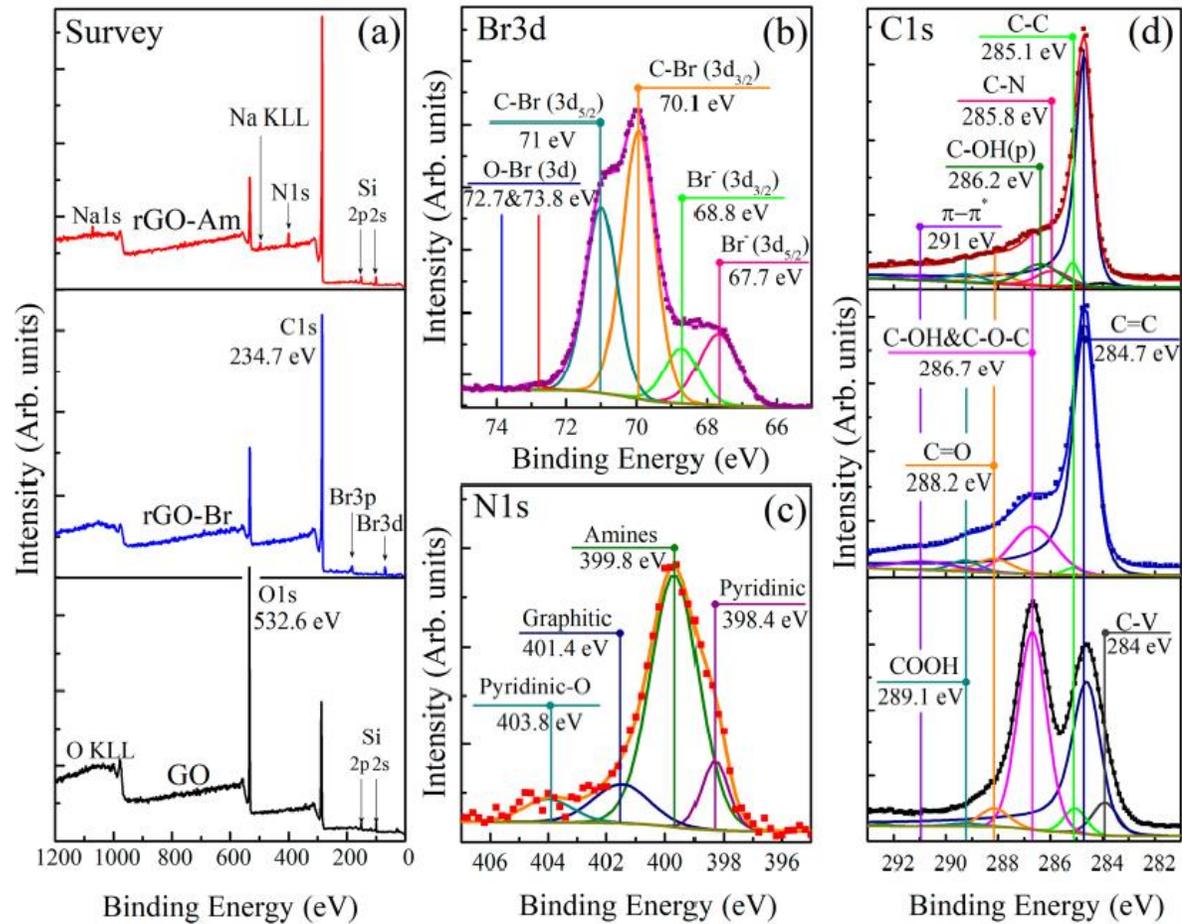
Сенсорные характеристики слоя С-пу графена



Газочувствительность слоя С-пу графена. (a) Переходное сопротивление типичного датчика, подверженного воздействию NH₃ во влажном (верхняя кривая) и сухом (нижняя кривая) воздухе. (b) Зависимость медианного хемирезистивного отклика для мультисенсора на С-пу графена от концентрации NH₃ во влажном и сухом воздухе. (c) Значения медианы хемирезистивного отклика сенсоров во встроенном мультисенсорном массиве на различные аналиты: воду (H₂O), NH₃ в сухом и влажном воздухе (Am и Am/H₂O)), этиловый спирт в сухом и влажном воздухе. (EtOH и EtOH/H₂O), ацетон в сухом и влажном воздухе (Ace и Ace/H₂O) и CO₂. (d) Результаты распознавания исследуемых аналитов с помощью линейного дискриминантного анализа; выборка векторных данных составляет 15, уровень достоверности для фрейма эллипсов, связанных с аналитами, при гауссовом распределении данных по классам вокруг их центров тяжести составляет 0.99, выделенная красным зона указывает расположение аналитов на фоне сухого воздуха.

From graphene oxide
towards aminated
graphene: facile synthesis,
its structure and electronic
properties

Аминированный графен



Component	Defects	C=C	C-C	C-OH & C-O-C	>C=O	O=C-OH	π - π^*	C/O Ratio
Binding Energy (eV)	283.9	284.7	285.1	286.7	288.2	289.1	290.2	
GO	0.039	0.407	0.041	0.466	0.040	0.007	<0.001	1.95
rGO_Br	<0.001	0.709	0.021	0.173	0.040	0.026	0.031	4.18
rGO_Am	<0.001	0.793	0.033	0.062	0.039	0.012	0.042	8.85

Table 1. The C/O ratios and relative concentrations of functional groups determined by deconvolution of C1s XPS spectra for the initial GO, rGO-Br and rGO-Am.

Аминированный графен

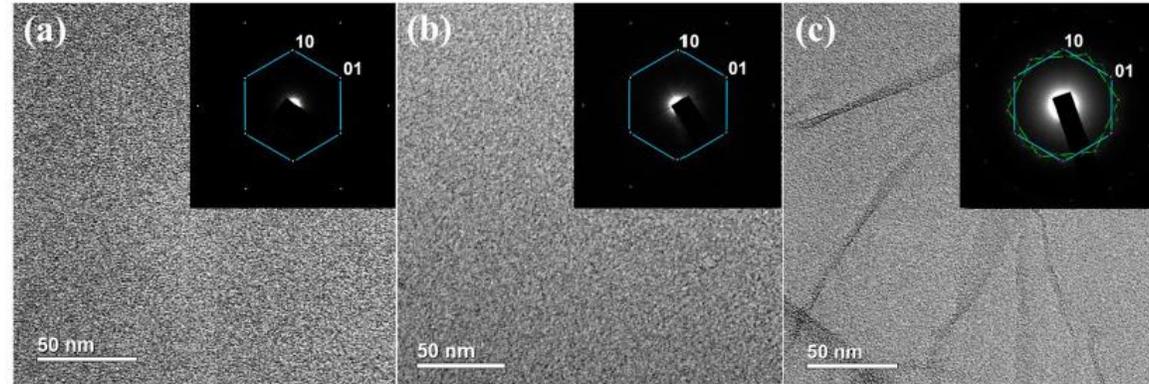


Figure 2. TEM images and corresponding selective area electron diffraction (SAED) patterns of (a) the initial GO, (b) rGO-Br, (c) rGO-Am.

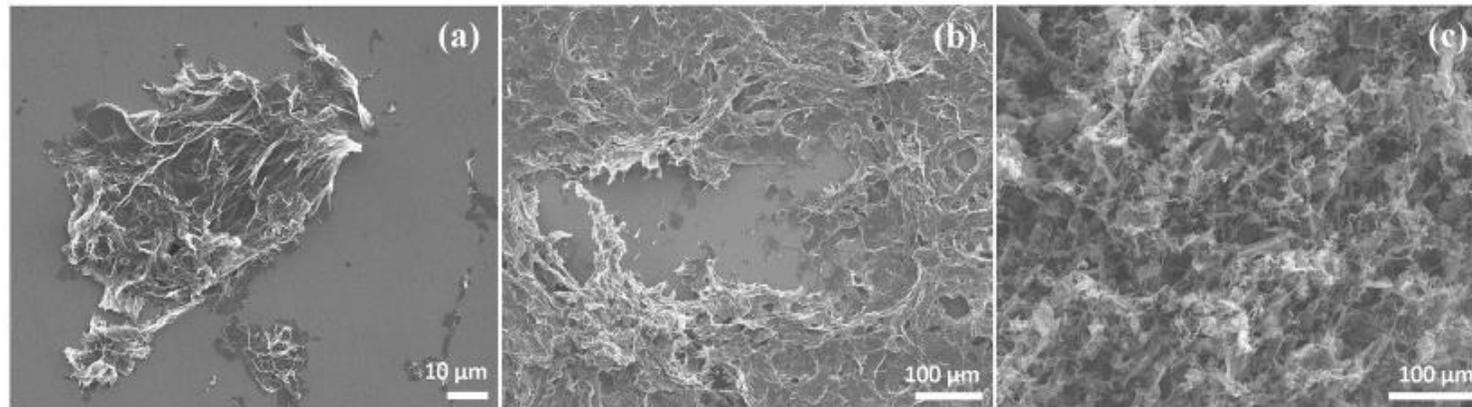


Figure 4. SEM images of rGO-Am (a) individual platelets, (b) multilayer film deposited on the Si wafer and (c) aerogel obtained by lyophilization of rGO-Am dioxane suspension.

Аминированный графен

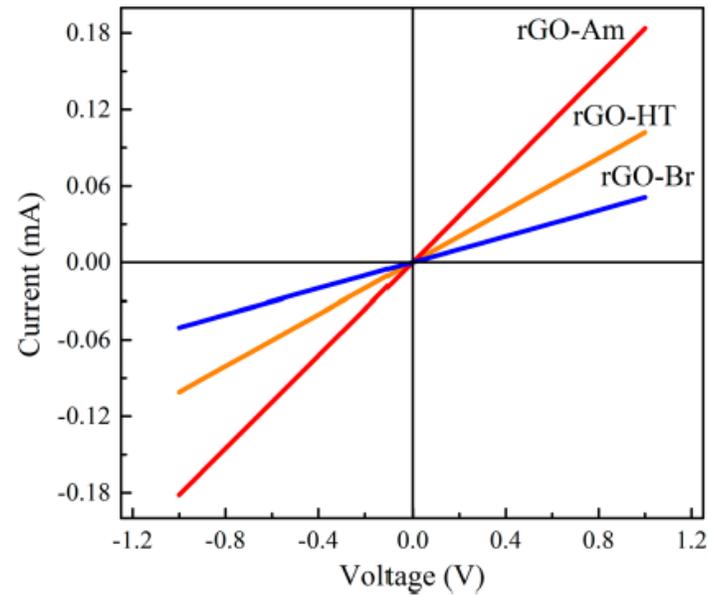


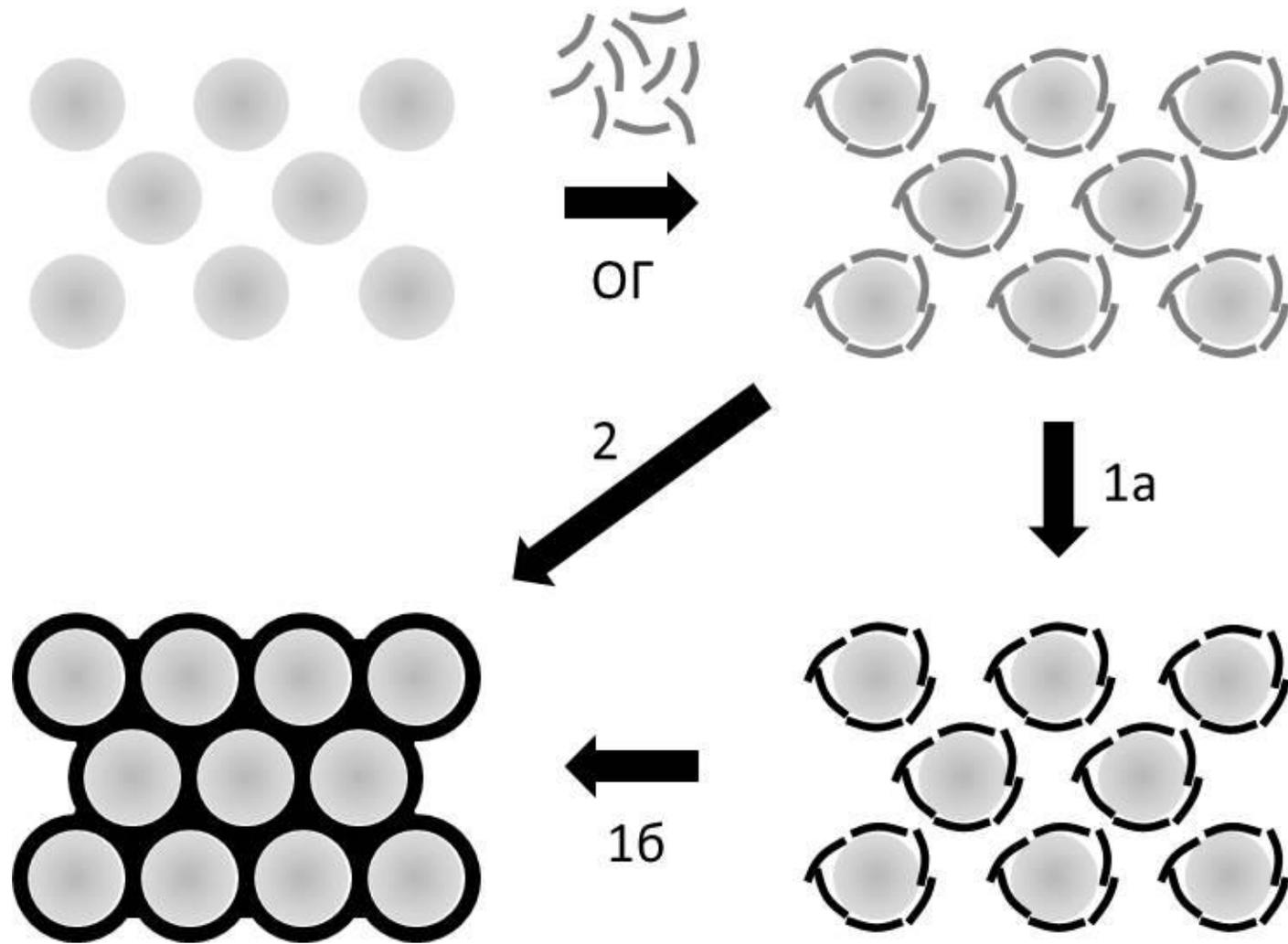
Figure 6. I-V curves of rGO-Br, rGO-Am and rGO-HT samples.

Sample	Sheet resistance, Ω/sq	Conductivity, $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
GO	$>10^{12}$	—
rGO_HT	$4.3\cdot 10^3$	134
rGO_Br	$1.1\cdot 10^4$	73
rGO_Am	$2.1\cdot 10^3$	271

Table 2. Sheet resistance and the corresponding conductivity values of the rGO, brominated rGO and aminated rGO.

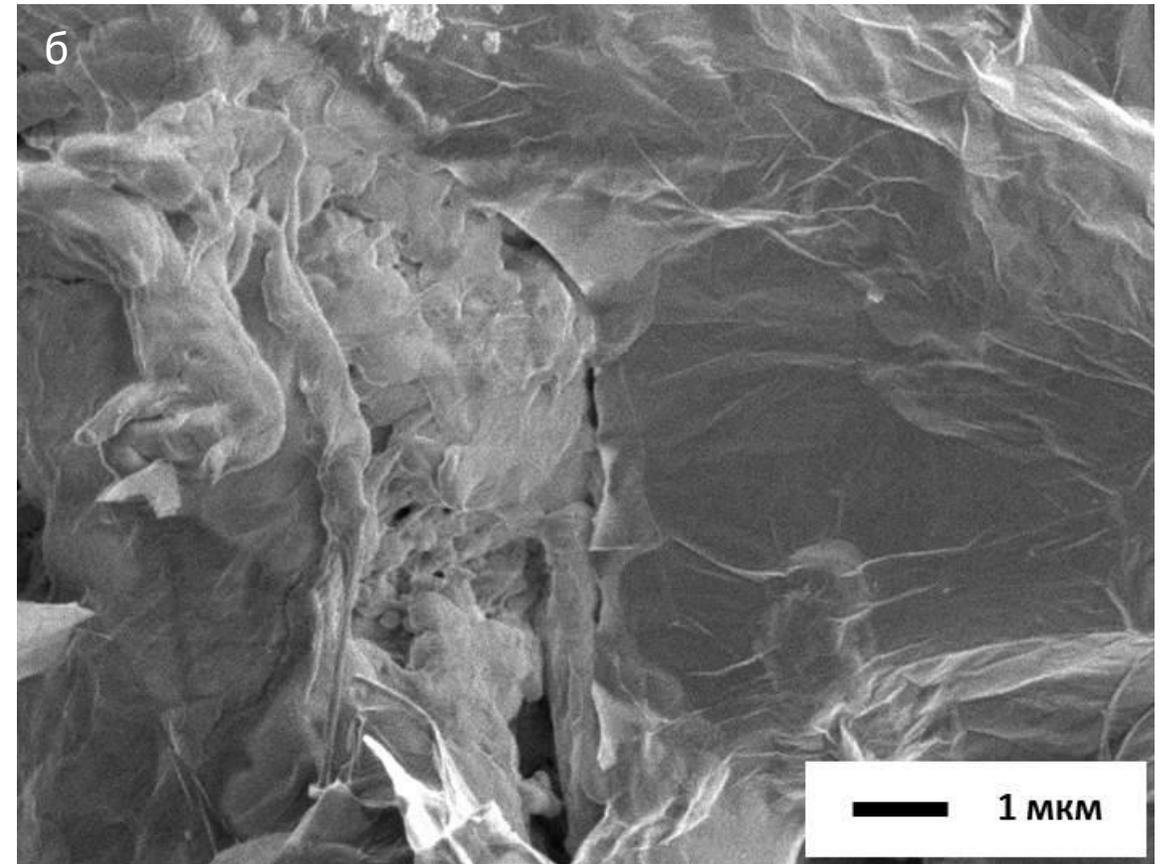
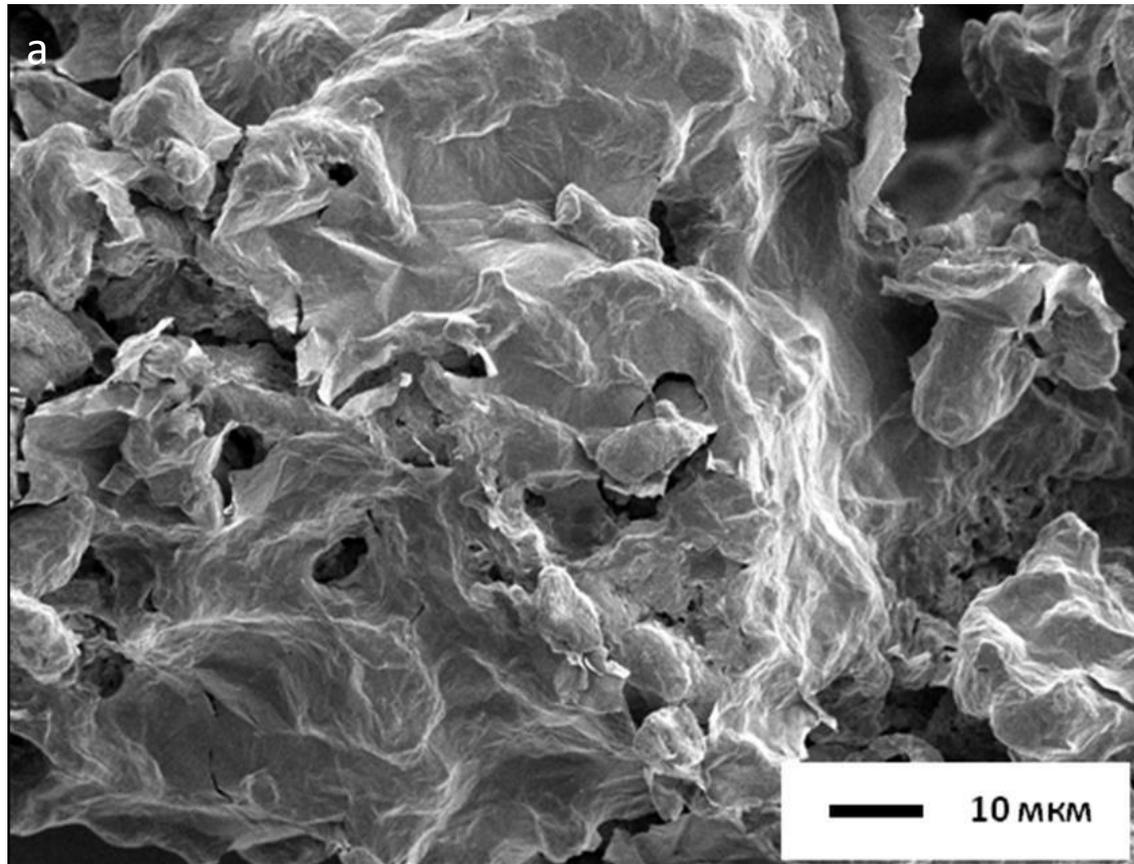
Получение и исследование
КОМПОЗИЦИОННЫХ
наноматериалов на основе
восстановленного оксида
графена

Схема формирования сегрегированной структуры нанокompозита



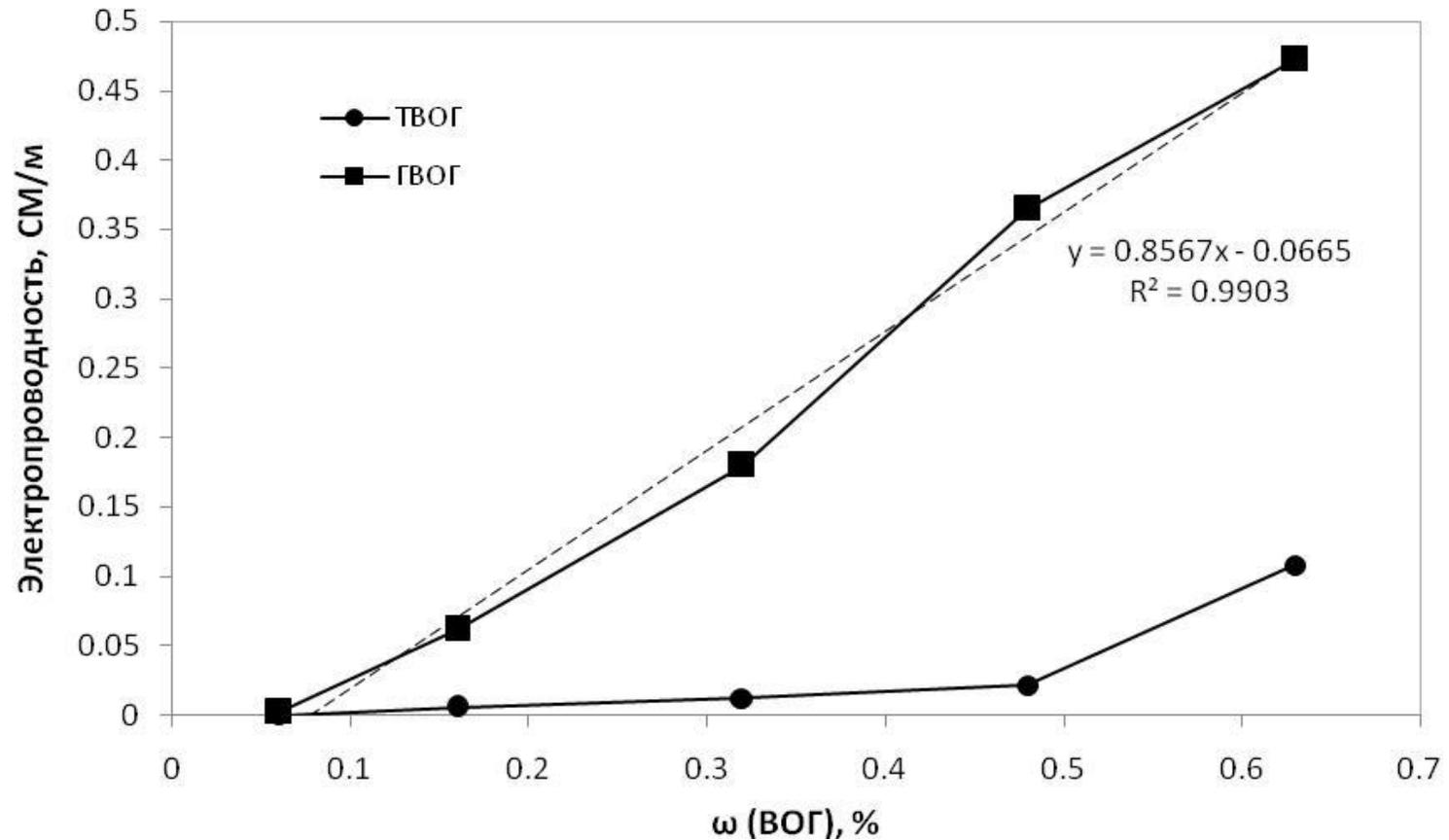
1а – восстановление ОГ на поверхности частиц порошка полимера гидразином;
1б – компаундирование материала;
2 - термическое восстановление ОГ в процессе компаундирования образца

СЭМ снимки порошка композита Ф-42/ВОГ



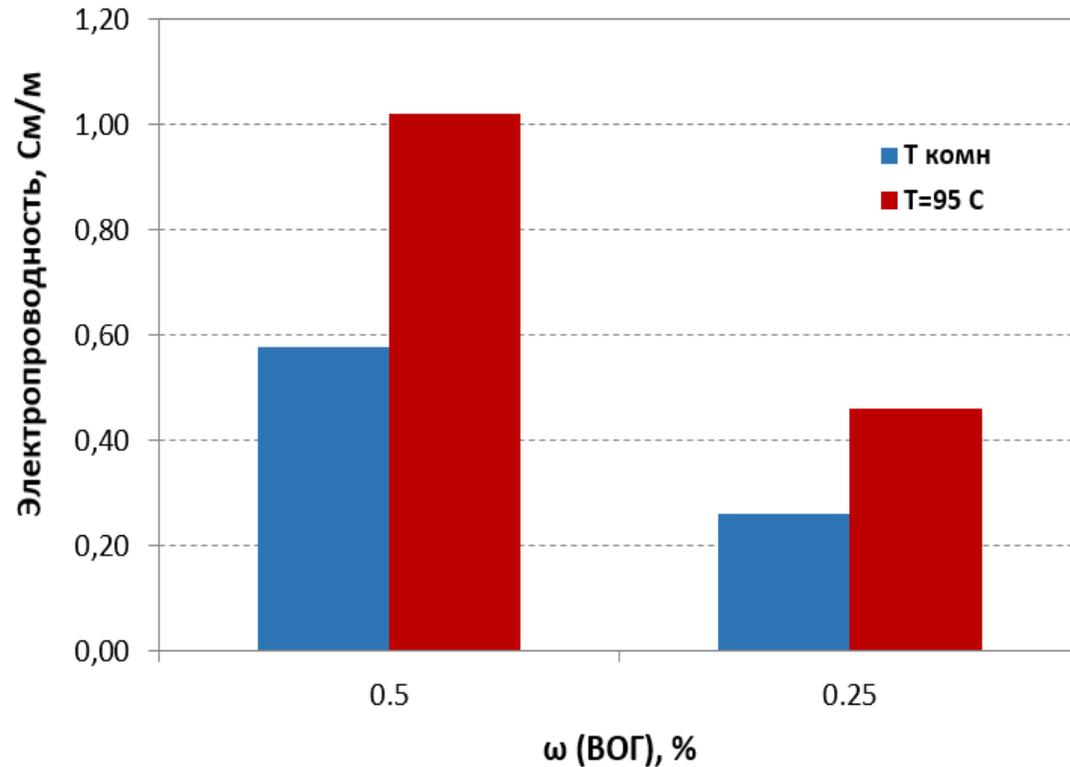
СЭМ снимки порошка Ф-42, покрытого пленкой химически восстановленного ОГ.
Образец содержит 0.25 % ОГ: а) x1000; б) x10000.

Электропроводность композитов Ф-42/ВОГ различного состава



Зависимость электропроводности нанокompозитов от массовой доли ВОГ (ω), входящего в состав материала. ТВОГ – термически восстановленный оксид графена, ГВОГ – оксид графена, восстановленный парами гидразина при комнатной температуре.

Влияние температурного режима восстановления на электропроводность композитов Ф-42/ВОГ



Электропроводность композитов Ф-42/ВОГ, полученных восстановлением гидразином при комнатной температуре (синие столбцы) и при $T=95\text{ }^{\circ}\text{C}$ (красные столбцы) при разных содержаниях наполнителя.

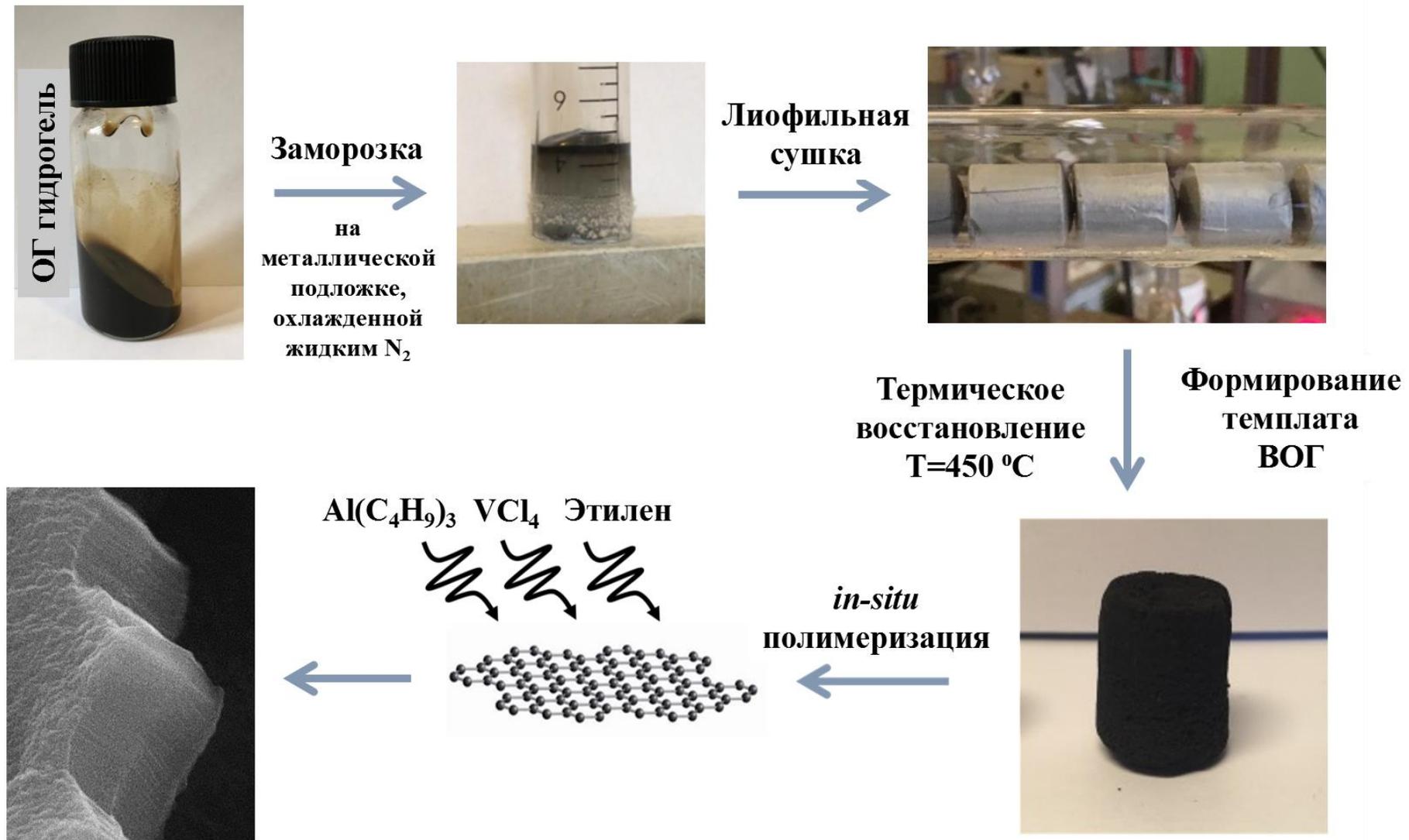
Из приведенных данных видно, что восстановление при повышенной температуре увеличивает значения проводимости на 70-80 %.

Также необходимо отметить, что восстановление при повышенной температуре протекает намного быстрее (всего 1.5 часа, при комнатной температуре восстановление эффективно проходит за 24 часа).

Аэрогели из графена



Процесс формирования аэрогелей восстановленного оксида графена/сверхвысокомолекулярный полиэтилен (ВОГ/СВМПЭ)



Химический анализ исходного оксида графена (ОГ) и восстановленного оксида графена (ВОГ), полученного в результате термовосстановления ОГ при $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$

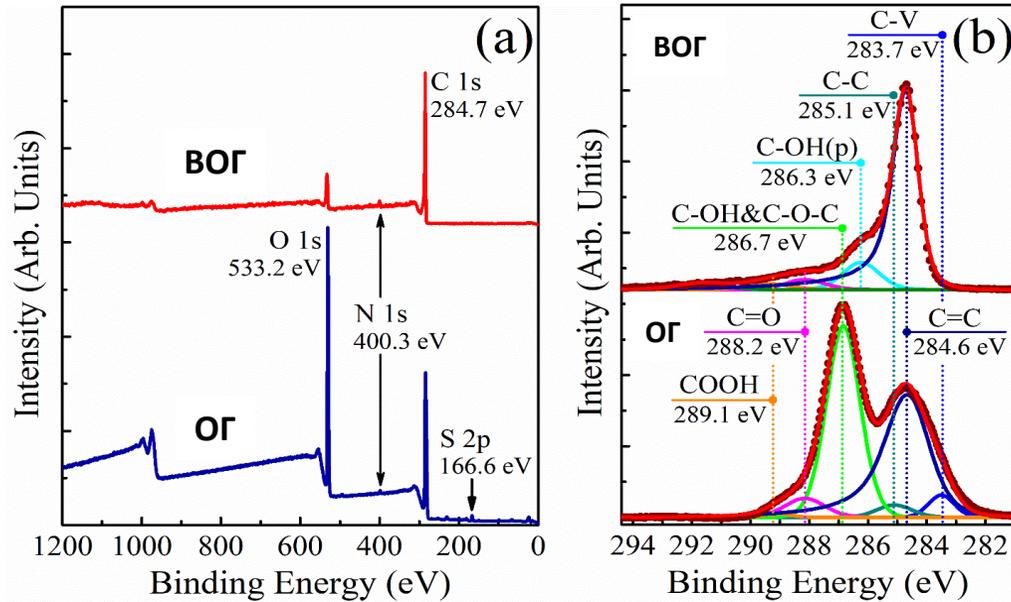


Рис. 1. Обзорные (a) и C 1s РФЭС спектры высокого разрешения (b) ОГ и ВОГ

Таблица. 1. Относительные концентрации функциональных групп и C/O соотношение для исходного ОГ и ВОГ после термического восстановления

Компонента	C-V	C=C	C-C	C-OH& C-O-C/ C-OH(p)	C=O	COOH	C/O
Энергия связи (eV)	283.5	284.6	285.1	286.7	288.2	288.9	
Исходный ОГ	0.089	0.312	0.078	0.446	0.072	0.003	1.82
ВОГ (450 °C)	0.000	0.872	0.002	0.085	0.028	0.013	8.62

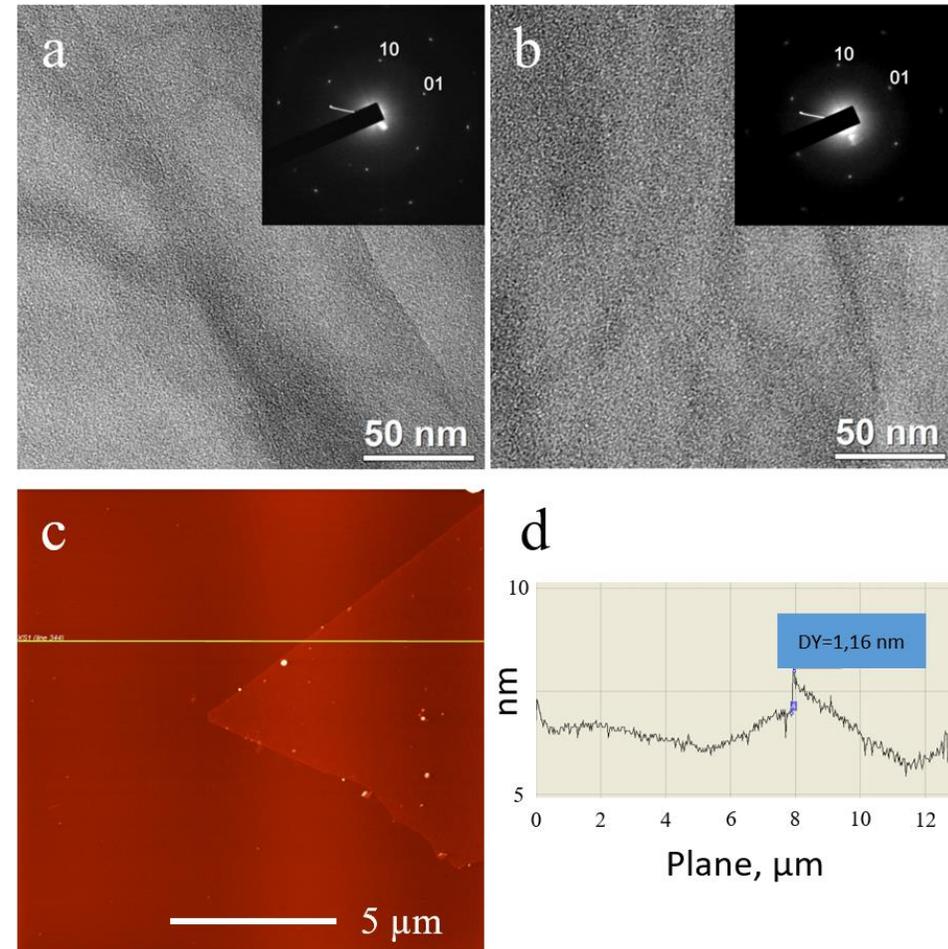
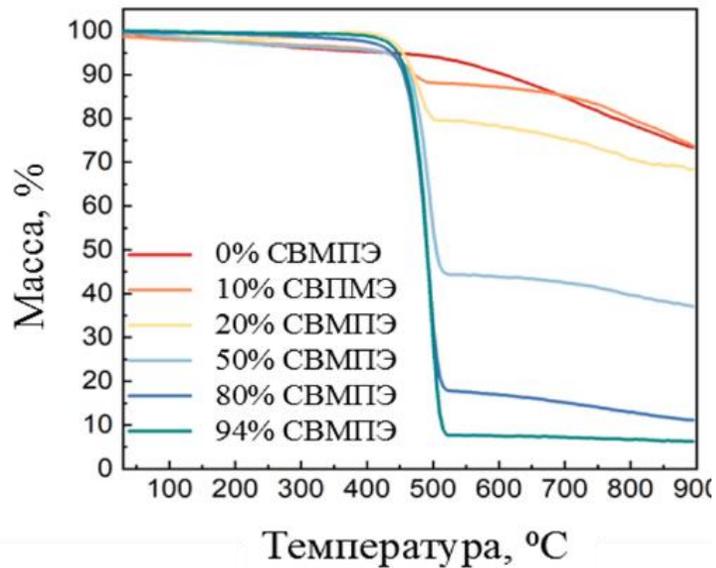
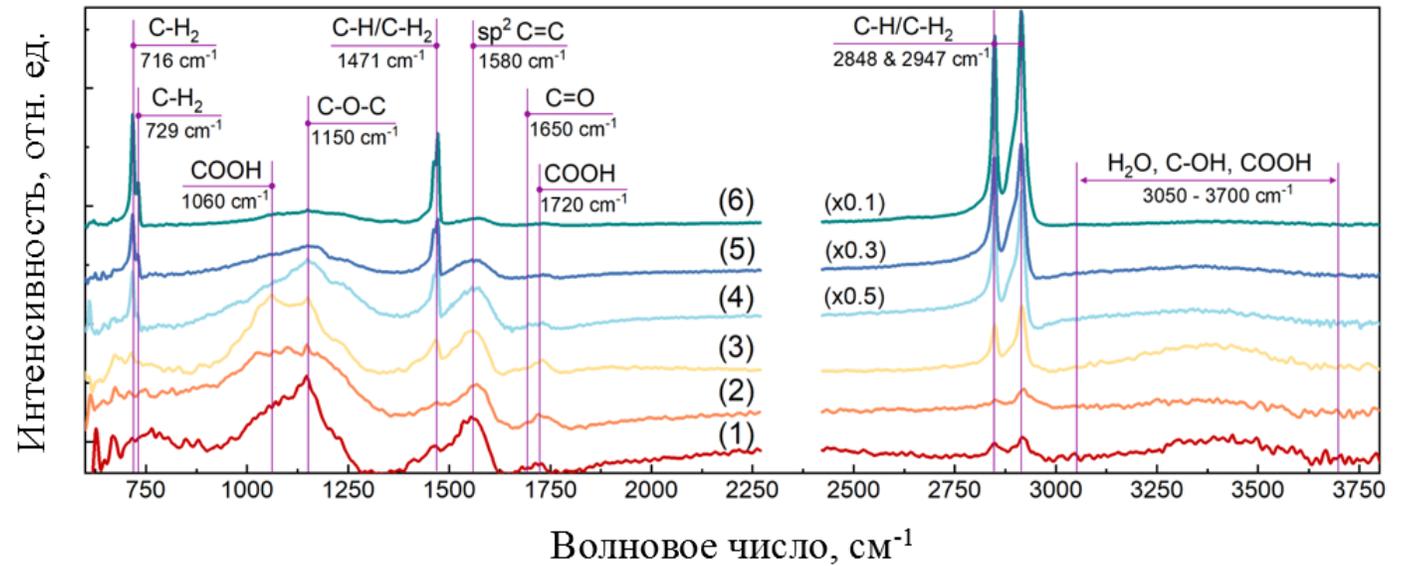


Рис. 2. ПЭМ снимки с соответствующими вставками картин электронной дифракции ОГ (a) и ВОГ (b). (c) Типичный АСМ снимок ОГ с соответствующим профилем топологии (d) вдоль желтой линии на АСМ снимке.

ТГА и ИК-Фурье анализ полученных образцов



ТГА кривые аэрогеля ВОГ (0% СВМПЭ) и композитных аэрогелей ВОГ/СВМПЭ



ИК-Фурье спектры аэрогеля ВОГ (1) и композиционных аэрогелей ВОГ/СВМПЭ с различным содержанием СВМПЭ 10, 20, 50, 80 и 94 мас.%(2) - (6), соответственно

Рассчитаны объемные доли компонентов в полученных аэрогелях

Образец аэрогеля	$\omega_{\text{СВМПЭ}}$, мас.%	$\nu_{\text{СВМПЭ без пор}}$, об.%	$\nu_{\text{ВОГ без пор}}$, об.%	$\nu_{\text{ВОГ}}$, об.%	$\nu_{\text{СВМПЭ}}$, об.%	$\nu_{\text{пор}}$, об.%
ВОГ/СВМПЭ 10 %	10	20.6	79.4	0.17	0.04	99.79
ВОГ/СВМПЭ 20 %	20	36.9	63.1	0.17	0.10	99.73
ВОГ/СВМПЭ 50 %	50	70.1	29.9	0.17	0.40	99.43
ВОГ/СВМПЭ 80 %	80	90.3	9.7	0.17	1.60	98.23
ВОГ/СВМПЭ 94 %	94	97.3	2.7	0.17	6.25	93.58

СЭМ анализ полученного аэрогеля ВОГ и композитных аэрогелей ВОГ/СВМПЭ

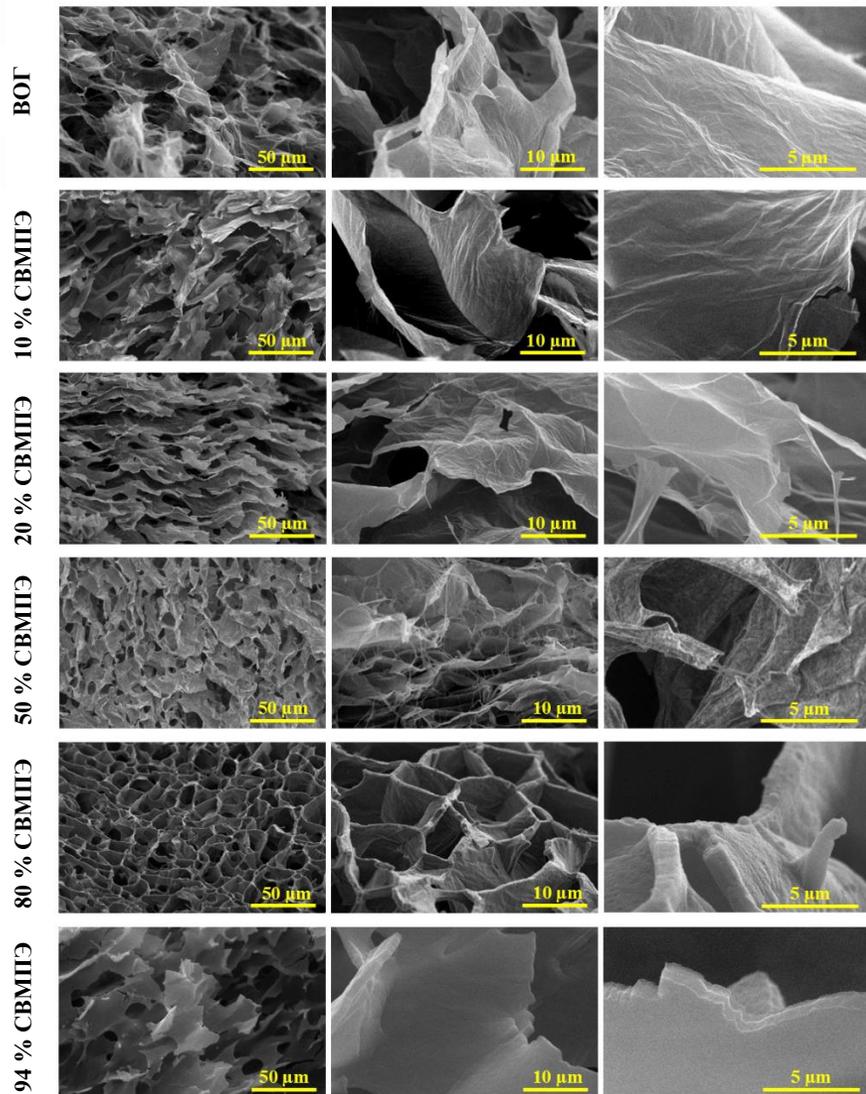


Рис. 5. Обзорные СЭМ снимки образцов аэрогеля ВОГ и композитных аэрогелей ВОГ/СВМПЭ

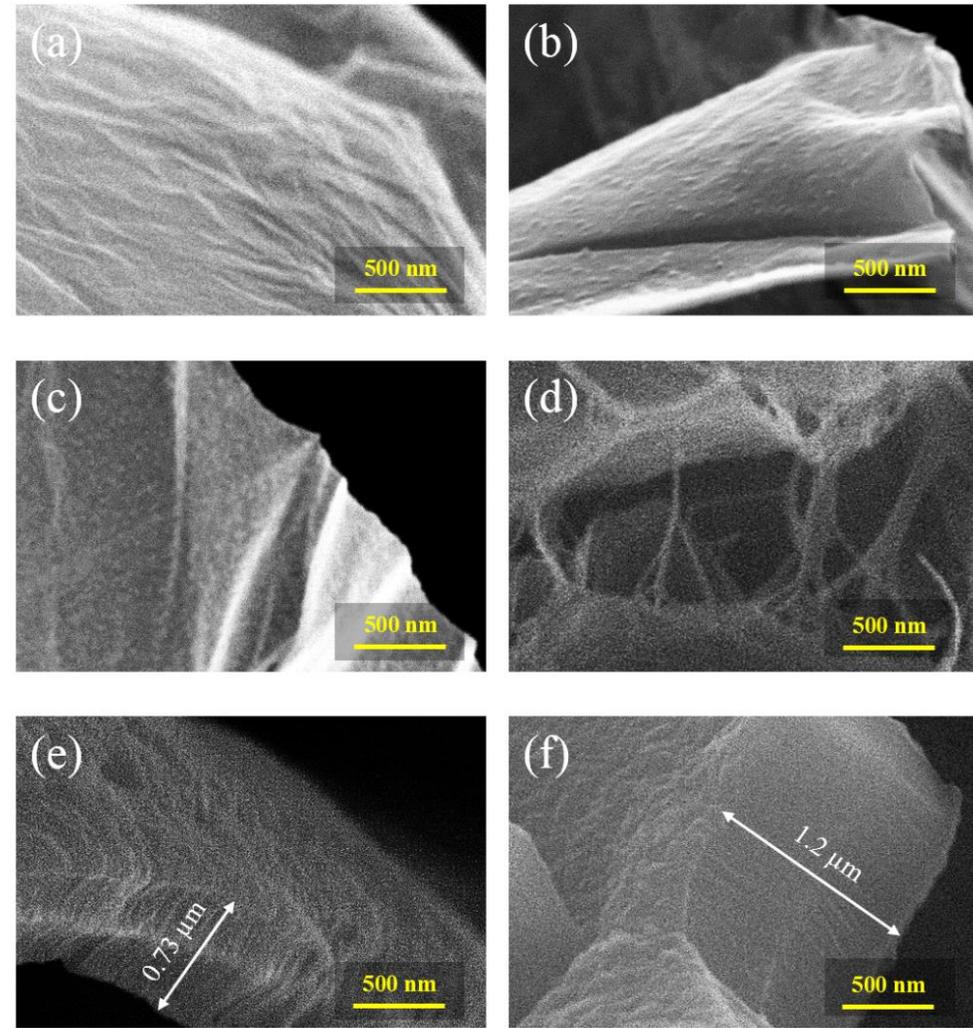


Рис. 6. СЭМ снимки высокого разрешения для образцов аэрогеля ВОГ и композитных аэрогелей ВОГ/СВМПЭ с массовой долей СВМПЭ 10 (b), 20 (c), 50 (d), 80 (e) и 94 (f) мас.%.

СЭМ снимки образца аэрогеля ВОГ/СВМПЭ с массовой долей СВМПЭ 80 мас.%

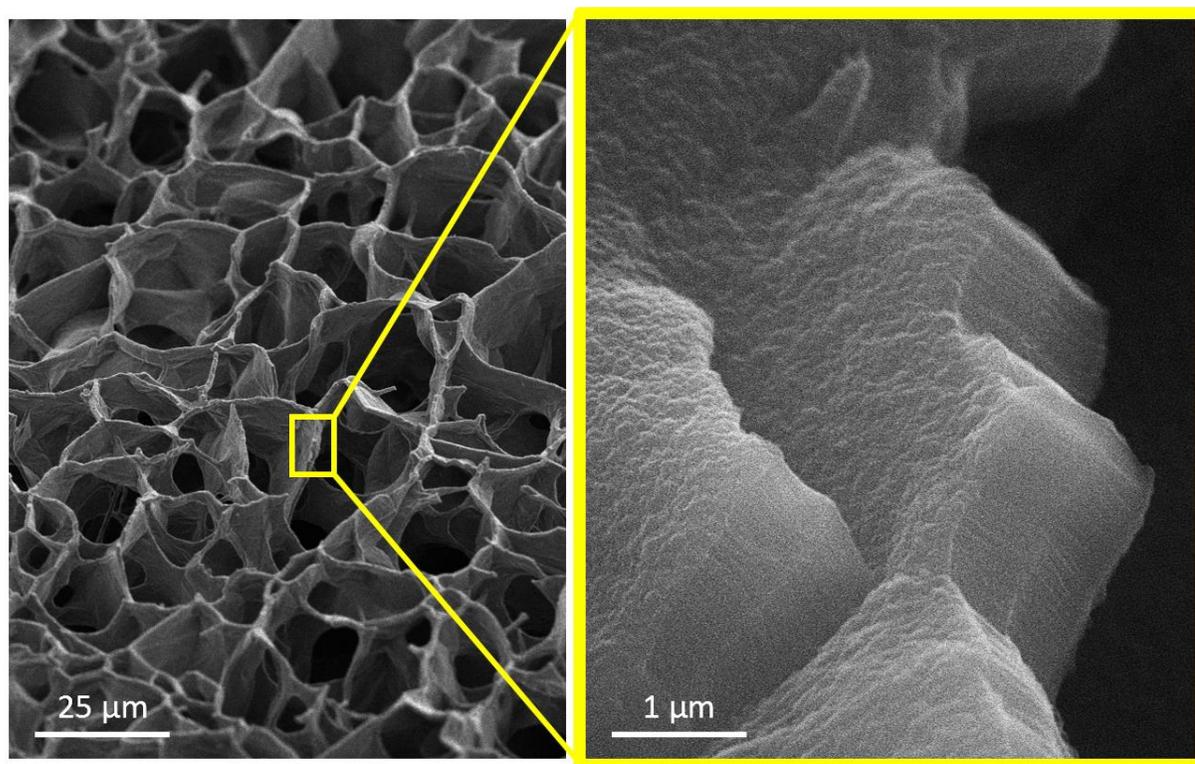


Рис. 7. СЭМ снимки образца композитного аэрогеля ВОГ/СВМПЭ с массовой долей СВМПЭ 80 мас.%

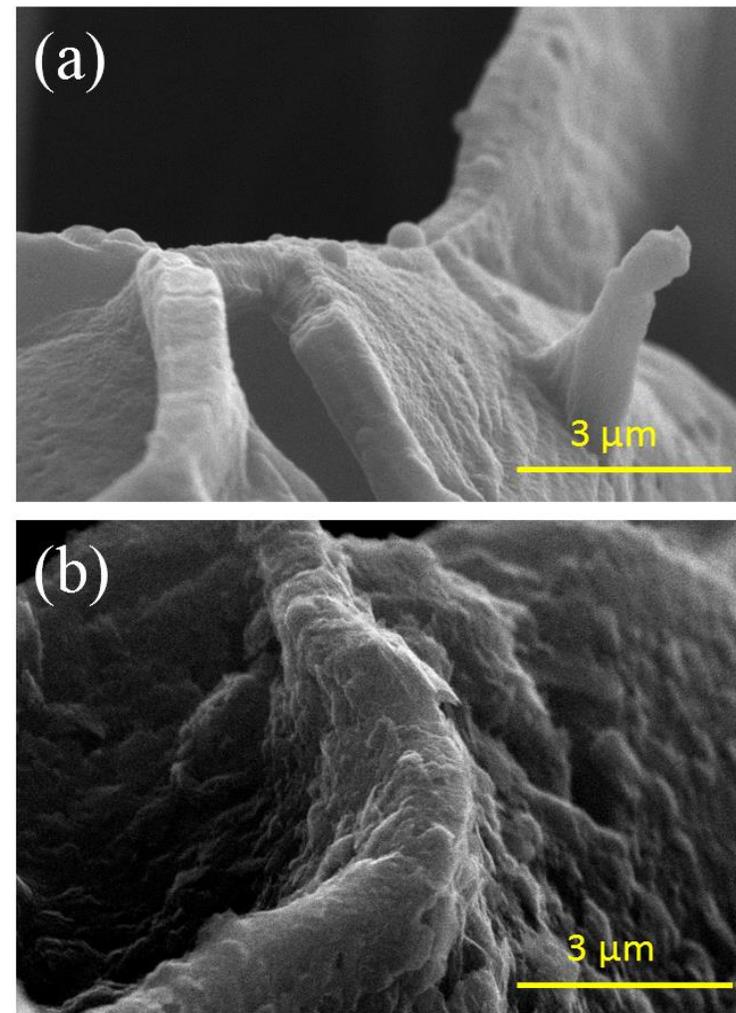
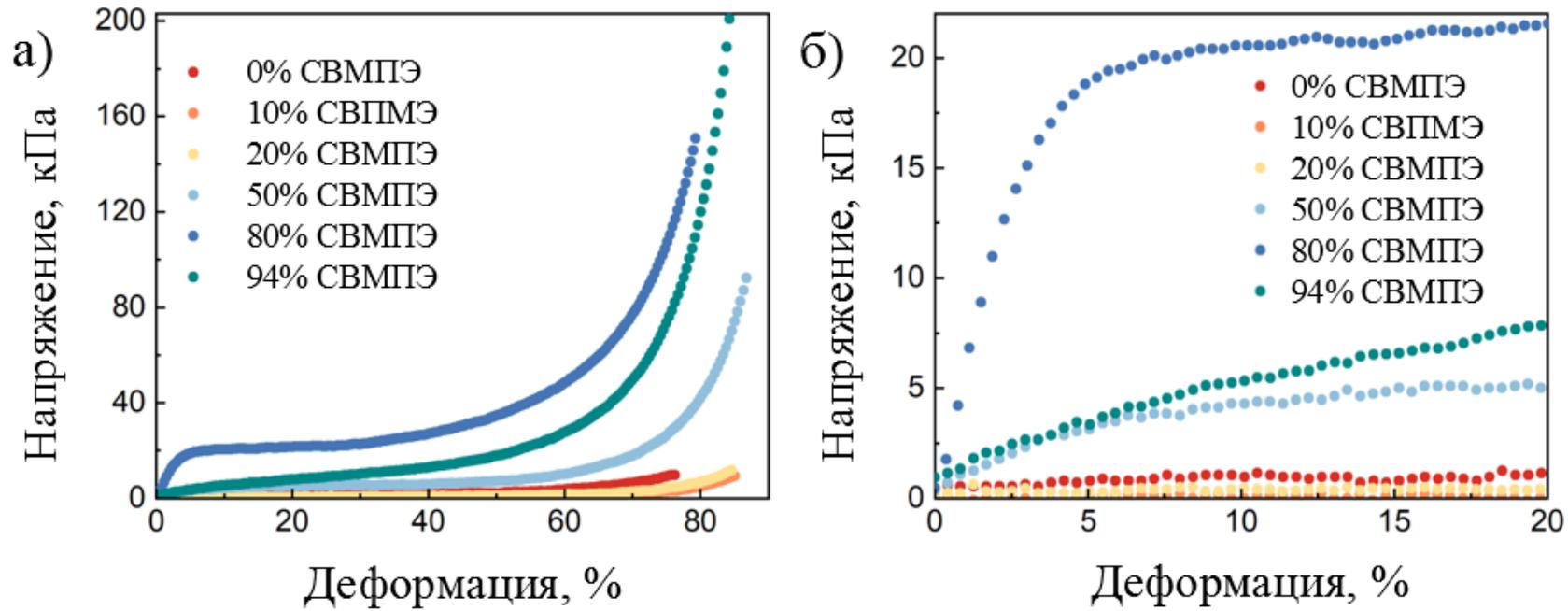


Рис. 8. СЭМ снимки стенок образца композитного аэрогеля ВОГ/СВМПЭ с массовой долей СВМПЭ 80 мас.%. (а) стенка с графеновым листом в середине слоя, (б) полимерная стенка без графена

Анализ деформационно-прочностных свойств аэрогелей



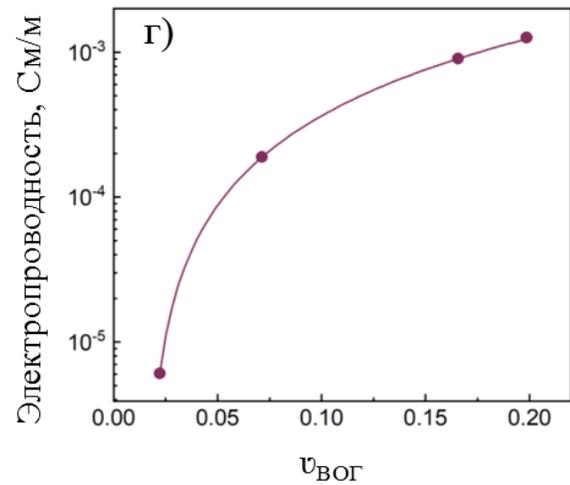
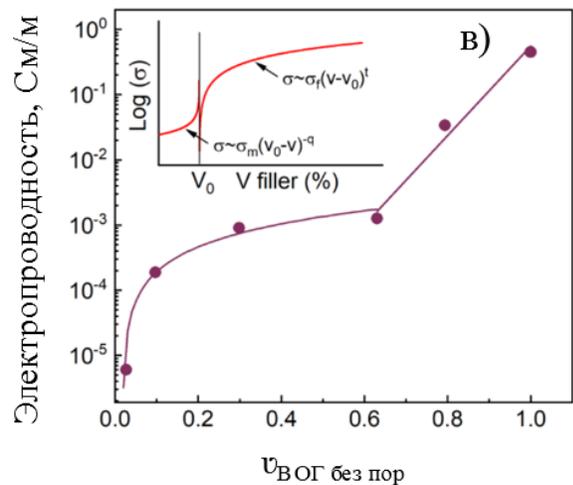
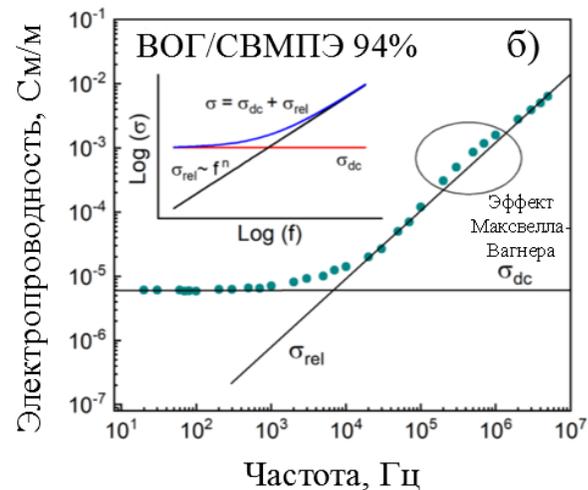
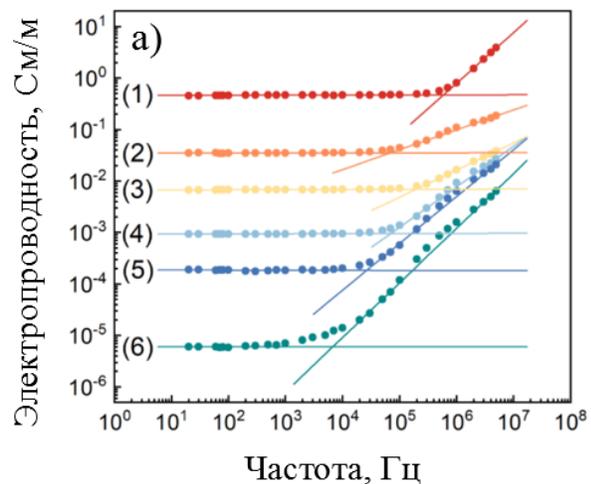
Зависимость напряжения сжатия от деформации для композитов ВОГ/СВМПЭ с различным содержанием полимера

Анализ деформационно-прочностных свойств аэрогелей

Модуль Юнга и напряжение в композитах при различном содержании СВМПЭ

Образец	$v_{\text{ВОГ без пор}}$ (об.%)	Модуль Юнга (кПа)	Напряжение при $\epsilon=20\%$ (кПа)	Напряжение при $\epsilon=40\%$ (кПа)	Напряжение при $\epsilon=60\%$ (кПа)
ВОГ	100	2.6	1.15	1.6	3.8
ВОГ/СВМПЭ 10%	79.4	0.6	0.1	0.18	0.62
ВОГ/СВМПЭ 20%	63.1	1.3	0.36	0.63	1.6
ВОГ/СВМПЭ 50%	29.9	90	5.0	5.8	10
ВОГ/СВМПЭ 80%	9.7	540	21.2	27	48
ВОГ/СВМПЭ 94%	2.7	140	8.0	13	28

Анализ электропроводности полученных аэрогелей



$$v_0 = 0.016, t = 1.57$$

Способность к смачиванию аэрогелей водой

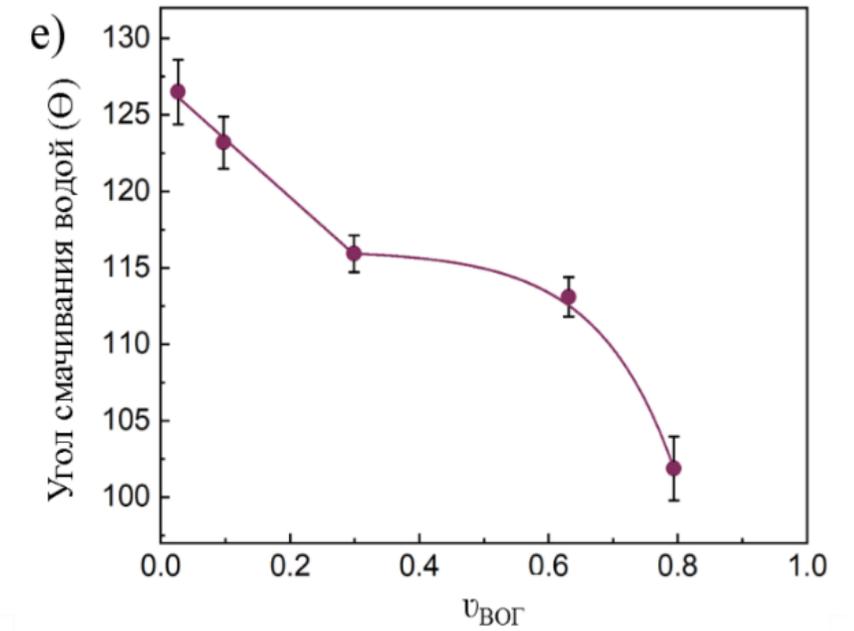
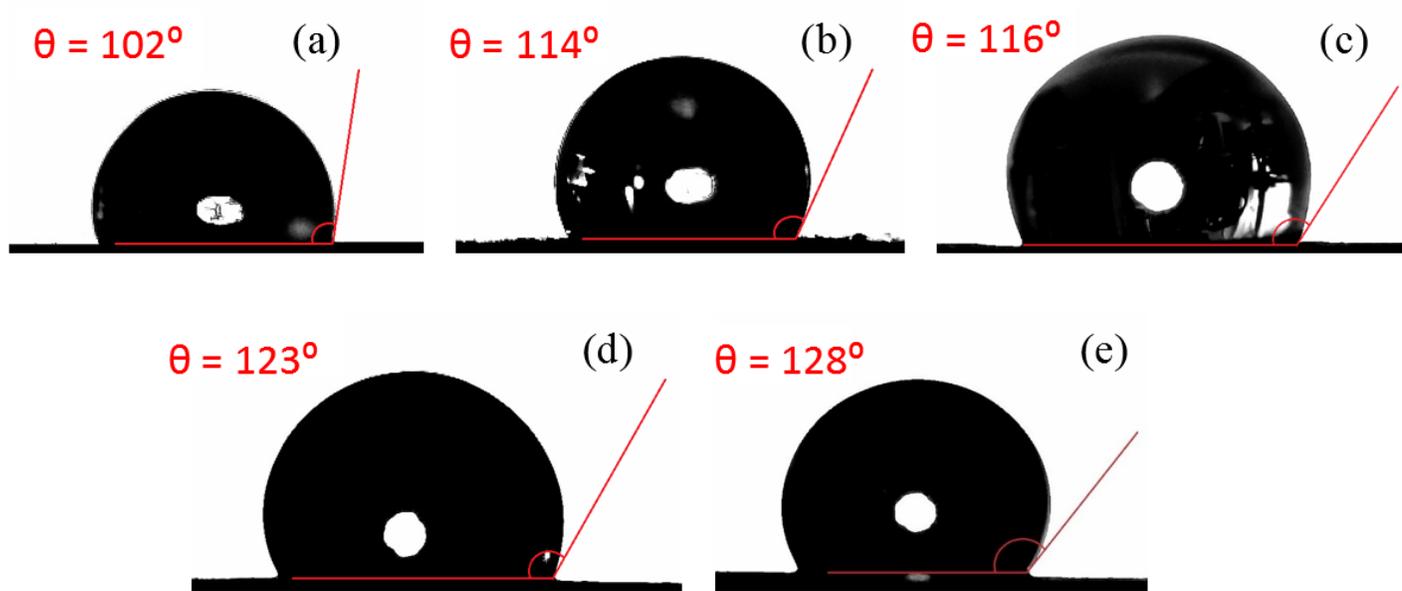


Рис. 11. Контактный угол смачивания Θ композитных аэрогелей ВОГ/СВМПЭ водой с различной массовой долей СВМПЭ в материале: 10, 20, 50, 80 и 94 мас.% (a) - (e), соответственно. Измерения Θ для аэрогеля ВОГ провести не удалось по причине быстрого впитывания капли в материал.

Основные члены команды



Гудков Максим

ФИЦ ХФ РАН

<https://www.researchgate.net/profile/Maksim-Gudkov>

Scopus 57119926400

ORCID 0000-0002-9049-9495



Валерий Мельников

ФИЦ ХФ РАН

<https://www.researchgate.net/profile/V-Melnikov-2>

Scopus 56232227500

ORCID 0000-0001-7866-1560



Максим Рабчинский

ФТИ им. А.Ф. Иоффе

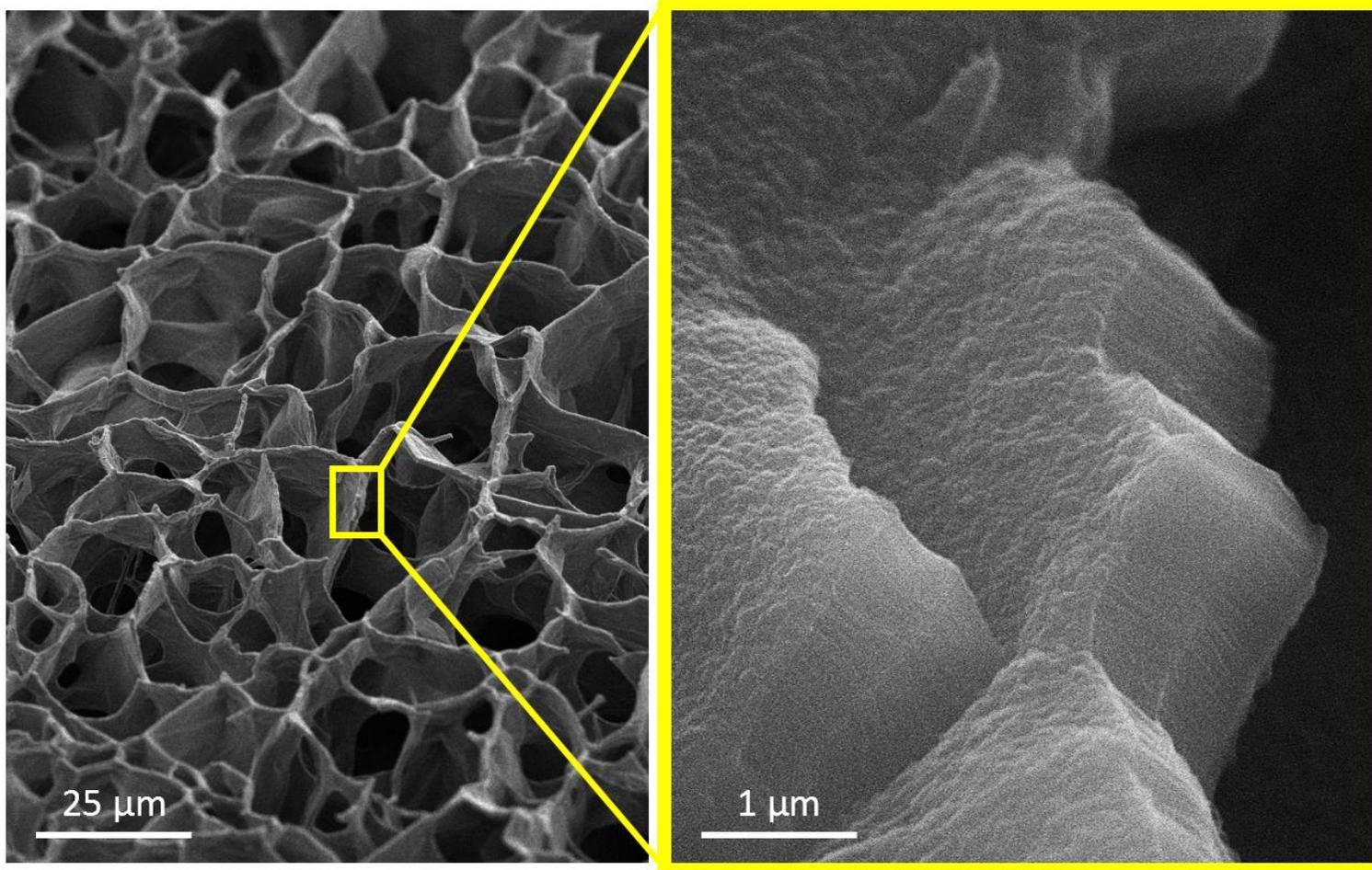
<https://www.researchgate.net/profile/Maxim-Rabchinskii-2>

Scopus 57191197060

ORCID 0000-0003-4264-7147

+ 15 научных сотрудников ФИЦ ХФ РАН и ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Благодарю за внимание!



Гудков М.В.

gudkovmv@gmail.com

+7(915)052-35-53