

Влияние температуры восстановления оксида графена на низкотемпературную сорбцию водорода

А.В. Долбин¹, В.Б. Есельсон¹, В.Г. Гаврилко¹, В.Г. Манжелей¹, Н.А. Винников¹, Р.М. Баснукаева¹,
М.В. Хлыстюк¹, W.K. Maser², Ana Benito²

¹ Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина
Национальной академии наук Украины, пр. Ленина, 47, 61103 Харьков, Украина

² Instituto de Carboquímica, 4, Miguel Luesma Castán, E-50018 Zaragoza, Spain

(Получено 02.04.2015; опубликовано online 10.06.2015)

В интервале температур 9-290 К исследована сорбция и последующая десорбция водорода порошками оксида графена, термически восстановленного при температурах 200, 300, 500, 700 и 900 °С. Полученная зависимость количества сорбированного водорода от температуры восстановления имела немонотонный характер. Максимальные значения количества сорбированного водорода наблюдались для образцов, восстановленных при 300 и 900 °С. Сделано предположение, что увеличение сорбционной способности образцов, восстановленных при 300 °С, объясняется разупорядочением слоистой структуры оксида графена при удалении интеркалированной воды. Термическая обработка при температуре 900 °С также увеличила сорбционную емкость образца за счет образования множественных дефектов углеродных поверхностей при удалении кислородосодержащих групп.

Ключевые слова: Оксид графена, Сорбция водорода, Термическое восстановление.

PACS numbers: 68.43.Jk, 68.43.Mn

1. ВВЕДЕНИЕ

Графен представляет собой однослойную двумерную углеродную структуру, поверхность которой состоит из правильных шестиугольников со стороной 1,42 Å [1], в вершинах которых находятся атомы углерода в sp^2 -гибридизации. Подобная структура является составным элементом кристаллического графита, в котором такие графеновые плоскости расположены на расстоянии, приблизительно, 3,35 Å друг от друга [1]. После открытия сравнительно простого способа выделения индивидуального образца графена и создания основанных на графене макроскопических материалов (оксида графена, графенокислотной бумаги) резко возрос интерес к получению, исследованию и практическому использованию графена. Этот интерес обусловлен уникальными физико-химическими свойствами графена: высокой электро- [2] и теплопроводностью [3], зависимостью электронных характеристик от наличия на поверхности графена присоединенных радикалов различной природы [4], регулируемой шириной запрещенной зоны [5], квантовым эффектом Холла [6], чрезвычайно высокой подвижностью носителей заряда [7], высокой упругостью. Указанные свойства привлекательны с точки зрения возможного прикладного использования графена как основы для новых наноматериалов с улучшенными механическими, электрическими и теплофизическими характеристиками, а также в качестве высокоэффективных газовых [8, 9] и биологических [10, 11] сенсоров.

Оксид графена состоит из неповрежденных графитовых областей с вкраплениями sp^3 -гибридизованных атомов углерода, которые содержат гидроксильные и эпоксидные функциональные группы на верхней и нижней поверхностях каждого графенового листа, а также sp^2 -гибридизованного углерода, содержащего карбоксильные и карбонильные группы, в основном сосредоточенные на краях графенового листа. Подобно графиту, оксид графена имеет слоистую структуру

(обычно состоит из нескольких углеродных слоев). Расстояние между соседними слоями составляет, приблизительно, 6-8 Å [12, 13] (в зависимости от способа получения оксида графена и степени его окисления). Углеродные слои в оксиде графена деформированы за счет перехода атомов углерода из sp^2 в sp^3 -гибридизованное состояние. Обычно оксид графена имеет большое количество топологических дефектов структуры и разрывы. Слои оксида графена слабо связаны между собой.

На сегодняшний день, термическое восстановление является одним из широко используемых способов получения графеноподобных материалов в промышленном масштабе. Термически восстановленный графен (TRGO) получают из графеноксида (GO) [14, 15], который, в свою очередь, производят из графита с применением различных химических окислителей. [13, 16]. Термическое восстановление графена представляет интерес не только ввиду существенного снижения стоимости массового производства графена, но также вследствие отсутствия химических восстановителей. Следы химических восстановителей невозможно полностью удалить из порошка или пленки оксида графена [17-19], что делает его непригодным для ряда биологических и медицинских применений. Необходимо иметь в виду, что остаточные оксидные группы, а также дефекты поверхности, неизбежно возникающие при восстановлении оксида графена, весьма сильно изменяют структуру графеновой плоскости, в результате чего невозможно провести полную аналогию между восстановленным оксидом графена (RGO) и графеном. Термическое восстановление оксида графена – достаточно сложный процесс ввиду термически активированного многоэтапного удаления интеркалированных молекул воды и оксидных групп, таких как карбоксильные ($-COOH$), карбоксильные и частично гидроксильные ($C-OH$ и $O-H$) эпоксидные ($C-O-C$), односвязные на поверхности кислородные ($C-O$), и карбонилы ($C=O$).

Присутствие воды и кислородосодержащих групп весьма сильно влияет на физические свойства оксида графена, в том числе, на его сорбционные характеристики. Оксид графена и восстановленный оксид графена, ввиду их высокой удельной площади поверхности [20, 21] используют в качестве высокоэффективных сорбентов. С этой точки зрения, актуальным является исследование сорбционных характеристик GO и RGO в широком температурном интервале, в особенности для водорода, применяемого в современной энергетике.

2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА И МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе были исследованы сорбционные характеристики оксида графена по отношению к молекулярному водороду в зависимости от температуры термического восстановления оксида графена. Исходный оксид графита (GtO) был получен при помощи модифицированного метода Хаммера из графитового порошка. Дальнейшее восстановление и эксфолиация оксида графена были выполнены путем термического нагрева оксида графита в атмосфере аргона. Обработке были подвергнуты пять образцов, каждый из которых в процессе восстановления был нагрет до определенной максимальной температуры: 200, 300, 500, 700 и 900 °С. Сорбционные свойства термически восстановленных образцов оксида графена были исследованы при помощи лабораторного стенда, конструкция и принцип действия которого подробно описаны ранее [22, 23]. Исследования были выполнены в температурном интервале 9-290 К. До начала исследований образцы порошка с целью удаления возможных газовых примесей и влаги были вакуумированы в течение пяти суток при комнатной температуре непосредственно в измерительной ячейке стенда.

Насыщение оксида графита и термически восстановленных образцов оксида графена водородом выполнялось при давлениях ~ 1 Торр. Минимальная температура исследований была обусловлена давлением газообразного водорода в измерительной системе, которое в процессе насыщения поддерживалось в 2,5-3 раза меньшим, чем равновесное давление насыщенных паров H₂ при данной температуре. По мере сорбции водорода образцом в ячейку добавлялись дополнительные порции газа. Такой режим насыщения образцов позволил избежать конденсации паров водорода и образования пленки на поверхности зерен порошка и стенках ячейки. Подача газообразного H₂ прекращалась при достижении в ячейке равновесного давления 10⁻² Торр. Затем ячейка герметизировалась и регистрировалось изменение давления в процессе десорбции водорода из порошка при ступенчатом нагревании. Газообразный водород, выделяющийся в результате нагрева, отбирался в вакуумированный калиброванный объем, давление в котором измерялось при помощи двух емкостных датчиков давления MKS-627, позволявших измерять давления от 10⁻³ до 1000 Торр. с погрешностью ± 1·10⁻⁴ Торр. Отбор газа из образцов длился до тех пор, пока давление газа над образцом не уменьшалось до 10⁻² Торр, после чего выполнялся переход к следующему значению температуры.

3. ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурные зависимости количества водорода, десорбированного из образцов оксида графита и термически восстановленного оксида графена представлены на рис. 1.

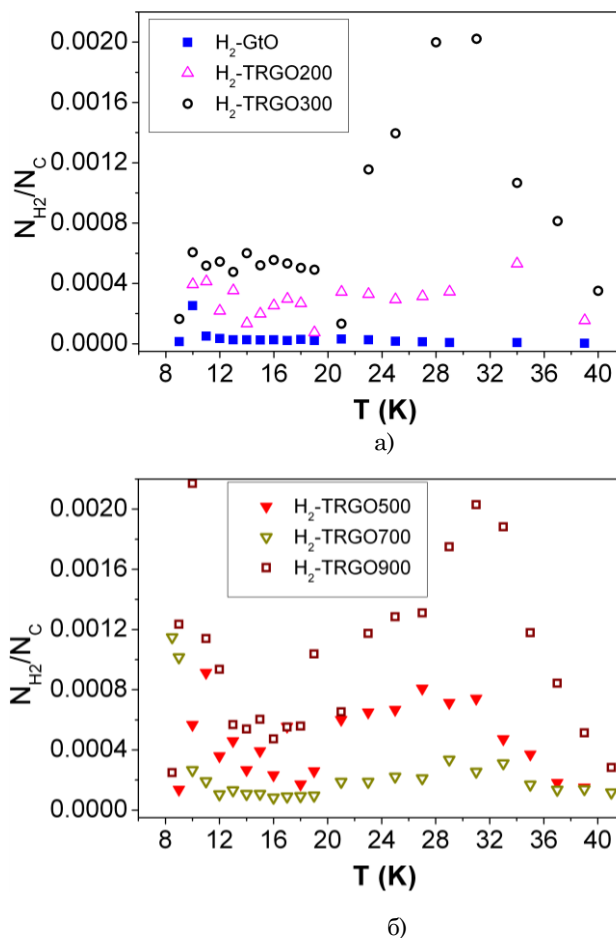


Рис. 1 – Температурные зависимости относительного количества водорода, десорбированного из образцов: а – GtO (■), TRGO восстановленного при 200 °С (Δ), 300 °С (○); б – TRGO восстановленного при 500 °С (▼), 700 °С (◇) и при 900 °С (□)

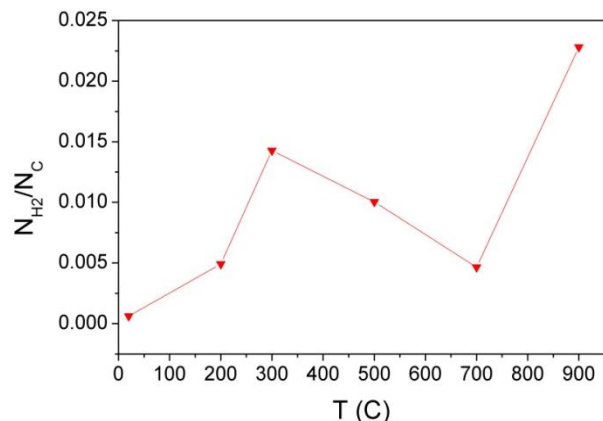
Контроль десорбции выполнялся в температурном интервале 9-290 К, однако практически весь сорбированный водород был десорбирован из образцов при нагреве до 40 К. Зависимость общего количества десорбированного водорода от температуры восстановления образца приведена на рис. 2 и в табл. 1. На рис. 1 и 2, а также в табл. 1 количество десорбированных молекул водорода N_{H_2} нормировано на общее количество атомов углерода в образцах N_C .

Отметим, что общие количества сорбированного и десорбированного образцами водорода в пределах погрешности эксперимента совпадали. Полученная зависимость между температурой восстановления образца и суммарным количеством сорбированного водорода имеет немонотонный характер с максимальными значениями сорбированного водорода для образцов, восстановленных при 300 и 900 °С (рис. 2). Увеличение сорбционной способности образца при нагреве до 300 °С, по всей видимости, объясняется

Таблица 1 – Суммарные концентрации водорода в образцах GtO и TRGO при различной температуре восстановления (в мольных долях (количество молекул водорода на один атом углерода) и массовых процентах)

Образец	GtO	TRGO-200	TRGO-300	TRGO-500	TRGO-700	TRGO-900
N_{H_2} / N_C	0,00061	0,005	0,014	0,010	0,0047	0,023
% мас.	0,01	0,08	0,23	0,17	0,08	0,38

разупорядочением слоистой структуры оксида графита при испарении интеркалированной воды. Нагрев до 700 °С вызывает удаление кислородосодержащих групп, образование дефектов и уменьшение расстояния между слоями графена, что снижает сорбционную емкость образцов.

**Рис. 2** – Зависимость относительного количества сорбированного водорода от температуры восстановления образца

Термическая обработка при более высокой температуре (900 °С) может приводить к удалению остаточных кислородосодержащих групп и образованию большого количества дефектов [24], что делает доступными для сорбции межслоевые промежутки оксида графена и увеличивает сорбционную емкость образца. Возникновение множественных дефектов углеродных плоскостей с повышением температуры

восстановления сопровождается появлением выраженного второго десорбционного максимума при температуре около 10 °К (рис. 1б, образцы TRGO-500 TRGO-700 и TRGO-900).

4. ВЫВОДЫ

При помощи метода термопрограммируемой десорбции были получены десорбционные спектры, характеризующие сорбционную емкость образцов термически восстановленного оксида графена по отношению к водороду в температурном интервале 9-40 °К. На основании экспериментальных данных была графически построена зависимость количества десорбированного водорода от температуры восстановления образца. Сделано предположение, что термическое восстановление оксида графита путем нагрева в среде аргона до 300 °С приводит к испарению интеркалированной между углеродными слоями воды, что вызывает расслоение графеновых плоскостей и увеличение сорбционной емкости. Термическое восстановление при нагреве до 700 °С снижает сорбционную емкость оксида графена за счет удаления кислородосодержащих групп и уменьшения расстояния между слоями графена. Нагрев образца до 900 °С вызывает появление множественных дефектов углеродных плоскостей, что открывает для сорбции межслоевые промежутки и увеличивает сорбционную емкость.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность М.И. Багацкому за плодотворную дискуссию.

The Effect of Reduction Temperature of Graphene Oxide on Low Temperature Hydrogen Sorption

A.V. Dolbin¹, V.B. Esel'son¹, V.G. Gavrillko¹, N.A. Vinnikov¹, R.M. Basnukaeva¹, M.V. Khlistuck¹, W. Maser², A. Benito²

¹ B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering
of the National Academy of Sciences of Ukraine 47, Lenin Ave., 61103 Kharkov, Ukraine
² Instituto de Carboquímica, 4, Miguel Luesma Castán, E-50018 Zaragoza, Spain

Sorption and subsequent desorption of hydrogen by graphene oxide powder which was thermally reduced at temperatures of 200, 300, 500, 700 and 900 °С were investigated in 9-290 K temperature interval. The resulting dependence of the quantity of adsorbed hydrogen on the reduction temperature had a non-monotonic character. The maximum values of the quantity of sorbed hydrogen were observed for the samples reduced at temperatures of 300 and 900 °С. It was assumed that the increase in the sorption ability of the samples reduced at 300 °С is due to the disordering of the layered structure of graphene oxide by removing the intercalated water. Heat treatment at 900 °С also increased the sorption capacity of the sample due to the formation of multiple defects of carbon surfaces by removing oxygen-containing groups.

Keywords: Graphene oxide, Thermal reduction, Hydrogen sorption.

Вплив температури відновлення оксида графена на низькотемпературну сорбцію водню

О.В. Долбин¹, В.Б. Есельсон¹, В.Г. Гаврилко¹, В.Г. Манжелій¹, М.А. Вінніков¹, Р.М. Баснукаєва¹,
М.В. Хлистюк¹, W.K. Maser², Ana Benito²

¹ Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України,
пр. Леніна, 47, 61103 Харків, Україна

² Instituto de Carboquímica, 4, Miguel Luesma Castán, E-50018 Zaragoza, Spain

В інтервалі температур 9-290 К досліджена сорбція і подальша десорбція водню порошком оксиду графену, який було термічно відновлено при температурах 200, 300, 500, 700 і 900 °С. Отримана залежність кількості сорбованого водню від температури відновлення мала немонотонний характер. Максимальні значення кількості сорбованого водню спостерігалися для зразків, які були відновлені при 300 і 900 °С. Зроблено припущення, що збільшення сорбційної здатності відновленого при 300 °С зразку пояснюється розпорядкуванням шаруватої структури оксиду графену при видаленні інтеркальованої води. Термічна обробка при температурі 900 °С також збільшила сорбційну ємність зразка за рахунок утворення множинних дефектів вуглецевих поверхонь при видаленні кисневмісних груп.

Ключові слова: Оксид графена, Сорбція водню, Термічне відновлення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. D.D.L. Chung, *J. Mater. Sci.* **37**, 1475 (2002).
2. C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
3. A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, *Nano Lett.* **8**, 902 (2008).
4. X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 666 (2012).
5. F. Guinea, A.H. Castro Neto, N.M.R. Peres, *Phys. Rev. B* **73**, 245426 (2006).
6. K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, G.S. Boebinger, P. Kim, A.K. Geim, *Science* **315**, 1379 (2007).
7. K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).
8. S. Hadlington, *Chem. World* **4**, 29 (2007).
9. B. Huang, Z.Y. Li, Z.R. Liu, G. Zhou, S.G. Hao, J. Wu, B.L. Gu, W.H. Duan, *J. Phys. Chem. C* **112**, 13442 (2008).
10. B.G. Choi, H. Park, M.H. Yang, Y.M. Jung, J.Y. Park, S.Y. Lee, W.H. Hong T.J. Park, *Nanoscale* **2**, 2692 (2010).
11. K.J. Huang, D.J. Niu, J.Y. Sun, C.H. Han, Z.W. Wu, Y.L. Li, X.Q. Xiong, *Colloids Surf. B. Biointerf.* **82**, 543 (2011).
12. A.B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabo, A. Szeri, I. Dekany, *Langmuir* **19**, 6050 (2003).
13. M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi, M. Fujiwara, M. Ohba, *Carbon* **42**, 2929 (2004).
14. W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, *Nat. Chem.* **1**, 403 (2009).
15. H.K. Jeong, Y.P. Lee, M.H. Jin, E.S. Kim, J.J. Bae, Y.H. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **470**, 255 (2009).
16. W.S. Hummers, R.E. Offermann, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
17. G.I. Titelman, V. Gelman, S. Bron, R.L. Khalfin, Y. Cohen, H. Bianco-Peled, *Carbon* **43**, 641 (2005).
18. H.K. Jeong, Y.P. Lee, M.H. Jin, E.S. Kim, J.J. Bae, Y.H. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **470**, 255 (2009).
19. H.K. Jeong, Y.P. Lee, R.J.W.E. Lahaye, M.H. Park, K.H. An, I.J. Kim, C.W. Yang, C.Y. mPark, R.S. Ruoff, Y.H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1362 (2008).
20. G. Srinivas, J. Burren, T. Yildirim, *Energ. Environ. Sci.* **5**, 6453 (2012).
21. G. Srinivas, J.W. Burren, J. Ford, T. Yildirim, *J. Mater. Chem.* **21**, 11323 (2011).
22. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, *JETP Lett.* **93**, 577 (2011).
23. V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, S.N. Popov, *Low Temp. Phys.* **36**, 1091 (2010).
24. H.H. Seung, S. Mikhailov, *InTech* (Ed. by S. Mikhailov) (CC BY-NC-SA: 2011).