

12

## Низкотемпературный способ получения графена

© В.П. Новиков, С.А. Кирик

Государственное научно-практическое объединение  
„Научно-практический центр Национальной Академии наук Беларуси  
по материаловедению“, Минск  
E-mail: novikov@ifftp.bas-net.by

*В окончательной редакции 16 февраля 2011 г.*

Предложен новый низкотемпературный производительный метод синтеза графена. Метод основан на низкотемпературном синтезе и последующем разрушении соединений внедрения графита и аммиаков натрия. Метод сочетает в себе высокую производительность, характерную для его получения через окисление и терморасширение графита, но в то же время выгодно отличается от него тем, что обеспечивает высокую чистоту и структурное совершенство продукта.

Материал, состоящий из изолированных слоев графита атомной толщины, проявляет ряд необычных свойств, не совпадающих со свойствами объемного графита [1]. Такие слои принято считать особой формой углерода, называемой „графен“. Практически к графенам в литературе часто относят материалы, представляющие не только монослои, но и структуры, включающие небольшое число таких слоев.

В настоящее время графен рассматривается как перспективный материал нанотехнологии, способный во многих областях техники заменить углеродные нанотрубки. Как механические, так и электрические свойства графена существенно зависят от деталей их структуры на наноуровне, которая, в свою очередь, определяется способом получения этого материала.

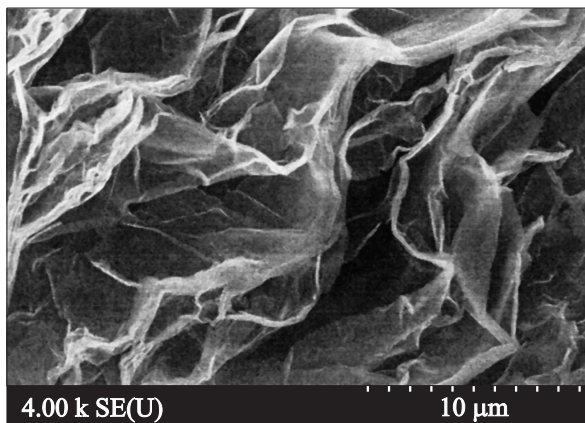
Исторически первым методом получения графена является микро-механическое расщепление, основанное на использовании адгезивных лент [1]. Данный метод позволяет получить наиболее совершенные по структуре монослои. Однако данная технология не может быть использована в промышленных масштабах.

В промышленных масштабах нанографит (графены) может быть получен пиролизом соединений внедрения графита и сильных минеральных кислот и последующей их деструкцией путем очень быстрого нагревания до 800–1200°C за время порядка единиц секунд [2,3]. Синтезу соединений внедрения графита предшествует его обработка сильными окислителями (азотная кислота, хромовый ангидрид, серная кислота, перманганат калия). Окисление и последующий синтез соединений внедрения осуществляют путем длительного кипячения в концентрированных растворах упомянутых реагентов. Благодаря чрезвычайно высокой скорости нагрева происходит резкое выделение газообразных продуктов разложения из кристаллической решетки графита. За счет давления выделяющихся при пиролизе газов происходит расщепление кристаллической структуры на фрагменты, состоящие из небольшого числа слоев углерода. Основным недостатком данного способа является сильная деградация свойств и структуры углеродных слоев, обусловленная окислительной деструкцией, а так же вследствие связывания кислорода, азота и серы. Структура и химическая чистота такого материала не восстанавливается полностью даже под действием сильных восстановителей и длительного отжига его при температуре свыше 1000°C. Как следствие, в материалах такого типа не проявляется весь набор ожидаемых свойств, присущих графену.

Нами предлагается новый производительный метод получения расширенного графита или графена. Метод основан на низкотемпературном синтезе и последующем разрушении соединений внедрения графита и аммиакатов натрия. Данный метод обеспечивает сохранение структуры монослоев исходного графита, а так же исключает процессы окисления.

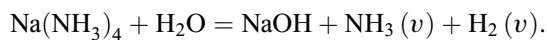
Известно, что натрий растворяется в жидком аммиаке. Растворение сопровождается образованием так называемого сольватированного электрона и аммиаката натрия:  $\text{Na} + \text{NH}_3 = e^- (\text{NH}_3)_n + \text{Na}^+ (\text{NH}_3)_4$  [4].

Нами обнаружено, что при выдержке поликристаллического графита в растворе натрия в жидком аммиаке при температуре около  $-30^\circ\text{C}$  происходит интенсивное поглощение аммиаката натрия графитом, сопровождающееся тепловым эффектом и многократным увеличением объема исходного графита. При этой реакции аммиакат натрия и сольватированные электроны внедряются в межслоевое пространство графита, образуя соединение внедрения. Следует отметить, что ни металлический натрий при нормальных условиях, ни жидкий аммиак



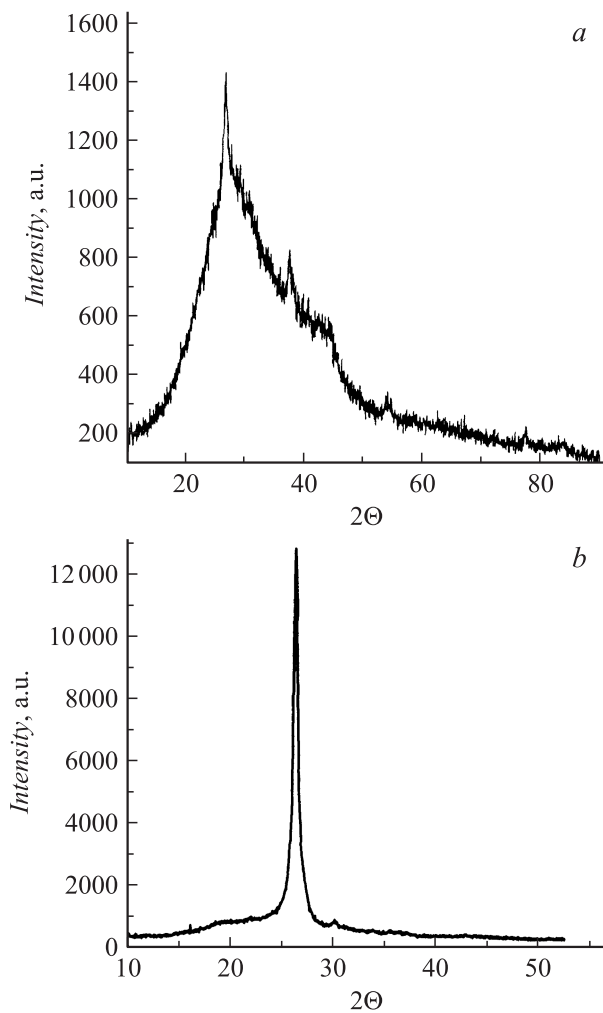
**Рис. 1.** СЭМ изображение углерода, полученного методом низкотемпературного гидролиза интеркалата графита и аммиаката натрия.

в отдельности не реагируют с графитом с образованием соединений внедрения. Образование интеркалата графита осуществляется только при совместном действии этих двух компонентов. Образовавшееся соединение энергично взаимодействует с водой. Реакция сопровождается большим выделением тепла и газообразных продуктов:

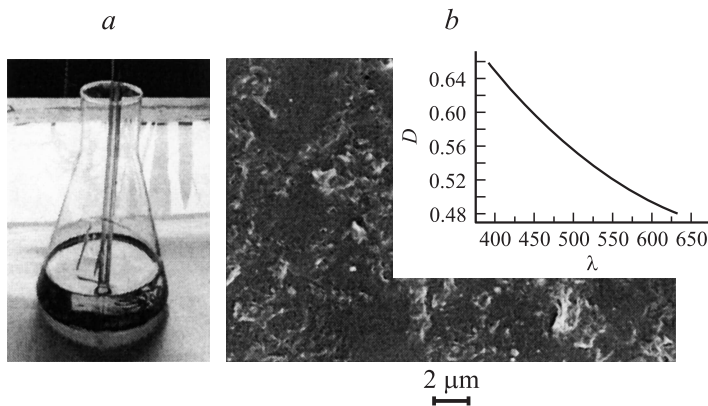


Созданное газообразными продуктами давление расщепляет структуру графита на отдельные слои (в пределе на графеновые листы). Реакция заканчивается образованием водной суспензии расширенного графита. После многократной промывки и вакуумной фильтрации образец представлял собой пористую массу с насыпной плотностью 0.01–0.03 г/см<sup>3</sup>.

Согласно данным сканирующей микроскопии, материал состоял в массе своей из тонких слоев толщиной от единиц до десятков нанометров, беспорядочно ориентированных друг относительно друга (рис. 1). Микрондовый анализ показал отсутствие примесей азота и кислорода в образце. Рентгенограмма полученного вещества представляла собой суперпозицию интенсивного широкого гало, связанного с аморфной компонентой материала и узкого пика низкой интенсивности, соответствующего кристаллической фазе графита. Аморфная компонента



**Рис. 2.** *a* — рентгенограммы вещества, полученного методом низкотемпературного гидролиза интеркалата графита и аммиака натрия. Аморфная компонента существенно преобладает над кристаллической фазой графита. *b* — рентгенограмма того же вещества после обработки ультразвуком в среде диметилформамида. Имеет место самоорганизация слоев. (Спектры получены на  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении).



**Рис. 3.** Получение прозрачных электропроводных слоев. *a* — коллоидный раствор графена в диметилформамиде. *b* — микрофотография графенового слоя, полученного испарением коллоидного раствора графена на стеклянной подложке. На вставке — зависимость оптической плотности пленки от длины волны. Измерения произведены на фотоэлектрическом колориметре КФК-2МП.

углеродного образца существенно преобладала над кристаллической (рис. 2, *a*). Полученный материал легко структурируется, переходя из аморфного состояния в частично упорядоченное в мягких условиях: при длительном хранении при комнатной температуре, высушивании коллоидных растворов и суспензий. Процесс структурирования ускоряется при обработке ультразвуком (рис. 2, *b*). Это проявлялось в появлении узких линий на рентгенограмме и исчезновении гало, связанного с аморфной компонентой.

Материал, полученный описанным способом, проявлял гидрофобные свойства и образовывал суспензии с органическими слабополярными растворителями, такими как диметилформамид, ацетонитрил, диметилсульфоксид. При обработке суспензии углерода в органических жидкостях ультразвуком и отделении грубых компонент центрифугированием образовывались устойчивые коллоидные растворы даже без применения поверхностно активных веществ. Такие растворы могут использоваться для создания прозрачных электропроводящих пленок (см. рис. 3). На вставке к рисунку приведена зависимость оптической плотности одной из пленок от длины волны. Сопротивление пленки составляло около  $20 \Omega/\square$ .

Таким образом, описанный метод получения графена сочетает в себе высокую производительность, характерную для метода получения через окисление и терморасширение, и выгодно отличается от него тем, что обеспечивает высокую чистоту и структурное совершенство продукта, обусловленное проведением реакции в восстановительной среде. Кроме того, низкая температура протекания всех стадий получения графена и использование жидкой среды создает возможности допирования наночастицами или функционализации этого материала в процессе синтеза.

## Список литературы

- [1] Geim A.K., Novoselov K.S. // *Nature Materials*. V. 6 (3). P. 183–191.
- [2] Li D., Muller M.B., Gilje S. et al. // *Nature Nanotechnology*. 2008. V. 3 (2). P. 101–105.
- [3] Niyogi S., Bakyarova E., Itkis M.E., McWilliams J.L., Hamon M.A., Haddon R.C. // *Journal of the American Chemical Society*. 2006. V. 128 (24). P. 7720–7721.
- [4] Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.