

Научная статья
УДК 346.2 + 346.05 + 346.7
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.017

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Юлия Владимировна Иони¹, Иван Евгеньевич Рассказов²

¹Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия, Acidladj@mail.ru

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия, rasskazov.iv@yandex.ru

Аннотация

Описываются результаты восстановления композита на основе оксида графена, в структуру которого введены соли металлов. Композит представляет собой протяженную плотную пленку. Катионы металлов связаны с поверхностью оксида графена за счет кислородных функциональных групп. Материал далее восстанавливали химическим и термическим способами, а также обрабатывали в сверхкритическом изопропанол. Обработка в сверхкритических условиях приводит к восстановлению оксида графена, при этом соли металлов восстанавливаются до наночастиц металлов.

Ключевые слова:

оксид графена, восстановленный оксид графена, сверхкритический изопропанол, композиционный материал, наночастицы металлов

Благодарности:

исследования методом рентгенофазового анализа проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00110).

Для цитирования:

Иони Ю. В., Рассказов И. Е. Восстановление композиционного материала на основе оксида графена и солей металлов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 97–101. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.017

Original article

REDUCING OF COMPOSITE BASED ON GRAPHENE OXIDE WITH METAL SALTS

Yulia V. Ioni¹, Ivan E. Rasskazov²

¹N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, Acidladj@mail.ru

²National University of Science and Technology (MISIS) my of Sciences, Moscow, Russia, rasskazov.iv@yandex.ru

Abstract

The results of reduction of a composite based on graphene oxide with metal salts introduced into its structure are described. The composite is an extended dense film. Metal cations are bound to the surface of graphene oxide through oxygen functional groups. The material was further reduced chemically and thermally, and also treated in supercritical isopropanol. Processing under supercritical conditions leads to the reduction of graphene oxide, while metal salts are reduced to metal nanoparticles.

Keywords:

graphene oxide, reduced graphene oxide, supercritical isopropanol, composite material, metal nanoparticles

Acknowledgments:

X-ray diffraction studies were carried out using the equipment of the Center for Collective Use of the FMI IGIC RAS. The article was prepared with the support of the Russian Science Foundation, project No. 22-19-00110.

For citation:

Ioni Yu. V., Rasskazov I. E. Reducing of composite based on graphene oxide with metal salts // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 97–101. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.017

Введение

В настоящее время проводятся непрерывные исследования с целью получения новых композиционных материалов, которые станут полезными в ряде отраслей промышленности. Использование наночастиц и наноматериалов в качестве основы для композитов уже давно не является чем-то экзотическими, а продолжает развиваться как самостоятельное материаловедческое направление [1, 2]. При использовании

в качестве основы для композитов 2D-наноматериалов может привести к получению тонких пленок с достаточной гибкостью и прочностью [3]. Яркими представителями являются материалы семейства графена (например, оксид графена или восстановленный оксид графена) [4, 5]. Оксид графена (ГО) представляет собой sp^2/sp^3 -гибридизованную двумерную решетку атомов углерода, на поверхности которой находятся различные кислородсодержащие функциональные группы [6]. При обработке ГО сильными восстановителями или нагреве до достаточно высоких температур происходит удаление кислородсодержащих групп и получается восстановленный оксид графена (графен) (ВГО) [7]. ГО отлично подходит в качестве основы для создания композита, так как может образовывать псевдополимерную форму, или бумагу, отличающуюся гибкостью и прочностью, а также обладающую диэлектрическими свойствами, а ВГО и материалы на его основе являются полупроводниками и проводниками [8, 9].

В настоящей работе описано восстановление пленок на основе ГО, в структуру которого предварительно ввели соли различных металлов. Морфология полученных композитов до и после восстановления исследована комплексом методов физико-химического анализа.

Экспериментальная часть

Получали ГО путем окисления природного графита по модифицированному методу Хаммерса [10]. Навеску порошка ГО поместили в дистиллированную воду и обработали мощным ультразвуком в течение 1 ч. В результате была получена дисперсия ГО с концентрацией частиц ~ 1 мг/мл. Далее в дисперсию оксида графена вводились катионы металлов (Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{3+} , Pb^{2+}) в виде растворенных в воде органических солей, расчетное содержание металла в композите составляло ~ 10 % по массе. Медленное удаление воды из полученной системы привело к получению ровных гладких пленок темно-коричневого цвета [11].

Для восстановления кусочек пленки помещали в кварцевую пробирку, добавляли изопропиловый спирт. Далее все плотно закрывали в стальном автоклаве с тефлоновой прокладкой и выдерживали при $280^\circ C$ в течение 24 ч. После вскрытия пленка чернела, приобретала металлический блеск. В случае использования катионов Ni^{2+} , Co^{3+} пленка приобретала магнитные свойства.

ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, шаг сканирования 4 см^{-1} . Идентификация фазового состава полученных образцов была осуществлена на установке Bruker D8 Advance, работающей в режиме отражения на $Cu\text{-K}\alpha$ -излучении. Исследование морфологии поверхности проводилось на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Supra 40.

Результаты и обсуждение

При медленном испарении воды из дисперсии ГО при комнатной температуре происходит выстраивание слоев параллельно дна сосуда и образование ровных гладких пленок толщиной $100\text{--}200\text{ мкм}$. Такие пленки легко удаляются пинцетом с поверхности подложки. Испарение воды из дисперсии ГО, в которую были введены соли, происходит подобным образом и также приводит к образованию достаточно прочного однородного композитного материала (рис. 1, *а–г*). После восстановления в сверхкритическом изопропанолe происходит графенизация поверхности пленки за счет удаления кислородсодержащих групп и дефектов с поверхности ГО (рис. 1, *д, е*) [8, 9]. Для качественного подтверждения наличия катиона металла в структуре пленок до и после восстановления использовали рентгенофлуоресцентный анализ, который доказал сохранение металлов в структуре материала после восстановления.

Стоит отметить, что в альтернативных экспериментах использовали химическое и термическое восстановление пленок на основе ГО. Добавление гидразина или боргидрида натрия сразу приводило к тому, что пленка рассыпалась, а выдерживание образцов пленки при высокой температуре способствовало частичному удалению кислородсодержащих функциональных групп с поверхности ГО. Пленка при этом изменяла цвет и становилась более хрупкой. Соли металлов при выдерживании при высокой температуре разлагались с образованием металла или чаще всего — оксида металла.

Фазовый состав полученных пленок исследовали при помощи рентгенофазового анализа. На рис. 2 приведены дифрактограммы пленок ГО, ВГО и образца пленки, содержащей в структуре катион Ag^+ , до и после восстановления. Дифрактограмма ГО характеризуется единственным пиком $2\Theta = 11,0^\circ$, который исчезает после восстановления (см. рис. 2 *а, б*) [12]. При введении соли серебра в структуру ГО на дифрактограмме (см. рис. 2, *в*) очевидно наличие двух фаз: при $2\Theta = 13,2^\circ$ — фазы ГО и ряда рефлексов, соответствующих фазе нитрата серебра (JCPDS 98-002-8103). Обработка

в сверхкритическом изопропанолe приводит к восстановлению ГО до графена, что подтверждается исчезновением пика при $2\Theta = 13,2^\circ$, и одновременно Ag^+ восстанавливается до металлического серебра (JCPDS 01-0783) (см. рис. 2, г) [13].

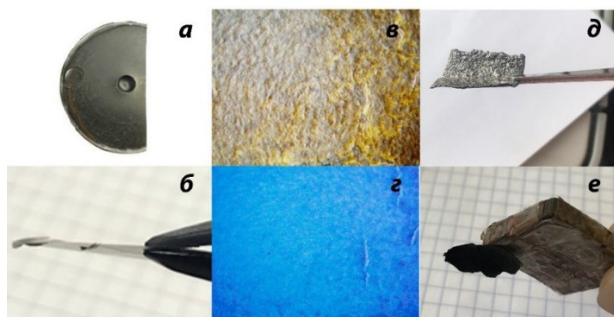


Рис. 1. Фотографии пленок на основе ГО с Co^{2+} : а, б — внешний вид после удаления с поверхности подложки; в оптический микроскоп при обычном (в) и поляризованном (г) свете; пленка с Ag^+ (д) и Co^{2+} (е) после восстановления

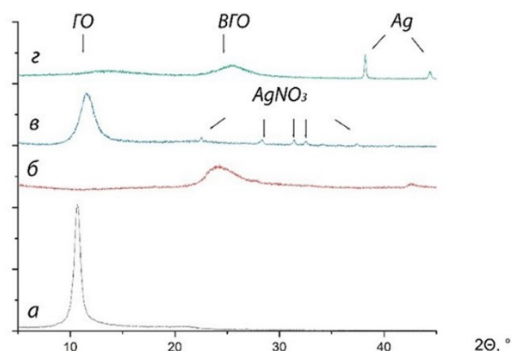


Рис. 2. Дифрактограммы пленки ГО (а), пленки ВГО (б), пленки ГО с введенным нитратом серебра (в), пленки ГО с введенным нитратом серебра после восстановления (г)

Морфологию образцов пленок исследовали при помощи СЭМ. На рис. 3 приведены полученные микрофотографии при различном увеличении. Из представленных изображений (см. рис. 3, а, б) показано, что при сосаждении ГО и соли происходит образование кристаллитов, поверхность которых покрыта тонкими пленками ГО. Количество кристаллитов зависит от исходной концентрации соли. Полученные пленки представляют собой композиционный материал, так как соли невозможно полностью удалить из образцов пленки промыванием органического растворителя, а выдерживание в воде приводит к разрушению гидрофильного материала. После восстановления в сверхкритических условиях пленка сохраняет свою целостность, ГО восстанавливается до ВГО, а кристаллиты соли — до наночастиц металла или оксида металла в зависимости от выбранного прекурсора (см. рис. 3, в, г). Полученный материал является гидрофильным, наночастицы не удаляются из образцов при промывании органическим растворителем и водой.

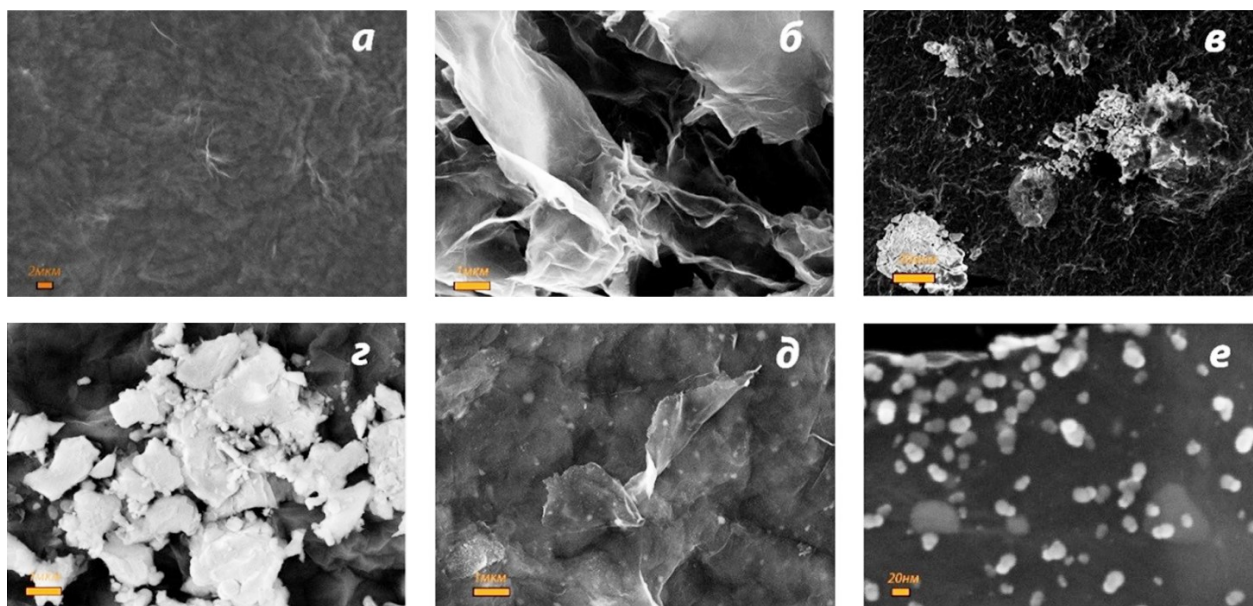


Рис. 3. СЭМ-изображения пленок ГО (а), ВГО (б), пленки сосажденного ГО с нитратом серебра исходной (в, г) и после обработки в сверхкритическом флюиде (д, е)

Выводы

Таким образом, исследован процесс восстановления образцов композиционного материала на основе ГО и солей металлов в сверхкритическом изопропанол. Показано, что исходные композиты представляют собой пленки ГО, на поверхности которых находятся кристаллиты солей. Полученные материалы охарактеризованы при помощи РФА и СЭМ. После обработки в сверхкритическом флюиде происходит образование ВГО, содержащего наночастицы металлов или оксидов металлов в своей структуре. Полученные результаты могут быть использованы для создания «умных» материалов и покрытий, сочетающих в себе проводящие свойства ВГО и металлических наночастиц.

Список источников

1. Shahadat M., Teng T. T., Rafatullah M., Arshad M. Titanium-based nanocomposite materials: A review of recent advances and perspectives // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2015. V. 126. P. 121–137. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.11.049>
2. Agrawal A., Sharma A., Awasthi K. K., Awasthi A. Metal oxides nanocomposite membrane for biofouling mitigation in wastewater treatment // *Materials Today Chemistry*. 2021. V. 21. P. 100532. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100532>
3. Yang J., Li Z., Wang Z., Yuan S., Li Y., Zhao W., Zhang, X. 2D Material Based Thin-Film Nanocomposite Membranes for Water Treatment. *Advanced Materials Technologies* // *Adv. Mater. Technol.* 2021. P. 2000862. <https://doi.org/10.1002/admt.202000862>
4. Alabi A., Cseri L., Al Hajaj A., Szekely G., Budd P., Zou L. Electrostatically-coupled graphene oxide nanocomposite cation exchange membrane // *Journal of Membrane Science*. 2020. V. 594. P. 117457. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117457>
5. Sakthivel B., Nammalvar G. Selective ammonia sensor based on copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 88. P. 422–428. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.245>
6. Dimiev A. M., Alemany L. B., Tour J. M. Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model // *ACS Nano*. 2013. V. 7, № 1. P. 576–588. <https://doi.org/10.1021/nn3047378>
7. Smith A. T., LaChance A. M., Zeng S., Liu B., Sun L. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites // *Nano Materials Science*. 2019. V. 1, № 1. P. 31–47. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>
8. Ioni Y., Groshkova Y., Buslaeva E., Gubin S. Graphene Oxide as a Polymer // *Nanotechnologies in Russia*. 2020. V. 15, № 2. P. 163–168. <https://doi.org/10.1134/S1995078020020111>
9. Ioni Y., Groshkova Y., Buslaeva E., Gubin S. Change in the Electrical Conductivity of Graphene Oxide Film after Treatment with Supercritical Fluids (iso-C₃H₇OH, H₂O) // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. V. 66, № 6. P. 950–955. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060115>
10. Svalova A., Brusko V., Sultanova E., Kirsanova M., Khamidullin T., Vakhitov I., Dimiev A. M. Individual Ni atoms on reduced graphene oxide as efficient catalytic system for reduction of 4-nitrophenol // *Applied Surface Science*. 2021. V. 565. P. 150503. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150503>
11. Ioni Y., Chentsov S., Sapkov I., Rustamova E., Gubin S. Preparation and Characterization of Graphene Oxide Films with Metal Salts // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022. V. 67, № 11. P. 1711–1717 <https://doi.org/10.1134/S0036023622601076>
12. Kotsyubynsky V. O., Boychuk V. M., Budzulyak I. M., Rachiy B. I., Zapukhlyak R. I., Hodlevska M. A., Malakhov, A. A. Structural properties of graphene oxide materials synthesized accordingly to hummers, tour and modified methods: XRD and Raman study // *Physics and Chemistry of Solid State*. 2021. V. 22, № 1. P. 31–38. <https://doi.org/10.15330/PCSS.22.1.31-38>
13. Xin L., Zhang Z., Wang Z., Qi J., Li W. Carbon supported Ag nanoparticles as high performance cathode catalyst for H₂/O₂ anion exchange membrane fuel cell // *Frontiers in Chemistry*. 2013. V. 1. <https://doi.org/10.3389/fchem.2013.00016>

References

1. Shahadat M., Teng T. T., Rafatullah M., Arshad M. Titanium-based nanocomposite materials: A review of recent advances and perspectives. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015, vol. 126, pp.121–137. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.11.049>
2. Agrawal A., Sharma A., Awasthi K. K., Awasthi A. Metal oxides nanocomposite membrane for biofouling mitigation in wastewater treatment. *Materials Today Chemistry*, 2021, vol. 21, pp. 100532. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100532>
3. Yang J., Li Z., Wang Z., Yuan S., Li Y., Zhao W., Zhang, X. 2D Material Based Thin-Film Nanocomposite Membranes for Water Treatment. *Advanced Materials Technologies*. *Adv. Mater. Technol.*, 2021, pp. 2000862. <https://doi.org/10.1002/admt.202000862>
4. Alabi A., Cseri L., Al Hajaj A., Szekely G., Budd P., Zou L. Electrostatically-coupled graphene oxide nanocomposite cation exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 2020, vol. 594, pp. 117457. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117457>
5. Sakthivel B., Nammalvar G. Selective ammonia sensor based on copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 788, pp. 422–428. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.245>
6. Dimiev A. M., Alemany L. B., Tour, J. M. Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS Nano*, 2013, vol. 7, no. 1, pp. 576–588. <https://doi.org/10.1021/nn3047378>
7. Smith A. T., LaChance A. M., Zeng S., Liu B., Sun L. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, 2019, vol. 1, no 1, pp. 31–47. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>
8. Ioni Y., Groshkova Y., Buslaeva E., Gubin S. Graphene Oxide as a Polymer. *Nanotechnologies in Russia*, 2020, vol. 15, no. 2, pp.163–168. <https://doi.org/10.1134/S1995078020020111>
9. Ioni Y., Groshkova Y., Buslaeva E., Gubin S. Change in the Electrical Conductivity of Graphene Oxide Film after Treatment with Supercritical Fluids (iso-C₃H₇OH, H₂O). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, vol. 66, no. 6, pp. 950–955. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060115>
10. Svalova A., Brusko V., Sultanova E., Kirsanova M., Khamidullin T., Vakhitov I., Dimiev A. M. Individual Ni atoms on reduced graphene oxide as efficient catalytic system for reduction of 4-nitrophenol. *Applied Surface Science*, 2021, vol. 565, pp. 150503. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150503>

11. Ioni Y., Chentsov S., Sapkov I., Rustamova E., Gubin S. Preparation and Characterization of Graphene Oxide Films with Metal Salts. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, vol. 67, no. 11, pp. 1711–1717. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601076>
12. Kotsyubynsky V. O., Boychuk V. M., Budzulyak I. M., Rachiy B. I., Zapukhlyak R. I., Hodlevska M. A., Malakhov, A. A. Structural properties of graphene oxide materials synthesized accordingly to hummers, tour and modified methods: XRD and Raman study. *Physics and Chemistry of Solid State*, 2021, vol. 22, no. 1, pp. 31–38. <https://doi.org/10.15330/PCSS.22.1.31-38>
13. Xin L., Zhang Z., Wang Z., Qi J., Li W. Carbon supported Ag nanoparticles as high performance cathode catalyst for H₂/O₂ anion exchange membrane fuel cell. *Frontiers in Chemistry*, 2013, vol. 1. <https://doi.org/10.3389/fchem.2013.00016>

Информация об авторах

И. Е. Рассказов — студент;

Ю. В. Иони — кандидат химических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

I. E. Rasskazov — Student;

Yu. V. Ioni — PhD (Chemistry), Researcher.

Статья поступила в редакцию 29.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 29.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.