Deuteriem značený oxid grafitu - klíč k pochopení mechanizmu termické redukce oxidu grafitu

Daniel Bouša,^{1,*} Vlastimil Mazánek¹, Michal Nováček¹, Jan Luxa¹, Ondřej Jankovský¹, Alena Libánská¹, David Sedmidubský¹, Anna Macková^{2,3}, Zdeněk Sofer¹

¹ Ústav anorganické chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká Republika; bousad@vscht.cz ² Ústav jaderné fyziky AVČR, v.v.i., 250 68 Řež, Česká Republika ³ Katedra fyziky, Přírodovědecká fakulta, Univerzita J.E. Purkyně, 400 96 Ústí nad Labem, Česká Republika

Souhrn

Tento příspěvek pojednává o mechanizmu termické redukce oxidu grafitu. Studium mechanizmu termické redukce bylo umožněno "označením" oxidů grafitu připravených různými postupy (Hofmann, Hummers, Staudenmaier a Brodie) deuteriem. Vedle standardní charakterizace vzniklého grafenu byla provedena analýza plynů unikajících při termické redukci. Poměr mezi lehkými prvky (vodík/deuterium) v exfoliovaném grafenu byl stanoven metodou RBS a ERDA. Během termické redukce vzniká CO, CO₂ a H_2O a také řada těkavých organických látek nebezpečných pro životní prostředí.

Klíčová slova: oxid grafitu, termální redukce, deuterium, těkavé organické látky

Úvod

Grafen, planární vrstva atomů uhlíku s sp² hybridizací, byl v minulém desetiletí intenzivně studován kvůli svým unikátním elektrickým, optickým a mechanickým vlastnostem. Jedná se zejména o nízkou tepelnou vodivost, vysokou proudovou hustotu, vysokou propustnost záření ve viditelné oblasti a schopnost přenášet volné nosiče náboje balistickým transportem.¹⁻³ Tyto unikátní vlastnosti dělají z grafenu slibný materiál pro širokou škálu aplikací v moderní elektronice (solární články, zobrazovací zařízení, atd.) a v elektrochemických zdrojích energie (palivové články, superkapacitory, baterie, atd.).⁴⁻⁷

Grafen je obvykle připravován buď tzv. "bottom-up" nebo "top-down" metodami. Metody "bottomup" jsou většinou založené na chemické depozici z plynné fáze a je jimi možné připravit vysoce kvalitní grafenové vrstvy s velkými rozměry. Takto připravený grafen je vhodný pro uplatnění v mikroelektronice a optoelektronice. Avšak pro ostatní aplikace je nutné zvládnout připravit grafen v daleko větším měřítku.⁸⁻¹⁰ Toho je možné dosáhnout metodami "top-down", z nichž nejběžnější je oxidace grafitu a jeho následná redukce.¹¹ V porovnání s chemickou nebo elektrochemickou redukcí poskytuje termická redukce oxidu grafitu produkt s největším stupněm exfoliace a největší plochou povrchu.

Termická redukce oxidu grafitu je obecně popsána jako proces rozkladu kyslíkatých funkčních skupin za vzniku CO₂, CO a H₂O. Avšak v několika publikacích je uvedeno, že proces termické redukce je komplexnější, než jak je všeobecně známo. V jedné ze studií je naznačeno, že během termické exfoliace oxidu grafitu dochází k odštěpování organických fragmentů.^{12,13} V jiné práci byly rozkladné plyny analyzovány pomocí plynové chromatografie spojené s hmotnostní spektroskopií (GC-MS). V rozkladných plynech bylo detekováno velké množství organických sloučenin (včetně karcinogenních sloučenin) jako je benzen a jiné polyaromatické uhlovodíky.¹⁴ I přesto, stále není znám přesný mechanizmus termické redukce oxidu grafitu.

V této práci byla použita analýza pomocí GC-MS pro kvantifikaci různých organických sloučenin vzniklých termickou redukcí oxidu grafitu v atmosféře N₂ nebo H₂, včetně deuteriem značeného oxidu grafitu. Výsledky analytických metod spolu s kvantově-mechanickými výpočty umožnili navrhnout mechanizmus rozkladu různých kyslíkatých funkčních skupin a celkově vyjasnily proces exfoliace.

Výsledky a diskuze

Čtyři různé typy oxidu grafitu (GO) byly připraveny podle Brodieho,¹⁵ Hummersovy,¹⁶ Hofmannovy¹⁷ a Staudenmaierovy¹⁸ metody. Výměnou vodíku za deuterium v D₂O byl připraven deuteriem značený analog oxid grafitu připravený podle Hofmannovy metody. Všechny vzorky byly následně exfoliovány v N₂ nebo H₂ atmosféře. Vzorky jsou v textu označeny podle použitého prekurzoru GO (BR, Brodie; HU, Hummers; HO, Hofmann; ST, Staudenmaier) a exfoliační atmosféry (N₂ nebo H₂); deuterovaný vzorek má příponu De. Všechny vzorky byly analyzovány skenovací elektronovou mikroskopií (SEM), energiově disperzní spektroskopií (SEM-EDS), spalovací elementární analýzou (ECA), vysokorozlišovací rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS) a Ramanovou spektroskopií. GC-MS byla použita k analýze exfoliačních produktů. Jaderné analytické metody konkrétně Rutherfordův zpětný rozptyl (RBS) a "elastic recoil detection analysis" (ERDA) byly použity k měření poměru D/H a koncentrace lehkých prvků. Pro potvrzení získaných výsledků byly vypočteny rozkladné energie různých kyslíkatých funkčních skupin.

Morfologie a elementární složení termicky redukovaných grafenů bylo zkoumáno pomocí SEM a SEM-EDS. Vrstevnatá struktura, charakteristická pro redukovaný grafen, byla pozorována u všech vzorků, ačkoliv vzorky připravené v H₂ atmosféře vykazovaly vyšší stupeň exfoliace než ty připravené v N₂ atmosféře (**Obr. 1**). Chemické složení připravených grafenů bylo studováno pomocí SEM-EDS a spalovací elementární analýzy. SEM-EDS analýza ukázala, že vedle C a O obsahují vzorky malá množství K, Mn, S a CI (0,1 hm.%). Z výsledků elementární spalovací analýzy byly vypočteny poměry C/O, které jsou spolu s poměry C/O získanými z XPS uvedeny v **Tabulce 1**. Exfoliace v H₂ atmosféře vedla k vyššímu stupni redukce než exfoliace v N₂ atmosféře a nejvyšší poměr C/O (nejvyšší stupeň redukce) vykazuje vzorek STGO-H₂. Kromě toho byla použita vysokorozlišovací XPS za účelem detailní analýzy C 1s píků a kvantitativního rozlišení jednotlivých vazebných stavů: C=C (284,4 eV); C-C/C-H (285,4 eV); C-O (286,3 eV); C=O (288.0 eV); O-C=O (289.0 eV) a π - π * interakce (290.5 eV). Kvantitativní zastoupení jednotlivých vazebných typů je zobrazeno v **Tabulce 2**.



Obr. 1. Morfologie všech termicky exfoliovaných/redukovaných grafenů.

Vzorek	C/O CHNS-O	C/O XPS
BRGO-N2	17.6	19.4
BRGO-H2	20.9	24.1
HUGO-N2	22.9	26.0
HUGO-H2	27.5	42.5
HOGO-N2	14.4	18.2
HOGO-H2	30.6	19.8
STGO-N2	20.4	34.7
STGO-H2	20.9	46.6
HUGO-N2-De	24.7	20.2
HOGO-N2-De	18.9	24.7

Tabulka 1. Poměry C/O (at.%) termicky exfoliovaných/redukovaných oxidů grafitu zjištěné různými metodami

Tabulka 2. V	ýsledk	y dekonvoluce	C 1s	termick	y exfoliovan	ých/redukovan	ých oxidů	grafitu	pomocí XPS.
--------------	--------	---------------	------	---------	--------------	---------------	-----------	---------	-------------

Vzorek	C=C	С-С /С-Н	C-0	C=0	0-C=0	π=π*
BRGO-N2	60.30	18.58	10.16	2.10	4.40	4.43
BRGO-H2	61.70	19.75	2.11	4.08	4.82	7.52
HUGO-N2	69.09	11.53	5.37	3.34	5.38	5.25
HUGO-H2	73.43	11.25	4.04	3.91	3.21	4.14
HOGO-N2	64.99	10.48	9.49	5.38	3.83	5.81
HOGO-H2	54.61	24.28	10.18	5.27	2.60	3.04
STGO-N2	62.12	21.10	3.22	3.87	2.53	7.13
STGO-H2	70.26	16.19	2.60	3.31	2.15	5.46
HUGO-N2-De	69.37	13.13	5.48	4.01	4.23	3.76
HOGO-N2-De	55.29	20.15	12.34	3.85	4.28	4.06

Ramanova spektroskopie byla použita k získání informací o struktuře připravených grafenů. Ve spektru byly identifikovány dva hlavní pásy, D v okolí 1350 cm⁻¹ a G v okolí 1580 cm⁻¹. Přítomnost pásu D naznačuje přítomnost defektů v grafenové vrstvě, což je především připisováno atomům uhlíku vázaným sp³ hybridizací. G pás je výsledkem sp² hybridizovaných atomů uhlíku v grafenové vrstvě. Z Ramanových spekter byl vypočten poměr intenzit píků D ku G (I_D/I_G), který udává míru defektnosti grafenové vrstvy. Vypočtené poměry I_D/I_G jsou shrnuty v **Tabulce 3**. Nejnižší poměr I_D/I_G byl nalezen pro vzorek vycházející z STGO díky nízkému obsahu kyslíkatých funkčních skupin. Vyšší poměry byly nalezeny pro vzorky pocházející z HOGO, HUGO a nakonec BRGO. Tyto výsledky jasně ukazují na významný vliv metody přípravy oxidu grafitu na strukturu a defektnost grafenové vrstvy. Trochu vyšší poměry I_D/I_G získané pro vzorky exfoliované v H₂ než v N₂ atmosféře jsou výsledkem leptání grafenu vodíkem za vysokých teplot.

Analýza produktů exfoliace byla provedena pomocí jejich sorpce na SPME vlákno a jejích následné analýzy pomocí GC-MS pro jednotlivé oxidy grafitu v různých atmosférách. Výsledky GC-MS analýzy plynů vzniklých exfoliací různých oxidů grafitu v N₂ atmosféře jsou ukázány na **Obr. 2A** a exfoliovaných v H₂ atmosféře na **Obr. 2B**. Struktura hlavních exfoliačních produktů je zobrazena na Obr. 2C. Pro hlubší pochopení dějů probíhajících během termické exfoliace oxidu grafitu byla provedena podrobná kvantifikace vzniklých organických produktů. Deuteriem značený HOGO (HOGO-De) byl použit k pochopení termického rozkladu "kyselých" funkčních skupin. Experimentální výsledky jsou podloženy teoretickými výpočty.

Vzorek	Poměr D/G	La (nm)
BRGO-N2	0.95	20.24
BRGO-H2	0.97	19.81
HUGO-N2	0.98	19.56
HUGO-H2	0.86	22.25
HOGO-N2	0.80	24.00
HOGO-H2	0.82	23.41
STGO-N2	0.74	25.93
STGO-H2	0.83	23.20
HUGO-N2-De	0.95	20.18
HOGO-N2-De	0.92	20.91

Tabulka 3. Poměry D/G a odpovídající velikosti krystalitů termicky exfoliovaných/redukovaných oxidů grafitu zjištěné pomocí Ramanovy spektroskopie.



Obr. 2. GC-MS spektrum sloučenin vznikajících během exfoliace/redukce oxdiu grafitu v N₂ atmosféře (A), v H₂ atmosféře (B) a hlavní vznikající produkty (C).

Hlavní rozdíl ve složení plynných rozkladných produktů může být viděn pro oxid grafitu připravený podle Brodieho metody. Brodieho oxidační procedura je založená na oxidaci grafitu chlorečnanem draselným v prostředí dýmavé kyseliny dusičné. V tomto případě nebyla pozorována žádná významná množství exfoliačních produktů obsahujících síru. Všechny další metody, které využívají navíc při oxidaci ještě kyselinu sírovou, vedly k produktům obsahujícím síru ve formě esterů kyseliny sírové, které se rozkládají za vzniku oxidu siřičitého. Toto zjištění nás vedlo k závěru, že kyselina sírová je v oxidu grafitu přítomna hlavně ve formě esteru, který je vázán jednou nebo oběma hydroxylovými skupinami k hydroxylové skupině na povrchu oxidu grafitu. Dále byly v exfoliačních produktech detekovány ještě další sloučeniny obsahující síru jako je thiofen, benzothiofen a dibenzothiofen. To naznačuje, že během exfoliace vznikly vysoce reaktivní uhlíkaté radikály, které reagovaly s oxidem siřičitým. Avšak CS₂ nevznikal během exfoliace v H₂ atmosféře a také množství SO₂ bylo významně zmenšeno. To nás vedlo k závěru, že v redukční H₂ atmosféře vzniká zejména H₂S.

Chlór přítomný v oxidu grafitu je uvolněn ve formě chlorbenzenu a dusík ve formě nitrilových skupin připojených na uhlovodíky jako je 2-propennitril a benzonitril. To je další důkaz, že radikálové reakce hrají důležitou roli během exfoliace oxidu grafitu. Deriváty dusíku mohou vzniknout reakcí s dusíkem z okolní atmosféry nebo se stopami kovalentně vázaného dusíku na oxidu grafitu. Druhý

mechanizmus je podpořen faktem, že dusíkaté deriváty byly nalezeny i v exfoliačních produktech vzniklých v H₂ atmosféře. Mechanizmus vzniku benzonitrilu je zobrazen na **Obr 3**. Fragmentace grafenové vrstvy může vést ke vzniku relativně stabilních struktury (1A), která dále reaguje s dusíkem za vzniku lineární struktury (1C). Reakce probíhá přes intermediát (1B). Eliminace dusíku z těchto struktur vede ke vzniku benzonitrilu.



Obr. 3. Navržený mechanizmus vzniku benzonitrilu.

Uhlík je reprezentován různými uhlovodíky, zejména aromáty. Během exfoliace GO vznikal převážně benzen, toluen a deriváty benzenu. Vznikaly také polyaromatické sloučeniny jako je naftalen a jeho deriváty, vyšší uhlovodíky jako fenanthren, anthracen, fluoren, acenaftylen a chrysen.

V dalším kroku byla provedena kvantifikace vznikajících organických molekul při exfoliaci HOGO a HUGO. Největší rozdíl byl mezi exfoliací v H_2 a N_2 atmosféře. V případě N_2 exfoliační atmosféry vznikalo 20 ppm (±1 ppm) benzenu, 10 ppm (±1 ppm) toluenu a 1 ppm (±0.2 ppm) naftalenu pro oba vstupní GO. V případě H_2 exfoliační atmosféry vznikalo 285 ppm (±10 ppm) benzenu, 11 ppm (±1 ppm) toluenu a 20 ppm (±1 ppm) naftalenu pro oba vstupní GO. Tento výsledek naznačuje, že vodíkové leptání je důležitý a dominantní proces během exfoliace GO v redukční atmosféře.

Pro pochopení mechanizmu exfoliace byl připraven deuteriem značený GO výměnou "kyselých" vodíků z karboxylových skupin za deuterium. Izotopově senzitivní nukleární metody (RBS, ERDA) byly použity pro určení poměru deuterium/vodík a to ve vstupním HOGO a v deuteriem značeném vzorku před a po exfoliaci v N₂ atmosféře. Navíc byla provedena analýza exfoliačních plynů pomocí GC-MS. Výsledky z RBS/ERDA a navíc ještě ze spalovací elementární analýzy jsou zobrazeny v **Tabulce 4**. Přítomnost deuteria v exfoliovaném produktu jasně ukazuje na hydrogenační mechanizmus termální exfoliace GO. Karboxylové skupiny jsou zřejmě rozloženy na CO₂ a vodíkový (deuteriový) radikál, který je přímo připojen k hraně grafenové roviny. Schematický diagram navrženého mechanizmu je zobrazen na **Obr. 4**.

elementární spalovací analýzou.						
Sample	C [at.%]	O [at.%]	H [at.%]	D [at.%]		
HOGO-N2-De (RBS/ERDA)	83.0	6.3	9.5	1.2		
HOGO-N2-De (ECA)	89.55	4.75	5.70	-		
HOGO-N2 (RBS/ERDA)	83.9	6.5	9.6	0.0		
HOGO-N2 (ECA)	88.62	6.14	5.22	-		
HOGO-De (RBS/ERDA)	64.45	21.48	13.73	0.34		
HOGO-De (ECA)	53.12	25.89	20.05	-		
HOGO (RBS/ERDA)	65.7	22.7	11.1	0.0		
HOGO (ECA)	46.65	31.27	22.08	-		

Tabulka 4. Složení HOGO před a po exfoliací v N2 atmosféře zjištěné pomocí RBS, ERDA a



Obr. 4. Schematické znázornění dekarboxylace aromatické sloučeniny vedoucí k hydrogenaci aromátu a vzniku CO₂.

Analýza vznikajících plynů pomocí GC-MS prokázala přítomnost benzenu, toluenu, naftalenu, fenanthrenu a anthracenu u všech vstupních GO. Dále byly také detekované deuterované aromatické uhlovodíky jako je benzen, toluen a naftalen. Překvapivě nebyly detekovány deuterované deriváty fenanthrenu nebo anthracenu. To jasně naznačuje, že trhání grafenové roviny za vzniku aromatických uhlovodíků začíná v místech kde původně byly umístěné karboxylové skupiny. Exfoliační proces začíná dekarboxylací se současnou hydrogenací a následným odtrháváním benzenu a malých aromatických molekul. Následuje další leptání grafenu za vzniku vyšších polyaromatických sloučenin jako je fenanthren.

Překvapivě vzniklo během exfoliace pouze malé množství organických molekul obsahujících kyslík. Většina kyslíkových funkčních skupin ve vstupním GO byla rozložena na CO₂ a CO. Přesto byl v rozkladných produktech detekován benzofuran, dibenzofuran a fenol. Tyto molekuly mohou pocházet z hydroxylových nebo epoxidových skupin GO nebo mohou vznikat reakcí uvolněné vody s radikály benzenu nebo etylbenzenu.

Závěr

V této práci bylo prokázáno, že termická redukce/exfoliace oxidu grafitu vede ke vzniku jednoduchých molekul (CO₂,CO,H₂O), ale také více komplexních organických sloučenin. Výsledky nasvědčují, že radikálový mechanizmus vzniku organických molekul hraje důležitou roli během exfoliace oxidu grafitu. Studium exfoliace/redukce deuteriem značeného oxidu grafitu a teoretické výpočty ukázaly, že současná hydrogenace hran grafenu a preferenční leptání grafenu vede ke vzniku benzenu a naftalenu. Exfoliace 1 kg oxidu grafitu vede k uvolnění 0,3 g těkavých organických látek. V případě použití vodíkové atmosféry je množství vznikajících těkavých organických látek ještě o jeden řád vyšší. Velkovýroba termicky redukovaného grafenu může vést ke vzniku velkého množství karcinogenních látek s negativními dopady na životní prostředí.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (projekt č. MŠMT 20/2016). Projekt byl podporován Grantovou agenturou České republiky (projekt GAČR č. 15-09001S). RBS a ERDA analýzy byly realizovány v rámci projektu CANAM (Center of Accelerators and Nuclear Analytical Methods) LM 2011019.

Reference

- ¹ Zhang, Y.; Tang, T.-T.; Girit, C.; Hao, Z.; Martin, M. C.; Zettl, A.; Crommie, M. F.; Shen, Y. R.; Wang, F. Direct Observation of a Widely Tunable Bandgap in Bilayer Graphene. *Nature*. **2009**, 459, 820–823.
- ² Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183–191.
- ³ Katsnelson, M.; Novoselov, K.; Geim, A. Chiral Tunnelling and the Klein Paradox in Graphene. *Nat. Phys.* **2006**, 2, 620–625.
- ⁴ Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.* **2008**, 8, 323–327.
- ⁵ Novoselov, K. S.; Fal, V.; Colombo, L.; Gellert, P.; Schwab, M.; Kim, K. A Roadmap for Graphene. *Nature* 2012, 490, 192–200.
- ⁶ Bonaccorso, F.; Sun, Z.; Hasan, T.; Ferrari, A. Graphene Photonics and Optoelectronics. *Nat. Photonics* 2010, 4, 611–622.
- ⁷ Yang, N.; Zhai, J.;Wang, D.; Chen, Y.; Jiang, L. Two-Dimensional Graphene Bridges Enhanced Photoinduced Charge Transport in Dye-Sensitized SolarCells. ACSNano 2010, 4, 887–894.

- ⁸ Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R. S.; Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Lett.* 2008, 8, 3498–3502.
- ⁹ Liu, C.; Yu, Z.; Neff, D.; Zhamu, A.; Jang, B. Z. Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density. *Nano Lett.* **2010**, 10, 4863–4868.
- ¹⁰ Qu, L.; Liu, Y.; Baek, J.-B.; Dai, L. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reductionin Fuel Cells. *ACS Nano* **2010**, 4, 1321–1326.
- ¹¹ Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. New Insights into the Structure and Reduction of Graphite Oxide. *Nat. Chem.* **2009**, 1, 403–408.
- ¹² Jankovsky, O.; Ku_cková, _S. H.; Pumera, M.; _Simek, P.; Sedmidubsk_y, D.; Sofer, Z. Carbon Fragments are Ripped off from Graphite Oxide Sheets during their Thermal Reduction. *New J. Chem.* **2014**, 38, 5700–5705.
- ¹³ Ambrosi, A.; Wong, G. K. S.; Webster, R. D.; Sofer, Z.; Pumera, M. Carcinogenic Organic Residual Compounds Readsorbed on Thermally Reduced Graphene Materials are Released at Low Temperature. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 14446–14450.
- ¹⁴ Sofer, Z.; Simek, P.; Pumera, M. Complex Organic Molecules are Released during Thermal Reduction of Graphite Oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 9257–9264.
 ¹⁵ Device Provide Provide Provide Action Provid
- ¹⁵ Brodie, B. C. Sur le Poids Atomique du Graphite. *Ann. Chim. Phys.* **1860**, 1860, 466–472.
- ¹⁶ Hummers, W.; Offeman, R. Preparation of Graphitic Oxide. J. Am. Chem. Soc. **1958**, 80, 1339–1339.
- ¹⁷ Hofmann, U.; Frenzel, A. Die Reduktion von Graphitoxyd mit Schwefelwasserstoff. *Kolloid-Z*. **1934**, 68, 149– 151.
- ¹⁸ Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. Ber. *Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 1481–1487.