Analiza površinskih funkcionalnih grupa termički redukovano grafen oksida metodom temperaturski programirane desorpcije

ŽELJKO V. MRAVIK, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča”,

Laboratorija za fiziku, Beograd

ZORAN M. JOVANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča”,

Laboratorija za fiziku, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 661.666:536.66

DOI: 10.5937/tehnika1802186M

U ovom radu ispitan je uticaj termičke redukcije na karakteristike grafen oksida sintetisanog modifikovanim Hamerovim postupkom, sa posebnim osvrtom na promene njegovih površinskih funkcionalnih grupa. Početni grafen oksid karakterisan je metodama rentgeno-strukturne analize, spektrofotometrije vidljivog i ultraljubičastog zračenja, skenirajuće i transmisione elektronske mikroskopije. Mikroskopija atomske sile upotrebljena je za merenje debljine slojeva grafen oksida pre i posle termičke redukcije. Promene površinskih funkcionalnih grupa termički redukovano grafen oksida proučene su metodom temperaturski programirane desorpcije (TPD) pri čemu je analiza uzoraka pokazala desorpciju površinskih funkcionalnih grupa čiji se opseg stabilnosti nalazi ispod temperature tretmana. Termičkom redukcijom na 300°C dolazi do dekompozicije epoksi, alkoksi i karboksilnih grupa kao i karbonilnih grupa sklonih ka transformaciji do α -supstituisanih aldehida i ketona. Takođe, termičkom redukcijom na 600 °C sa površine se desorbiraju i karboksilni anhidridi. TPD krive uzoraka snimanih nakon određenog vremenskog perioda po redukciji, pokazale su delimično vraćanje površinskih funkcionalnih grupa sa vremenom.

Ključne reči: grafen oksid, termička redukcija, temperaturski programirana desorpcija, funkcionalne grupe

1. UVOD

Ugljenični materijali primenjuju se u ćelijama za skladištenje i proizvodnju energije od samih početaka razvoja ovih uređaja [1]. Međutim, najzapaženiji razvoj ugljeničnih nanomaterijala počeo je izolovanjem grafena [2]. Istraživanja su pokazala da materijali na bazi grafena poseduju visok kapacitet skladištenja naelektrisanja usled dobre provodljivosti i velike specifične površine, zbog čega se primenjuju kao elektrohemijski kondenzatori [3]. Među dvodimenzionalnim ugljeničnim nanomaterijalima pogodnim za proizvodnju i skladištenje energije, posebno se izdvaja grafen oksid. Ovaj materijal je specifičan zbog lakog načina proizvodnje korišćenjem uobičajenih hemijskih reage-

nasa [4], kao i zbog visoke hidrofilnosti koja omogućava laku manipulaciju materijalom u stabilnim vodenim suspenzijama [5]. Grafen oksid predstavlja važan prekursor za dobijanje grafena postupkom redukcije pri čemu važnu ulogu igra termička redukcija [6]. Termičkom redukcijom grafen oksida se u većoj ili manjoj meri restaurira struktura grafena delimičnom ili potpunom eliminacijom površinskih kiseoničnih grupa. Pri tom se znatno menjaju karakteristike materijala: provodnost raste dok hidrofilnost opada.

Primena grafen oksida u uređajima za skladištenje energije umnogome zavisi od njegove površinske hemije, pri čemu različite funkcionalne grupe pokazuju pozitivan ili negativan uticaj na osobine materijala [7-9]. U literaturi se mogu naći primeri ispitivanja termičke redukcije grafen oksida [10, 11], međutim praćenje promena pojedinačnih funkcionalnih grupa pri termičkoj redukciji nije dovoljno izučeno. Jedna od značajnijih metoda za ispitivanje površinske hemije ugljeničnih materijala je temperaturski programirana desorpcija [12] koja se zasniva na praćenju desorpcije

Adresa autora: Željko Mravik, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča”, Laboratorija za fiziku, Beograd, Mike Petrovića Alasa 12-14

e-mail: zeljkomravik@gmail.com

Rad primljen: 15.03.2018.

Rad prihvaćen: 21.03.2018.

gasova pri zagrevanju uzoraka u vakuumu, što se može povezati sa sadržajem i tipom funkcionalnih grupa.

Cilj ovog rada bila je analiza promene površinskih kiseoničnih grupa nastalih termičkom redukcijom grafen oksida u struji inertnog gasa. U tu svrhu grafen oksid je termički redukovao na 300 i 600 °C u struji argona. Zatim je TPD metodom praćena promena u desorpciji CO i CO₂, kao glavnih produkata dekompozicije površinskih kiseoničnih funkcionalnih grupa.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Sinteza grafen oksida. Grafen oksid sintetisan je modifikovanim Hamerovim postupkom [13]. Na početku je 150 ml koncentrovane sumporne kiseline ohlađeno na ledu tokom 30 minuta. Potom je dodato 2 g prirodnog grafita (TIMREX PP44, Imerys Graphite & Carbon Switzerland Ltd.) i nakon 5 minuta mešanja polako je dodato 1.5 g natrijum nitrata. Smeša je ponovo mešana 5 minuta nakon čega je dodato 9 g kalijum permanganata tokom vremenskog perioda od 1 sata. Dobijena smeša je mešana na ledu 2 sata nakon čega je mešanje nastavljeno 5 dana na sobnoj temperaturi. Posle 5 dana smeši je dodato 280 ml 5% rastvora sumporne kiseline tokom vremenskog perioda od 1 sata nakon čega je temperatura podignuta na 98 °C i održavana uz mešanje 2 sata.

U sledećem koraku, smeša je ohlađena na 60 °C nakon čega je dodato 6 ml 30% rastvora vodonik peroksida pa je dobijena smeša mešana 2 sata na sobnoj temperaturi. Dobijena suspenzija grafen oksida je isprana nekoliko puta uz pomoć centrifuge i ultrazvučnog kupatila korišćenjem rastvora sa 3% sumporne kiseline i 0.5% vodonik peroksida, 3% rastvora hlorovodonične kiseline i korišćenjem destilovane vode. Talog dobijen posle poslednjeg centrifugiranja je dispergovan u destilovanoj vodi posle čega je suspenzija prenetu u crevo za dijalizu radi otklanjanja zaostalih jona i nusprodukata reakcije.

Termička redukcija. Kao početni materijal za termičku redukciju korišćen je grafen oksid dobijen sušenjem suspenzije u sušnici na 35 °C preko noći. Materijal je potom sprasjen i prosejan na situ sa promerom rupa od 150 µm. Tako dobijeni prah grafen oksida je termički redukovao na 300 i 600 °C tokom jednog sata. Brzina zagrevanja do krajnjih temperatura je bila 10 °C/min dok je protok argona bio 30 ml/min.

Karakterizacija. Morfologija početnog uzorka grafen oksida ispitana je metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) (FEG SEM 7600F, JEOL) nanošenjem uzorka na provodnu karbonsku traku. Provodnost početnog uzorka omogućavala je izvođenje analize bez potrebe deponovanja dodatnih provodnih komponenti. Početni grafen oksid karakterisan je i transmisijom elektronskom mikroskopijom

(TEM) (JEM-2100, JEOL). Postupak je obuhvatao dispergovanje uzorka u etanolu i tretiranje na ultrazvučnom kupatilu tokom 10 minuta. Nekoliko kapi suspenzije je naneto na bakarnu mrežu prevučenu ugljenikom i osušeno na vazduhu nakon čega je usledila analiza elektronima energije 200 keV. Suspenzija grafen oksida koncentracije 0.125 mg/ml ispitivana je i metodom spektrofotometrije ultraljubičastog i vidljivog zračenja (UV-VIS) (UV-2600/2700, Shimadzu) u opsegu od 190 nm do 600 nm. Rentgeno-strukturna analiza (XRD) početnog uzorka grafen oksida sprovedena je na sobnoj temperaturi u $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ opsegu sa korakom od 0.02° i vremenom aktivizacije od 5 sekundi. Za analizu je korišćen difraktometar (AXS D4 Endeavor, Bruker) sa CuK α izvorom ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Za analizu deljine slojeva grafen oksida iskorišćeni su visinski profili dobijeni mikroskopijom atomskih sila (AFM) (Veeco Dimension 3100), dok je za obradu AFM slika upotrebljen WSxM programski paket [14]. Sastav površinskih kiseoničnih grupa određen je TPD metodom. Uzorci su zagrevani u vakuumu (početni pritisak 1×10^{-7} mbar) pri konstantnoj brzini zagrevanja od 10 °C/min, od sobne temperature do 870 °C. Desorbovani gasovi su analizirani kvadrupolnim masenim spektrometrom (XT300, EXTORR).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Analiza početnog grafen oksida. Na slici 1a prikazan je XRD difraktogram početnog grafen oksida. Na difraktogramu se može primetiti jedan maksimum na 2θ vrednosti oko 12.5° . Položaj difrakcionog maksimuma razlikuje se od onog kod grafita koji se nalazi na 2θ vrednostima oko 26° [15].

Slika 1 - XRD difraktogram početnog grafen oksida (a), UV-VIS spektar suspenzije početnog grafen oksida (b)

Odsustvo difrakcionog maksimuma na 26° i pomeranje ka nižim 2θ vrednostima (12°) koje je utvrđeno kod uzorka, ukazuje na uspešnu oksidaciju i posledično povećanje rastojanja između slojeva usled uvođenja molekula vode i kiseoničnih grupa, što je u skladu sa literaturom [16, 17]. Slika 1b pokazuje UV-

VIS spektar suspenzije grafen oksida. Spektar pokazuje apsorpcioni pik na oko 230 nm što odgovara π - π^* prelazima C-C veza u jednoslojnom grafen oksidu [18] dok odsustvo apsorpcionog pika na 260 nm, koji potiče od grafena [18], ukazuje na dominantno prisustvo grafen oksida u suspenziji.

Slika 2 - SEM (a) i TEM (b) mikrografija početnog grafen oksida

Slika 2 prikazuje SEM i TEM mikrografije uzorka početnog grafen oksida. Na slici se može primetiti naboran i neravan uzorak, što je karakteristika slojevite strukture grafen oksida [19]. Takođe, slika pokazuje transparentnost uzorka, što govori o uslovno maloj debljini slojeva.

Detaljnija informacija o debljini slojeva dobijena je mikroskopijom atomskih sila (AFM) (slika 4a). Analiza početnog grafen oksida pokazuje slojeve širine do 2 μm i debljine od 1.4 nm, što je u skladu sa prethodnim istraživanjima drugih autora [20].

Slika 3 - TPD krive desorpcije CO (a,c,e) i CO₂ (b,d,f) sa početnog grafen oksida (a,b) i grafen oksida termički redukovano na 300 °C (c,d) i 600 °C (e,f)

Analiza površinskih funkcionalnih grupa. Na slici 3 prikazane su TPD krive evolucije CO i CO₂ sa ispitivanih uzoraka, dok su u tabelama 1 i 2 prikazani parametri pikova dobijenih dekonvolucijom TPD krivih. Na osnovu dekonvolucije TPD krivih početnog

grafen oksida (Slika 3a,b) moguće je, na osnovu literature, povezati pojedinačne pikove sa različitim površinskim kiseoničnim funkcionalnim grupama. Pripisane funkcionalne grupe prikazane su u tabelama 1 i 2, a u skladu sa referencama.

Tabela 1. Parametri pikova dobijenih dekonvolucijom TPD krivih desorpcije CO gasa sa početnog grafen oksida i grafen oksida termički redukovano na 300 i 600 °C

Tt	Epoksi i alkoksi [21, 22]		Transformacija karbonilnih grupa do α -supstituisanih aldehida i ketona [23, 24]		Karboksilni anhidridi /manje stabilni [12, 25]		Karboksilni anhidridi / stabilniji [12, 25]		Fenolne [12, 23]		Karbonilne/Hinonske [26, 27]	
	T _m	ω	T _m	ω	T _m	ω	T _m	ω	T _m	ω	T _m	ω
35	195	36	276	140	393	174	526	166	692	169	801	90
300	/	/	/	/	414	116	538	184	719	166	804	92
600	/	/	/	/	/	/	/	/	727	133	801	80

Tt – temperatura termičke redukcije, °C
T_m – pozicija maksimuma pika, °C
 ω – širina pika na polovini maksimuma, °C

Tabela 2. Parametri pikova dobijenih dekonvolucijom TPD krivih desorpcije CO₂ gasa sa početnog grafen oksida i grafen oksida termički redukovano na 300 i 600 °C

Tt	Epoksi i alkoksi [21, 22]		Karboksilne [12, 28]		Karboksilni anhidridi /manje stabilni [12, 25]		Karboksilni anhidridi / stabilniji [12, 25]		Laktanske [12]	
	T _m	ω	T _m	ω	T _m	ω	T _m	ω	T _m	ω
35	192	28	290	138	408	153	538	150	692	188
300	/	/	/	/	415	103	530	165	683	88
600	/	/	/	/	/	/	534	95	637	114

Tt – temperatura termičke redukcije, °C
T_m – pozicija maksimuma pika, °C
 ω – širina pika na polovini maksimuma, °C

Slika 4 - Levo: AFM slike početnog (a) i termički redukovano (b) grafen oksida, desno: visinski profili dobijeni AFM metodom

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 3 i u tabelama 1 i 2 može se potvrditi uticaj termičke redukcije na dekompoziciju površinskih funkcionalnih grupa, kao i da je CO desorpcija značajno veća od desorpcije CO₂ gasa, time što su grupe koje se termički

razlažu uz stvaranje CO zastupljenije na površini grafen oksida. Epoksi grupe, karboksilne grupe i karbonilne grupe sklone ka transformaciji do α -supstituisanih aldehida i ketona nisu primećene kod uzorka termički redukovano na 300 °C. Dominantne grupe

na uzorku termički redukovanom na 600 °C su visokotemperaturni stabilne – fenolne grupe i karbonilne/hinonske grupe.

Poznato je da je struktura grafen oksida, sa aspekta grupa, metastabilna [29] pri čemu je moguće delimično vraćanje funkcionalnih grupa nakon desorpcije. Usled toga je uzorak grafen oksida koji je termički redukovao na 600 °C izložen vazduhu, te ponovo analiziran dan nakon termičke redukcije. Na slici 5 prikazane su dobijene krive desorpcije CO gasa na kojima se može primetiti porast desorpcije na temperaturama od oko 380 i 530 °C, što se može pripisati karboksilnim anhidridima (manje i više stabilne forme). Ovi rezultati ukazuju da termička redukcija na višim temperaturama verovatno ostavlja strukturu grafen oksida nezasićenom usled čega, u reakciji sa kiseonikom i vodom iz vazduha, dolazi do delimične reoksidacije uzorka termički redukovano na 600 °C.

Slika 5 - TPD krive desorpcije CO gasa uzorka grafen oksida termički redukovano na 600°C merene odmah posle i dan posle termičke redukcije

Slika 4b prikazuje AFM analizu termički redukovano grafen oksida. Primećuje se da su slojevi termički redukovano grafen oksida na smanjenom rastojanju od substrata (0.8 nm) što se može pripisati desorpciji vode i površinskih kiseoničnih grupa [30].

4. ZAKLJUČAK

Termička redukcija ima značajan uticaj na površinsku hemiju grafen oksida. Ovim istraživanjima je pokazano da se odabirom temperature redukcije mogu selektivno uklanjati površinske funkcionalne grupe i time podešavati karakteristike materijala. Istovremeno, efekti termičke redukcije, posebno na višim temperaturama, su ograničenog trajanja jer je utvrđeno da dolazi do delimičnog vraćanja površinskih funkcionalnih grupa nakon izlaganja uzorka vazduhu.

5. ZAHVALNICA

Ova istraživanja su urađena u okviru projekta III45006 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, kao i u okviru bilateralnog

projekta Srbija-Slovenija 451-03-39/2016-09/50 (2016-2017 god.). Autori se zahvaljuju dr Sonji Jovanović, INN Vinča, Univerzitet u Beogradu, kao i dr Mariji Vukomanović, IJS, Ljubljana, Slovenija za pomoć pri karakterizaciji uzoraka.

6. NAZNAKA

Rad je prezentovan na 16th Young Researchers' Conference, Materials Science and Engineering, Belgrade, December 6-8, 2017.

LITERATURA

- [1] S. L. Candelaria, Y. Shao, W. Zhou, X. Li, J. Xiao, J.-G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J. Li, G. Cao, Nano-structured carbon for energy storage and conversion, *Nano Energy*, Vol. 1, No. 2, pp. 195-220, 2012.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, Vol. 306, No. 5696, pp. 666, 2004.
- [3] A. Yu, V. Chabot, J. Zhang, *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications*, Taylor & Francis, 2013.
- [4] W. S. Hummers, R. E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 80, No. 6, pp. 1339-1339, 1958.
- [5] S. Ray, Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide, in: *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials*, Ch. 2, William Andrew Publishing, Oxford, 2015.
- [6] S. Pei, H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon*, Vol. 50, No. 9, pp. 3210-3228, 2012.
- [7] Y. J. Oh, J. J. Yoo, Y. I. Kim, J. K. Yoon, H. N. Yoon, J.-H. Kim, S. B. Park, Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor, *Electrochimica Acta*, Vol. 116, pp. 118-128, 2014.
- [8] Z. Xie, Z. Yu, W. Fan, G. Peng, M. Qu, Effects of functional groups of graphene oxide on the electrochemical performance of lithium-ion batteries, *RSC Advances*, Vol. 5, No. 109, pp. 90041-90048, 2015.
- [9] Z. Lin, Y. Liu, Y. Yao, O. J. Hildreth, Z. Li, K. Moon, C.-p. Wong, Superior Capacitance of Functionalized Graphene, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, No. 14, pp. 7120-7125, 2011.

- [10] H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 17, pp. 8535-8539, 2006.
- [11] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Nano Letters*, Vol. 8, No. 1, pp. 323-327, 2008.
- [12] J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan, Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR, *Carbon*, Vol. 45, No. 4, pp. 785-796, 2007.
- [13] L. Zhang, J. Liang, Y. Huang, Y. Ma, Y. Wang, Y. Chen, Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation, *Carbon*, Vol. 47, No. 14, pp. 3365-3368, 2009.
- [14] I. Horcas, R. Fernández, J. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. Baro, WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Review of scientific instruments*, Vol. 78, No. 1, pp. 013705, 2007.
- [15] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides, *Chemistry of Materials*, Vol. 18, No. 11, pp. 2740-2749, 2006.
- [16] A. Dimiev, J. Tour, Mechanism of Graphene Oxide Formation, *ACS nano*, Vol. 8, No. 3, pp. 3060-3068, 2014..

SUMMARY

ANALYSIS OF SURFACE OXYGEN GROUPS OF THERMALLY REDUCED GRAPHENE OXIDE VIA TEMPERATURE PROGRAMMED DESORPTION METHOD

In this paper the influence of thermal reduction on oxygen functional groups of graphene oxide, synthesized by modified Hummer's method, has been investigated. The graphene oxide was characterized by X-ray diffraction analysis, ultraviolet-visible spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy. Atomic force microscopy was used for thickness analysis of graphene oxide layers before and after of thermal reduction. Changes in surface functional groups of thermally reduced graphene oxide were monitored by temperature programmed desorption method (TPD). TPD analysis of the samples showed removal of surface groups whose stability range is below temperature of the thermal reduction. It was shown that thermal reduction at 300 °C induces desorption of epoxy, alkoxy and carboxyl groups as well as carbonyl groups prone to transformation to α -substituted ketones and aldehydes. Similarly, thermal reduction at 600 °C is capable of desorbing carboxylic anhydrides. TPD analysis of samples recorded certain period of time after thermal reduction showed partial restoring of surface oxygen groups with time.

Key words: graphene oxide, thermal reduction, temperature programmed desorption, oxygen functional groups