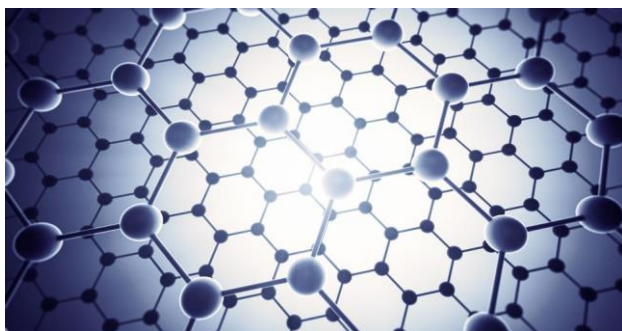


Исследование графена

Темы: графен, оксид графена, аккумуляторы, энергетика, нанотехнологии

Графен и материалы на его основе произвели революцию во многих областях материаловедения и технологий. Их огромный технологический успех связан с уникальными структурными и химическими свойствами. Ниже приведены исследования структуры графена и его основных свойств: площади поверхности, размера пор и плотности.



1 Введение

Графен, возможно, имеет самое большое отношение площади поверхности к объему среди новых 2D кристаллических слоистых материалов. Его структура представлена в виде слоя атомов углерода с гексагональной решеткой (рис. 1), все атомы в графеновом листе открыты. Это дает графену множество уникальных физических, химических и электронных свойств поверхности, которые продолжают открывать возможности для новых применений в нанотехнологиях и энергетике.

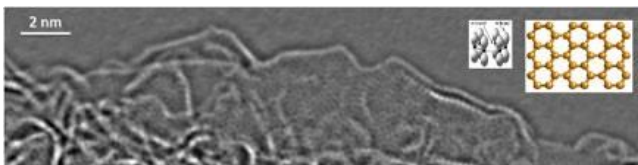


Рис. 1: HRTEM-изображение материала на основе графена [1]

2 Площадь поверхности

Площадь поверхности имеет значение при любом применении графена и материалов на его основе (например, оксида графена, композитов на основе оксидов графена и металлов, наноструктурированных фотокатализаторов и др.) В основном поверхность таких материалов сильно взаимодействует с газами, жидкостями, твердыми веществами, электронами, ионами, фотонами и фононами. Поэтому оценка площади поверхности графеновых материалов является критичным шагом в понимании и оптимизации их характеристик.

Рекомендуемым методом оценки площади поверхности материалов является метод БЭТ. Этот метод рассчитывает площадь поверхности по БЭТ графена по изотермам сорбции азота или аргона, собранным при 77 К или 87 К соответственно на специальном оборудовании [2].

Криогенные условия способствуют образованию эквивалентного монослоя молекул адсорбированного газа на поверхности графена. Метод БЭТ способен количественно определять поверхности, недоступные другими способами, и поэтому IUPAC рекомендует его для оценки площади поверхности [2].

Листы графена, если они полностью открыты и достаточно большие, имеют теоретическую площадь поверхности до 2629 м²/г. Имеются данные о площади поверхности такой величины, например, после активации расслоившегося оксида графена [1]. Однако графеновые листы имеют тенденцию складываться один поверх другого из-за слабых, но обширных ван-дер-ваальсовых взаимодействий между их поверхностями. Укладка графеновых слоев уменьшает доступную площадь поверхности пропорционально степени их укладки.

3 Размер пор

Поры в графене или материалах на его основе, могут включать в себя отверстия в листах, размеры которых могут определяться селективным удалением кольца и пассивацией азотом. В состав пор также входят промежутки между листами, причем общие размеры пор и распределение по размерам определяются степенью укладки, сминания или структурными добавками. Один из примеров распределения пор по размерам на материале из оксида графена показан на рисунке 2. В этом конкретном случае химическая активация отслаивающегося материала из оксида графена привела к получению производного графена с чрезвычайно высокой площадью поверхности по БЭТ и широким распределением микро- и мезопор [1]

Отметим, что ультрамикропоры размером менее $\sim 0,7$ нм были исследованы при адсорбции CO_2 при 273 К, и полное распределение микро-мезопор по размерам было возможно для данного образца только путем объединения распределений пор по размерам при адсорбции CO_2 (273 К) и N_2 (77 К), поскольку этот материал содержит поры меньшего размера чем, возможно исследовать только с помощью N_2 .

Распределения пор по размерам рассчитывали с использованием методов теории функционала плотности (DFT), таких как NLDFT и QSDFT (учитывает неоднородность поверхности большинства образцов на основе углерода). Это наиболее точные и рекомендуемые методы расчета распределения пор по размерам [2]. Эти характеристики размеров пор, как было продемонстрировано, коррелируют с характеристиками материалов на основе графена, проявленными в большом количестве применений. Например, было показано, что иерархические структуры микро-мезопор позволяют сохранять высокую площадь поверхности и реакционную способность в более мелких микропорах. В их более крупных мезопорах более быстрая диффузия и перенос частиц через материал позволяют более эффективно достигать реакционных центров. Метод сорбции газа идеально подходит для оценки отдельных или комбинированных микро-мезопористых материалов на основе графена и его производных.

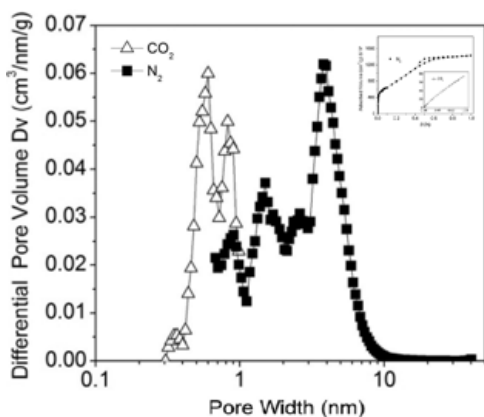


Рис. 2: Распределение по размеру пор NLDFT CO_2 (273 К) и N_2 (77 К) для образца активированного графена.

4 Плотность

Газовая пикнометрия обеспечивает быстрый, чистый и неразрушающий способ оценки плотности углеродных материалов в большинстве случаев. Точность и достоверность современных газовых пикнометров достаточна для оценки различий в химических и физических характеристиках материалов на основе графена.

Плотность графеновых листов может увеличиваться с увеличением степени укладки и упорядоченности структуры.

Идеально уложенные и выровненные графеновые листы имеют плотность, близкую к плотности кристаллического графита ($2,267 \text{ г/см}^3$).

Тем не менее, гетероатомы, несовершенства упаковки и дефекты снижают плотность в зависимости от природы и содержания гетероатома и характеристик пор. В некоторых случаях поры, образующиеся во время укладки или агломерации, могут оставаться закрытыми для внешних газов. Закрытая пористость, в частности приводит к значительному снижению измеряемых плотностей, но может устраняться, например, воздействием на объемные частицы графена процессов измельчения с высокой энергией.

Соответственно, сообщаемая плотность материалов, связанных с графеном (в форме порошков или пленок), в диапазоне от $\sim 1,6$ до $2,1 \text{ г/см}^3$ не является редкостью.

5 Реакционность

Хотя поверхности идеальных 2D-кристаллов графена являются однородными, реальные графеновые материалы часто энергетически, химически и физически неоднородны. Участки поверхности, которые могут быть более реактивными по отношению к адсорбции, ионному или электронному обмену и механической деформации, включают края листа графена, дефекты Стоуна-Уэльса, гетероатомы, функциональные группы, примеси и металлические каталитические центры. Хемосорбция и температурно программируемые методы (ТРХ) можно использовать для оценки количества и качества наиболее реакционноспособных участков на графенах и материалах на его основе с помощью автоматизированных методов, которые легко доступны с использованием передовых инструментов хемосорбции.

6 Заключение

Графен и материалы на его основе в настоящее время находятся в центре исследований материалов и технологий. Точная оценка их структурных характеристик является важным шагом на пути к оптимизации их работы. Специфические свойства, которые влияют практически на каждое применение графеновых материалов, включают в себя удельную поверхность, распределение пор по размерам, плотность и реакционную способность. Площадь поверхности графена может меняться на порядки в зависимости от степени их укладки, изломов, наличия нанотрубок, а также от гетероатомов и содержания дефектов. Отверстия и микро-мезопоры могут присутствовать внутри и между слоями графеновых материалов. Плотности объемных графенов, измеренные с помощью газовой пикнометрии, имеют более низкие значения, чем плотность кристаллов, частично из-за наличия некоторых закрытых или недоступных пор в этих материалах. Реакционная способность графена связана с природой и концентрацией активных центров, которые можно определить количественно с использованием методов хемосорбции и температурно программируемых исследований. Методы, описанные выше, с использованием инструментов Anton Paar, представляют

собой полезные и точные технологии, позволяющие пользователям расширить границы исследований графеновых материалов.

7 Ссылки

1. Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, K.J. Ganesh, W. Cai, P.J. Ferreira, A. Pirkle, R.M. Wallace, K.A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E.A. Stach and R.S. Ruoff, Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene, Science 332 (2011) 1537.
2. M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K.S.W. Sing, Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution, IUPAC Report, Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051.

ООО "АВРОРА"

Официальный представитель **Anton Paar** в России

Тел.: +7(495)258-83-05/06/07

E-mail: paar@avroora-lab.com

www.paar.ru