

УДК 546.9+541

ИЗУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩИХ СОБОЙ НАНОЧАСТИЦЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА

Ибраев М.К., Жакина А.Х., Алпысбаева А.Е., Рыскелдина С.С.

КарГТУ – Карагандинский государственный технический университет e-mail 23.07.10@bk.ru

Аннотация: Наночастицы металлов являются объектами большого интереса в современной нанохимии и материаловедении из-за того, что они могут найти применение в таких областях, как нанофотоника, наноэлектроника, нанооптика, нанокатализ, а также нанобиотехнологии. Создание композиционных материалов на основе наночастиц перспективно в силу того, что уникальные свойства наночастиц, помещенных в различные матрицы сохраняются и даже усиливаются при этом. В последнее время перспективным направлением получения композиционных наноматериалов является создание композитов на основе графена и родственных ему структур. Цель этой обзорной статьи состоит в том, чтобы представить всеобъемлющее понимание относительно плюсов и минусов нанокompозитов, связанных с графеном, и найти пути для улучшения характеристик нанокompозитов с новыми конструкциями. Наноматериалы, включая графен, используются в промышленном производстве, в создании суперконденсаторов, биосенсоров, солнечных элементов и исследования коррозии. Рассмотрим данные явления на примере наночастиц благородных металлов (Au, Pd, Rh и других), как в дисперсиях в жидкостях, так и в различных матрицах, такие металлы являются одним из наиболее изучаемых классов нанообъектов, благодаря их оптическим и каталитическим свойствам. Представлены методы получения нанокompозитов, представляющих собой наночастицы благородных металлов на поверхности графена путем восстановления в сверхкритическом изопропанол оксида графена, содержащего на поверхности наночастицы благородных металлов. Так же изучены химические свойства благородных металлов (Au, Pd, Rh), методы их получения и модификация графена наночастицами. Рассмотрены области применения таких композитных материалов.

Ключевые слова: Наночастицы, графен, благородные металлы, композиты, нанокompозиты, оксид графена, восстановленный оксид графена.

STUDY OF NANOCOMPOSITES REPRESENTING NANOPARTICLES OF NOBLE METALS ON GRAPHENE SURFACE

Ibraev M.K., Zhakina A.H., Alpybayeva A.E., Ryskel'dina S.S.

KSTU - Karaganda State Technical University e-mail 23.07.10@bk.ru

Annotation: Metal nanoparticles are objects of great interest in modern nanochemistry and materials science due to the fact that they can find applications in fields such as nanophotonics, nanoelectronics, nanoptics, nanocatalysis, and nanobiotechnologies. The creation of composite materials based on nanoparticles is promising because the unique properties of nanoparticles placed in different matrices are preserved and even enhanced. Recently, a promising direction for the production of composite nanomaterials has been the creation of composites based on graphene and related structures. The purpose of this review article is to provide a comprehensive understanding of the pros and cons of graphene-related nanocomposites and to find ways to improve the performance of nanocomposites with new designs. Nanomaterials, including graphene, are used in industrial manufacturing, supercapacitors, biosensors, solar cells, and corrosion research. Consider these phenomena on the example of nanoparticles of noble metals (Au, Pd, Rh and others), both in dispersions in liquids and in different matrices, such metals are one of the most studied classes of nanobjects, due to their optical and catalytic properties. We will study methods of producing nanocomposites, which are nanoparticles of noble metals on the surface of graphene by reducing in supercritical isopropanol the oxide of graphene containing nanoparticles of noble metals on the surface. Chemical properties of noble metals (Au, Pd, Rh), methods of their production and modification of graphene with nanoparticles have also been studied. Areas of application of such composite materials are considered.

Keywords: Nanoparticles, graphene, noble metals, composites, nanocomposites, graphene oxide, reduced graphene oxide.

Введение

С начала 2010 года, года открытия уникального материала графена и по сей день всё больше исследований и разработок направлены на изучение частиц металла на основе графена. За последние несколько лет в исследованиях и разработках графен/благородных металлических наноструктур привлек значительное внимание ученых, стремящихся реализовать исключительные свойства в композиционной форме. Для изготовления композиционных материалов металл/графен были разработаны различные способы, такие как сольватотермические, гидротермические, физические и электрохимические. Было обнаружено, что металлы на основе графена имеют гораздо более широкое применение, чем графен или легированный гетероатомом графен. Наночастицы металлов непосредственно закрепляются на поверхности графена. Взаимодействия графена с благородными металлами, в значительной степени обладают повышенными оптическими, химическими, механическими, термическими и электрическими свойствами. Было установлено, что гибридные материалы на основе благородных металлов (Pt, Au, Pd и т.д.), содержащие графен, являются высокочувствительными и селективными для газоснабжения, в частности для водородного зондирования; каталитический; аккумулялирование энергии; фотокаталитический; и применения оптоэлектроники и в качестве датчиков и биосенсоров.

Нанокompозиты — это материалы, сформированные путем введения наночастиц различного типа в твердую матрицу. В качестве материала матрицы могут выступать самые разнообразные по природе и происхождению материалы: каркасные алюмосиликаты, полимеры и полимерные волокна и микрогранулы, углеродные материалы и т.п. Создание новых композиционных материалов на основе наночастиц перспективно в силу того, что уникальные свойства наночастиц, помещенных в различные матрицы сохраняются и даже усиливаются при этом. [1].

Графен, являющийся уникальным двумерным материалом, толщиной всего в один углеродный атом, обладает широким спектром свойств, необычных для соединений подобного типа. Присутствие графена в композитах улучшает механические/электрические свойства биоматериалов и увеличивает клеточное крепление и рост на поверхности биоматериалов. Помимо этого, основным преимуществом этих нанокompозитов является то, что положительные изменения происходят даже при небольшом количестве графенового наполнителя и в присутствии множества полимерных матриц. Этот обзор призван подчеркнуть важность графена и его нанокompозитов с полимером, металлом, оксидом металла, углеродным волокном и их применением.

Материалы и методы

Для наночастиц благородных металлов преимущественно используют «химические» методы получения. При проведении синтезов довольно часто используются физические воздействия на среду, такие как повышенная температура, ИК-, УФ-, микроволновое излучение, ультразвук и др. Основным методом синтеза наночастиц благородных металлов — восстановление солей соответствующих ионов. На формирование наночастиц оказывают влияние следующие факторы: исходные соединения благородного металла, природа восстановителя, а также среда и условия проведения процесса [2].

В качестве восстановителей для получения наночастиц благородных металлов используют водород, тетрагидроборат натрия NaBH_4 , гидразин, спирты - этанол и этиленгликоль, глюкозу, формальдегид, аскорбиновую кислоту. Использование восстановителей различной силы позволяет получать наночастицы контролируемых форм и размеров. Например: наночастицы золота можно иммобилизовать на поверхность диоксида кремния (SiO_2) путем введения их в слой из октадецилсилоксана, а также в слой (SiO_2), полученный в результате осаждения и окисления слоев октадецилсилоксана на кремниевую подложку. Слои алкилсилоксана и оксида кремния образуются избирательно вокруг наночастиц золота ($5,4 \pm 1,4$ нм), таким образом формируется система «подложка-наночастица-слой силоксана/ SiO_2 ».

Синтез наночастиц Pd (1-3,6 нм) в мезопористом SiO_2 . Высокая концентрация силанольных групп на непрокаленной пористой поверхности обуславливает высокую ионообменную емкость. Pd осаждался за счет ионного обмена поверхностных силанольных групп с $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]$ с последующим 4-х часовым прокаливанием на воздухе (550°C), за которым последовало восстановление водородом.

Синтез наночастиц родия (4,1 нм), находящихся в центре сфер SiO_2 (15 нм). Покрытые диоксидом кремния наночастицы были получены щелочным гидролизом тетраэтилортосиликата в растворе прекурсора Rh комплекса, с последующим восстановлением при температуре 450°C [3].

Наряду с использованием различных твердых и жидких матриц для нанесения наночастиц, несколько групп использовали биологические объекты для создания нанокомпозитов. Такими биологическими макромолекулами являются олигонуклеотиды, нуклеиновые кислоты, пептиды, белки и вирусы. Однако морфологию (форму и размер частиц) таких нанокомпозитов очень тяжело контролировать, что сдерживает их применение в различных устройствах.

Особенность графена его обобщенной структуры sp²-гибридизованных атомов углерода приводит к изменению электронных характеристик: аномальный квантовый эффект Холла

(КЭХ), проводимость, сравнимая с проводимостью металлов[4]. Графен представляет собой материал, исследуемый во многих областях науки. Одним из наиболее популярных, экономичных и практичных методов получения графена является химическое восстановление промежуточного продукта — оксида графита, диспергированного в ультразвуковом поле до оксида графена. [5].

Оксид графита — это вещество нестехиометрического состава, образующееся при действии на графит сильных окислителей. Впервые способ получения оксида графита был описан в XIX веке так называемый метод Броуди. Далее описанный метод был усовершенствован Штуденмайером, а затем Хаммерс и Оффеманн предложили несколько отличный метод окисления природного графита: в качестве окислителей выступали серная кислота и перманганат калия. Оксид графита, полученный описанными методами, состоит из гидрофильных слоев оксида графена. На первой стадии происходит последовательное двухстадийное окисление графита до оксида графита, затем полученный продукт обрабатывают ультразвуком до образования оксида графена. Последняя стадия сопровождается либо химическим, либо термическим восстановлением оксида графена до графена.

Модификация графена наночастицами. Помимо функционализации поверхности графена различными органическими и неорганическими молекулами и полимерами, возможно также модифицировать его поверхность при помощи наночастиц различных типов. Такие материалы относятся к композиционным материалам, объединяющим уникальные свойства графена со свойствами наночастиц. Обзор посвящен нанесению наночастиц различных типов (полупроводниковых, благородных металлов) на поверхность графена, а также потенциальным применениям полученных нанокомпозитов.

К дисперсии оксида графена в этаноле добавляют прекурсор — палладиевую соль, полученную систему перемешивают при 78°C на водяной бане в течение 6 часов для поглощения ионов палладия оксидом графена. После высушивания (60°C, 12 часов, вакуум) полученный промежуточный продукт помещают в кварцевую трубку и восстанавливают в плазме до композита наночастицы Pd/графен.

Наночастицы золота, покрытые слоем 3-арил-3-трифторметилдiazирина наносят на поверхность графена после предварительной активации поверхности подложки посредством облучения. Полученные композиционные материалы устойчивы, наночастицы не удаляются с поверхности подложки даже после многократного промывания и центрифугирования, что свидетельствует о возникновении связи наночастица-поверхность графена.

При получении наночастиц Rh на поверхности оксида графена и метилированного оксида графена использовали 46,5 мг $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ растворяют в 4 мл метанола, полученный

раствор добавляют к 330 мг оксида графена (метилированного) при непрерывном перемешивании. Через 30 минут порциями добавляли избыток сухого CaBH_4 (77 мг). Твердый осадок промывают горячей водой (4 раза по 5 мл) и ацетоном (3 раза по 5 мл), сушат в вакууме и на воздухе в течение 5-6 часов [3,5-6].

Основная часть

Широкие возможности использования благородных металлов, обусловлены тем фактом, что наночастицы обладают уникальными физическими, а также химическими свойствами. Уникальность свойств наночастиц объясняется существованием квантово-размерного эффекта — изменения термодинамических и кинетических свойств объекта при уменьшении его геометрических размеров до соизмеримых с длиной волны де Бройля. Проявления квантово-размерных эффектов представляет одно из основных отличий нанохимии от обычных химических превращений.

Свойства наночастиц в существенной мере зависят от их размера, формы и того, что находится на их поверхности - их химического окружения. По размерам наночастицы благородных металлов можно классифицировать следующим образом: 0,5-2,0 нм — молекулярные кластеры, 2-10 нм — малые наночастицы, 10-30 нм — средние наночастицы, более 30 нм — крупные наночастицы. При уменьшении до критического размера для наночастиц характерно изменение таких свойств, как реакционная способность и температура плавления. Например, золотые наночастицы размером до 10 атомов имеют гораздо более низкую температуру плавления по сравнению с компактным золотом [7].

Использование графенового композита в промышленности. Графеновый нанокompозит имеет большое количество применений, включая инженерное дело, электронику, медицину, энергетику, промышленный, бытовой дизайн и многое другое.

Например: *Литий-ионные и натриево-ионные батареи.* Быстрое истощение ископаемых видов топлива и экологические проблемы вызывают постоянно растущий спрос на передовые технологии сохранения энергии. Постоянно растущие потребности в портативных электронных устройствах, электромобилях сильно стимулировали развитие литий-ионных аккумуляторов (ЛИБ). Перезаряжаемые литий-ионные батареи с высокой удельной мощностью, большой плотностью мощности и длительным циклическим сроком службы являются перспективными источниками энергии для электромобилей. Натриево-ионные батареи рассматривались как перспективная альтернатива литий-ионным батареям, поскольку натрий как щелочной металл проявляет электрохимическое поведение, аналогичное поведению лития; Натрий обладает богатыми ресурсами и низкой стоимостью. Поэтому предполагается, что механизмы хранения заряда для натрия и лития будут

аналогичными. Более важно, что Na в изобилии находится в земной коре и, таким образом, дешевле. В связи с обилием источников натрия и относительно высокой безопасностью, натриево-ионные батареи рассматриваются как перспективный кандидат для крупномасштабных систем хранения энергии нового поколения. Однако в настоящее время отсутствие подходящих анодных материалов ограничивает развитие натриево-ионных батарей. Оксиды металлов, которые обладают преимуществом богатых источников материала и высокой теоретической мощностью, привлекли большое внимание как анод для натриево-ионных батарей в научном сообществе. В батареях использовались оксид графена и оксид восстановленного графена. Эти материалы привлекательны из-за их высокой удельной поверхности, низкого электрического сопротивления, низкой плотности массы и высокой циклической стабильности. В последние годы несколько исследовательских групп изготовили и исследовали применение графенового нанокompозита в литиевых и натриево-ионных батареях.

Суперконденсатор. Ультракапакторы на основе электрохимической двухслойной емкости (EDLC) являются устройствами накопления электрической энергии, которые накапливают и высвобождают энергию путем разделения наноскопического заряда на электрохимической границе раздела между электродом и электролитом. Оксид графена и восстановленный оксид графена используются в конденсаторах и являются привлекательными из-за их высокой удельной поверхности, низкого электрического сопротивления, низкой плотности массы и высокой циклической стабильности.

Биодатчик. Графен в сочетании с полимером улучшает характеристики биодатчиков по селективности, чувствительности и времени отклика биодатчиков для клинической диагностики, характеристики ионов металлов, образования батарей и конденсаторов. В последние годы несколько исследовательских групп изготовили графеновый нанокompозит для биосенсора.

Оптический биодатчик. Оптические биосенсоры в последнее время используются для обнаружения различных биологических молекул, таких как биомаркеры рака, глюкозы, дофамина, NA, пищевых токсинов и ионов металлов, которые представляют большой интерес для медицины. Обнаружение на основе флуоресценции стало привлекательным исследованием. Область для широкого спектра применений. Он используется для нуклеиново-кислотных датчиков, где конформационное изменение олигонуклеотида, вызванное мишенью, влияет на флуоресценцию ДНК-связывающих красителей, таких как OliGreen, TOTO, бромид этидия [8].

Выводы

В результате проведенных исследований показано, что оксид графена может выступать в качестве эффективной подложки для фиксации на своей поверхности наночастиц благородных металлов.

Изучен метод получения нанокомпозитов, представляющих собой наночастицы благородных металлов на поверхности графена путем восстановления в сверхкритическом изопропанолe оксида графена, содержащего на поверхности наночастицы благородных металлов (Au, Pd, Rh). Установлено, что в процессе превращения оксида графена в графен наночастицы сохраняются на поверхности, при этом не происходит существенного изменения состава и структуры наночастиц.

Так же рассматривается применение графена и соответствующих нанокомпозитов в промышленности. Существует много преимуществ графена, таких как легкий вес, устойчивость к изменениям температуры и тд. Однако существуют особые трудности, такие как манипулирование этими материалами учитывая их маленький размер. Эти материалы также являются дорогостоящими и не имеют большую базу исследований, демонстрирующих основные концепции их потенциала для использования в промышленности. Графен можно разделить на две основные категории: оксид графена и восстановленный оксид графена. И тот, и другой используются в многочисленных применениях, таких как биотехнология, наноэлектроника, суперконденсаторы и биосенсоры. В последнем разделе было представлено использование нанокомпозита графена в промышленных применениях, включая суперконденсаторы, биосенсоры, солнечные элементы, мембрану, коррозию, мембранный и газовый датчики. Несмотря на прогресс и достижения в производстве нанокомпозитных биодатчиков графена и их характеристики, существует ряд проблем, связанных с практическим осуществлением, включая ограниченный срок службы, эксплуатационную стабильность и воспроизводимость.

В будущем ожидается, что будет опубликован широкий спектр новых нанокомпозитов на основе графена, использующих различные полимерные матрицы (термопластичные, терморезистивные и особенно товарные полимеры) и широкий спектр наноэлементов графена (с различными функциональными возможностями, размерами и формой).

Список использованной литературы

1. Губин, С.П. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. Пособие для нанотехнологов / С.П. Губин, Г.Ю. Юрков, Н.А. Катаева. - М., 2006.- 156 с
2. Nourbakhsh, A. Tuning the Fermi Level of SiO₂-Supported Single-Layer Graphene by Thermal Annealing / A. Nourbakhsh, M. Cantoro, A. Klekachev, F. demente, et al. // J. Phys. Chem. C. - 2010. - V.114. - P. 6894 - 6900.
3. Губин С.П. Ефименко И.А., Наночастицы благородных металлов на поверхности чешуек графена: получение строение свойства и каталитическая активность//Диссертация на соискание степени кандидата химических наук, ИОНХ РАН, Москва, 2013 г.
4. Geim, The rise of graphene / К. А.К. Geim, К.С. Novoselov // Nature Materials. - 2014. - V.6. - P. 183-191.
5. Zhuang Q. Synthesis of acid-soluble graphene and its use in producing a reduced graphene oxide-poly (benzobisoxazole) composite / Q. Zhuang, X. Liu, Q. Wang // J. Mater. Chem. - 2012. - V.22. - P. 12381-12388
6. Запорожец, М.А. Комплекс исследований морфологии и строения металлсодержащих наночастиц. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук 02.00.04 - физическая химия. ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва. 2008, 139 с.
7. Шаляпина А.Я. Наночастицы (2-10 нм) оксидов Zn (II), Sn (IV), Ce (IV) на поверхности чешуек графена: получение, строение, свойства//Диссертация на соискание степени кандидата химических наук, ИОНХ РАН, Москва, 2013 г., 133 с.
8. Abdulazeez T. Lawal - Graphene-based nano composites and their applications. A review. Department of Chemical Sciences, Fountain University, Osogbo, Nigeria, 2019.-P. 9-13.