

## ГРАФЕНОВЫЕ СТРУКТУРЫ ИЗ УГЛЕЙ И КОКСА. СООБЩЕНИЕ 2.

© \*В.М. Шмалько<sup>1</sup>, О.И. Зеленский<sup>2</sup>

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)», б1023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

<sup>1</sup> Шмалько Владимир Михайлович, канд. техн. наук, с.н.с., зам. зав. научно-техническим отделом, e-mail: v.shmalko@gmail.com<sup>2</sup> Зеленский Олег Иванович, канд. техн. наук, зам. зав. коксовым отделом, e-mail: zelenski.ukhin@gmail.com

*В статье представлен краткий обзор методов получения графена, новой аллотропной модификации углерода, который является двумерным строительным материалом для углеродных структур всех других размерностей: фуллерены (0D), нанотрубки (1D) и 3D-графит. Показано, что способы получения графена можно разбить на две группы: механического отделения (отщепления) слоев графита и синтеза. К первой группе отнесены такие методы как микромеханическое расслоение графита, жидкофазное расслоение графита и окисление графита. Во вторую группу методов входят такие способы, как синтез графена методом химического осаждения паров, получение графена в электрической дуге, термическое разложение карбида кремния, epitаксиальное выращивание на металлической поверхности. Показано, что методы получения графена из углей, кокса и другого углеродного сырья турбостратного строения, можно отнести к отдельной (третьей) группе методов получения графеновых структур.*

Ключевые слова: графен, способы получения, графит, утоль, кокс.

DOI: 10.31081/1681-309X-2018-0-6-22-26

\*\*\*\*\*

**У**голь обеспечивает треть всей энергии, используемой во всем мире, и составляет 40% производства электроэнергии, а также играет очень важную роль в таких отраслях, как металлургия [1].

Помимо энергетики и металлургии, уголь используется в качестве важного ресурса для производства химических веществ. В общей сложности, путем переработки каменного угля можно получить более 400 различных продуктов, стоимость которых в 20-25 раз выше стоимости самого угля, а побочные продукты, получаемые на коксохимических заводах, превосходят стоимость самого кокса.

На основе каменноугольного сырья производятся углеродные материалы, которые используются во всем мире в течение длительного времени: сорбенты [2], в том числе и мезопористые сорбенты [3], активные угли [4] углеродные электроды [5], а также практически все углеродные нанопродукты [6], в том числе и графен [7].

Графен, одноатомный слой  $sp^2$ -связанных атомов углерода расположенных в сотовой решетке, был получен в 2004 году [8] и, благодаря своим физическим, химическим и электрическим свойствам, вызвал огромный интерес ученых разных специальностей. Интерес к графену и в настоящее время необычайно высок. В англоязычном секторе Google поиск по «graphene» дает тридцать семь миллионов трехсот тысяч ссылок. В русскоязычном секторе поиск по «графен» дает пятьсот восемьдесят тысяч ссылок. Высокая стоимость графена стимулирует развитие новых методов его получения и расширение сырьевой базы для его производства.

В природе графен в чистом виде не встречается. Есть сообщения [9], автор которых полагает, что непланарные (лепестковые) формы графена содержатся в шунгитах. Вполне вероятно, поскольку непланарный графен является основным элементом графеновых помпонов [10].

Все известные до настоящего времени способы получения графена можно разбить на две группы: отделения (отщепление) и синтеза. К первой группе относятся такие методы как микромеханическое расслоение графита, жидкофазное расслоение графита, окисление графита и т.п. Поэтому, естественно, что одними из первых методов получения графена были методы его отделения из структур, в которые он входит как составная часть, например, графит, высокоориентированный графит (ВОПГ) и киш-графит [11].

\* Автор для корреспонденции

ВОПГ – это синтетический графит, образованный путем крекинга углеводорода при высокой температуре и последующей термообработки, часто в сочетании с применением давления. Результирующий материал сильно ориентирован вдоль оси *c* (ориентационные отклонения менее 1°), но в плоскостях слоя состоит из случайно упорядоченного набора кристаллитов средним диаметром ~1 мкм. ВОПГ является хорошим материалом для получения соединений интеркалирования [12].

Киш-графит, получается при кристаллизации углерода из расплавленной стали в процессе производства стали. Образцы киш-графита обычно содержат несколько крупных одиночных кристаллитов с гораздо более высоким структурным порядком, чем ВОПГ. Образцы киш-графита обычно на порядок больше по площади и по толщине по сравнению с монокристаллическими зонами [12].

В графите расстояние между параллельными слоями составляет 0,354 нм. Силы притяжения Ван-дер-Ваальса между слоями достаточно слабы и позволяют слоям скользить друг относительно друга, в направлении перпендикулярно оси *c* (рис.2) притяжение достаточно сильное, чтобы не позволять расслоение графита на отдельные слои.

Изоляция графена с использованием скотча вызвала новые усилия по созданию двумерных материалов путем расслоения. Способы получения графена используют энергию звука или силы сдвига для отслаивания графеновых слоев из графита, а затем диспергирования слоев в больших количествах органического растворителя. Без достаточного количества растворителя графеновые слои снова присоединяются к графиту, в настоящее время для получения одного килограмма графена требуется, по меньшей мере, одна тонна органического растворителя, что делает этот метод дорогостоящим и экологически неприемлемым [13].

Расслоение графена ВОПГ или киш-графита дает высококачественные кристаллы графена [8]. Тонкие слои графита помещают между липкими лентами и отщепляют раз за разом плёнки графита, пока не будет получен достаточно тонкий слой (среди многих плёнок могут попадаться и однослойные, и двухслойные графены, которые и представляют интерес). После отшелушивания скотч с тонкими плёнками графита и графена прижимают к подложке окисленного кремния. При этом способе трудно получить плёнку определённого размера и формы заранее известных местах подложки (горизонтальные размеры плёнок составляют обычно около 10 мкм.). С помощью атомно-силового микроскопа определяют реальную толщину плёнки графена (она может варьироваться в пределах 1 нм). Графен

определяют при помощи рамановского рассеяния света или измерением квантового эффекта Холла. Используя электронную литографию и реактивное плазменное травление, задают форму плёнки.

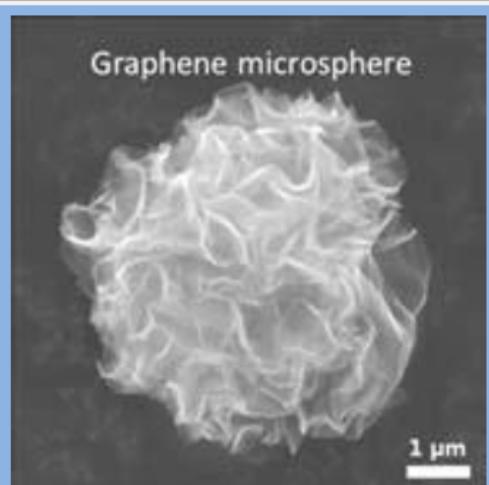


Рис. 1 Графеновый помпон [10]

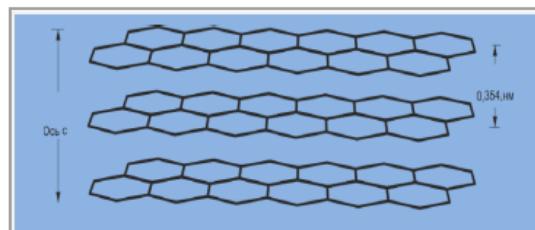


Рис. 2 Схематическое изображение структуры графита

Еще один механический метод – метод трения свежей поверхности кристалла графита о другую поверхность [14]. Во время отшелушивания монослои в какой-то момент отделяются друг от друга. Эти одиночные слои появляются только как переходное состояние и проявляются в микроскопических областях. Расслоенный графит показал, что его отложения состоят из пе-

реклестывающихся и перекручивающихся многослойных листов, а не отдельных монослоев [14].

В работе [15] представлен усовершенствованный метод эксфолиации, который позволяет изготавливать крупные и плоские графеновые чешуйки. Связанный графит отслаивают, используя технику скотч-ленты. Свежерасщепленный кристалл ВОПГ склеивается с использованием очень тонкого клея на основе эпоксидной смолы. После отверждения слой клея создает прозрачную, пузырьковую прослойку между подложкой и ВОПГ. Происходит связывание подложки образца ВОПГ, т.е. контролируемая эксфолиация от нескольких слоев до одноатомного слоя графена. В данном методе получают высокое содержание однослойных графеновых листов. Этот универсальный метод открывает путь для нанесения графена на любые подложки, включая гибкие [15].

В работе [16] описан метод электростатического переноса чешуйок графена со свежего скола ВОПГ. Если кристалл пиролитического графита и подложку поместить между электродами, то, как показано в этой работе можно добиться того, что кусочки графита с поверхности, среди которых могут оказаться пленки атомарной толщины, под действием электрического поля могут перемещаться на подложку окисленного кремния. Для предотвращения пробоя (между электродами прикладывали напряжение от 1 до 13 кВ) между электродами также помещали тонкую пластину слюды.

Методы получения из оксида графита (ГО) – это также методы, получения графена из готовых структур. Сам ГО получают обработкой микрокристаллического графита сильными окислителями. ГО легко образует стабильные коллоидные суспензии тонких листов в воде [17]. В этой работе микрокристаллический графит (Aldrich, 5 г) обрабатывали ультразвуком в 120 мл смеси 3: 1  $H_2SO_4$  (18 M) и  $HNO_3$  (17 M) в течение 2 ч, поддерживая температуру смеси 40 °C. Дисперсия выдерживали при комнатной температуре в течение 4 дней. За это время цвет дисперсии стал фиолетово-коричневым. После повторного промывания водой (всего 4 л), центрифугирования и декантации окисленный графит фильтровали через 0,2 мкм фильтр с окончательной промывкой этанолом. Продукт сушили под вакуумом в течение 12 часов. Полученный материал имел сероватый вид и не был таким же блестящим, как исходный графит. Полученный продукт путем обработки в различных химических реагентах и растворителях (тетрагидрофуран, тетрахлорметана и дихлорэтана) переводят в графеновые слои [17].

Благодаря слоистой структуре графита и ВОПГ некоторые атомы, ионы и молекулы способны внедряться в их межплоскостное пространство графита; в результате образуются так называемые ковалентные соединения графита (КСГ) и интеркалированные соединения графита (ИСГ). К КСГ относятся фторид графита и

оксид графита (ГО) [18]. При образовании КСГ происходит частичный переход атомов углерода из  $sp^2$ - в  $sp^3$ -гибридное состояние и как следствие деформация плоских углеродных сеток.

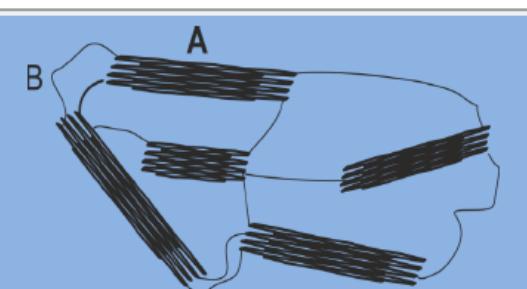


Рис. 3 Схематическое изображение структуры турбостратного углерода: А – пакеты кристаллического углерода; В – аморфный углерод

Интеркалирование графита используется как метод получения графена [19]. Это способ химического расщепления природного или пиролитического графита, который уже содержит в своей структуре графеновые листы. Возможность применения подобного расщепления определяется способностью графита к образованию соединений внедрения при проникновении различных окислителей между графеновыми плоскостями, составляющими структуру графита. Это приводит вначале к увеличению расстояния между слоями, а затем и распаду структуры графита на отдельные графеновые пленки, часть из которых содержит всего один слой углеродных атомов, т. е. представляют собой графен [20].

Ко второй группе методов можно отнести такие методы, как синтез графена методом химического осаждения паров [21-23], получение графена в электрическом дуге [24], термическое разложение карбида кремния [25], epitаксиальное выращивание на металлической поверхности [26, 27] и т.п. Они позволяют формировать графен высокого качества, но являются достаточно длительными и дорогостоящими, так как предполагают использование сложного специфического оборудования и выполнение строгих технологических условий. В то же время для получения графена в свободном виде требуются специальные процедуры отделения и очистки.

Что касается методов получения графена из углей, кокса и другого углеродного сырья турбостратного строения, то их можно отнести к отдельной (третьей) группе методов получения графеновых структур. Химическим путем расщепляются аморфные мостики (В) между кристаллическими пакетами (А) (рис. 3) с последующим разрушением кристаллитов кристалличес-

ких пакетов и образованием моноатомных графеновых слоёв [28-30].

В данной работе представлен краткий обзор методов получения графена и не затронуто огромное количество работ по получению других графеновых структур – двух- и трехслойных графенов, графеновых нанолент, функционализированных графенов (гидрированного, фторированного окисленного и допированных графенов) [31].

#### Библиографический список

1. International Energy Agency / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.iea.org/topics/coal/>
2. Каменский Е.С. Получение и свойства сорбентов из углей Монголии / Е.С. Каменский, Т.С. Манина, П.Н. Кузнецов, З.Р. Исмагилов, Б.В. Поляков, Г.А. Субоч // Химия твердого топлива. – 2016. – № 6. – С. 25-32. DOI: 10.7868/S0023117716060049.
3. Бондаренко М.А. Исследования возможности получения углеродных мезопористых сорбентов из каменноугольного сырья / М.А. Бондаренко, А.В. Бервено, В.П. Бервено, Е.О. Пецац, С.Ю. Лыщицков // Письма в ЭЧАЯ. – 2011. – Т.8, №10. – С.10-15.
4. Сотникова И. В. Аспекты получения активных углей на Новоанренской тепловой электрической станции / И.В. Сотникова, А.А. Баротов, Д.К. Эргашева, А.А. Мукольянц // Молодой ученый. – 2016. – № 8. – С. 298-301.
5. Маракушина Е.Н. Получение альтернативного связующего пека методом термохимической переработки углей / Е.Н. Маракушина, П.Н. Кузнецов, Ф.А. Бурюкин, С.С. Косицына // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 12(3). – С. 474-479.
6. Шмалько В.М. Наноматериалы из угля и продукты его пиролиза: Монография / В.М. Шмалько, Л.Г. Кеуш, О.И. Зеленский. – Днепр: ЛИРА, 2018. – 168 С.
7. Ye R. Coal as an abundant source of graphene quantum dots / R. Ye, C. Xiang, J. Lin [et al.] // Nature Communications. – 2013. – 4. – P. 2943-2947. DOI: 10.1038/ncomms3943.
8. Novoselov K.S. Electric field effect in atomically thin carbon films / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov [et al.] // Science. – 2004. – V. 5696. – P. 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.
9. Рожкова Н.Н. Роль непланарных графеновых частиц в формировании нанокластеров цунгитового углерода. Геология Карелии от архея до наших дней / Н.Н. Рожкова // Материалы докладов Всероссийской конференции, посвященной 50-летию Института геологии Карельского научного центра РАН. Петрозаводск, 24–26 мая 2011 года. Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН. – 2011. – С. 180-187.
10. Sang-Hoon P. Spray-Assisted Deep-Frying Process for the In Situ Spherical Assembly of Graphene for Energy-Storage Devices / P. Sang-Hoon, K. Huiin-Kuung, Y. Seung-Beom [et al.] // Chem. Mater. – 2015. – 27(2). – P. 457-465. DOI: 10.1021/cm5034244.
11. Шмалько В.М. Техногенный графит / В.М. Шмалько, О.И. Зеленский // Углехимический журнал. – 2017. – №6. – С. 49-57.
12. Dresselhaus M.S. Intercalation compounds of graphite / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus // Advances in Physics. – 2002. – 51(1). – P. 1-186. DOI: 10.1080/00018730110113644.
13. Dong L. A non-dispersion strategy for large-scale production of ultra-high concentration graphene slurries in water / L. Dong, Z. Chen, X. Zhao [et al.] // Nature Communications. – 2018. – 9(1). DOI: 10.1038/s41467-017-02580-3.
14. Novoselov K.S. Two-dimensional atomic crystals / K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2005. – 102(30). – P. 10451-10453. DOI: 10.1073/pnas.0502848102.
15. Huc V. Large and flat graphene flakes produced by epoxy bonding and reverse exfoliation of highly oriented pyrolytic graphite / V. Huc, N. Bendiaab, N. Rosman [et al.] // Nanotechnology. – 2008. – 19. – P. 455-601. DOI: 10.1088/0957-4484/19/45/455601.
16. Sidorov A.N. Electrostatic deposition of graphene / A.N. Sidorov, M.M. Yazdanpanah, R. Jalilian [et al.] // (2007). Nanotechnology. – 2007. – 18(13). – P. 135-301. DOI: 10.1088/0957-4484/18/13/135301.
17. Niyogi S. Solution Properties of Graphite and Graphene / S. Niyogi, E. Bekyarova, M.E. Itkis [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – 128(24). – P. 7720-7721. DOI: 10.1021/ja060680r.
18. Довгаль А.Н. Слоистые соединения графита / А.Н. Довгаль, А.А. Костиков, А.А. Кузнецов, В.Н. Чепромаз // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2012. – 6/5(60). – С. 32-39.
19. Shioyama H. Cleavage of graphite to graphene / H. Shioyama // Journal of Materials Science Letters. – 2001. – 20(6). – P. 499-500. DOI: 10.1023/a:1010907928709.
20. Дидейкин А.Т. Свободные графеновые пленки из терморасширенного графита / А.Т. Дидейкин, В.В. Соколов, Д.А. Саксеев [и др.] // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80, Вып. 9. – С. 146-149.
21. Moreno-Bárcenas A. Graphene Synthesis Using a CVD Reactor and a Discontinuous Feed of Gas Precursor at Atmospheric Pressure / A. Moreno-Bárcenas, J.F. Perez-Robles, Y.V. Vorobiev [et al.] // Journal of Nanomaterials. – Volume 2018. – Article ID 3457263. – 11 p. DOI: 10.1155/2018/3457263.
22. Reina A. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition / A. Reina, X. Jia, J. Ho [et al.] // Nano Letters. – 2009. – 9(1). – P. 30-35. DOI: 10.1021/nl801827v.



23. Cao H. Wafer-scale Graphene Synthesized by Chemical Vapor Deposition at Ambient Pressure / H. Cao, Q. Yu, L.A. Jauregui [et al.] // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.physics.purdue.edu/quantum/files/CarbonNano/wafer-scaleCVD.pdf>. – 2006. – 312(5777). – P. 1191-1196. DOI: 10.1126/science.1125925.
24. Li N., Wang Z., Shi Z. Synthesis of Graphenes with Arc-Discharge Method. Physics and Applications of Graphene – Experiments. – 2011. – 16 p. DOI:10.5772/14961.
25. Hibino H. Graphene Growth on Silicon Carbide / H. Hibino, H. Kageshima, M. Nagase // NTT Technical Review. – 2010. – 8(8). – P. 1-6.
26. GRANDTHYLL S. Epitaxial growth of graphene on transition metal surfaces: chemical vapor deposition versus liquid phase deposition / S. GRANDTHYLL, S. GSELL, M. WEINL [ET AL.] // J. PHYS. Condens. matter. – 2012. – 24(31). – 15 P. DOI:10.1088/0953-8984/24/31/314204.
27. Berger C. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene / C. Berger, Z. Song, X. Li [et al.] // Science. – 2006. – 312(5777). – P. 1191-1196. DOI: 10.1126/science.1125925.
28. Zhou Q. Graphene Sheets from Graphitized Anthracite Coal: Preparation, decoration and application / Q. Zhou, Z. Zhao, Zhang Y. [et al.] // Energy Fuels. – 2012. – 26. – P. 5186-5192.
29. Патент Китай CN 103922329 A. Method for extracting graphene quantum dots from coal / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/CN103922329A/en>.
30. Патент Южная Корея WO 2014179708 A1. Methods of producing graphene quantum dots from coal and coke / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/WO2014179708A1/en>.
31. Chernozatonskii L.A. Novel graphene-based nanostructures: physicochemical properties and applications / L.A. Chernozatonskii, P.B. Sorokin, A.A. Artukh // Russ. Chem. Rev. – 2014. – 83(3). – P. 251-279. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2014v08n03ABEH004367>.

Рукопись поступила в редакцию 11.09.2018

## GRAPHENE STRUCTURES FROM COAL AND COKE. REPORT 2.

© V.M. Shmalko, PhD in Technical Sciences, O.I. Zelensky, PhD in Technical Sciences (SE "UKHIN")

*The article provides a brief overview of the methods of obtaining graphene, a new allotropic modification of carbon, which is a two-dimensional source material for carbon structures of all other dimensions: fullerene (0D), nanotubes (1D) and 3D graphite. It is shown that methods of obtaining graphene can be divided into two groups: the mechanical separation (splitting off) of graphite layers and synthesis. The first group includes such methods as micromechanical stratification of graphite, rare-phase stratification of graphite and oxidation of graphite. The second group of methods includes such methods as the synthesis of graphene by the method of chemical vapor deposition, graphene production in an electric arc, thermal decomposition of silicon carbide, epitaxial growth on the metal surface. It is shown that methods of obtaining graphene from coal, coke and other carbonaceous raw materials of a turbostructure structure can be attributed to a separate (third) group of methods for obtaining graphene structures.*

Keywords: graphene, production methods, graphite, coal, coke.

## ГРАФЕНОВІ СТРУКТУРИ З ВУГЛЕІЯ І КОКСУ. ПОВІДОМЛЕННЯ 2.

© В.М. Шмалько, к.т.н., О.І. Зеленський, к.т.н. (ДП «УХІН»)

У статті надано стислий огляд методів отримання графену, нової аллотропної модифікації вуглеіру, який є двовимірним вихідним матеріалом для вуглецевих структур усіх інших розмірностей: фуллерену (0D), нанотрубок (1D) і 3D-графіту. Показано, що способи отримання графену можна розділити на дві групи: механічного відділення (відщеплення) шарів графіту і синтезу. До першої групи віднесені такі методи, як мікромеханічне розширування графіту, рідкофазне розширування графіту і окиснення графіту. До другої групи методів входять такі способи, як синтез графену методом хімічного осадження парів, отримання графену в електричній дузі, термічний розклад карбіду кремнію, епітаксіальнє вирощування на металевій поверхні. Показано, що методи отримання графену з вуглеця, коксу та іншої вуглецевої сировини турбостратної будови, можна віднести до окремої (третьої) групи методів отримання графенових структур.

Ключові слова: графен, способи отримання, графіт, вугілля, кокс.