

ШЛЯХИ ЗМІНИ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНИХ, ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ТА ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГРАФЕНІВ

Р. А. Пантелеймонов^{1,2}

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна 32/34, Київ 03142, Україна

²Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, просп. Акад. Вернадського 38, Київ 03142, Україна
e-mail: radik20031@gmail.com

Проведено літературний аналіз джерел за методами синтезу та їхнього впливу на структурно-морфологічні, фізико-хімічні й електрохімічні властивості графенів та графеноподібних структур. Встановлено, що ці властивості мають чітку залежність від методу синтезу, вихідних матеріалів та складу середовища синтезу. Розглянуто вплив складу рідкого середовища та температурних чинників на зміну властивостей графенів при використанні синтезу в плазмо-дуговому розряді. Показано, що синтез у рідкому середовищі з використанням плазмо-дугового розряду дає можливість скорочення стадій синтезу завдяки модифікації графеноподібних структур активними радикалами, що утворюються в плазмі дуги, та високу чистоту отриманого продукту.

Ключові слова: вуглець, графен, синтез, середовище, рідкий азот, вода, адсорбція.

ВСТУП. Графен є одним із найцікавіших матеріалів, які досліджують на сьогодні, не тільки з теоретичної точки зору, але й з огляду на потенційні практичні можливості застосування. Це двовимірний матеріал, який складається з атомів вуглецю, що утворюють шестичленні кільця [1]. Чудовою особливістю графену є те, що енергія електронів лінійно залежить від хвильового вектора поблизу точок перетину в зоні Брюллієна, а енергетична відстань між валентною зоною і зоною провідності відсутня,

тому носії заряду імітують релятивістські частинки, які найкраще можна описати рівнянням Дірака, а не рівнянням Шредингера [2]. Він також проявляє й інші властивості, такі як дробовий квантовий ефект Холла за кімнатної температури, ефект амбіполярного електричного поля, а також балістичну провідність носіїв заряду. Графеноподібні зразки з двома шарами (двошаровий графен) і більш ніж двома, але менш ніж десятьма шарами (багатошаровий графен) становлять однаковий інтерес [3].

Графен з ароматичною структурою має багато вуглець-вуглецевих зв'язків у площині, які забезпечують вільні π -електрони та реакційні центри для поверхневих реакцій. Як двомірна система, графен забезпечує абсолютну межу мініатюризації, принаймні в одному напрямку, і ідеальним чином підходить до сучасних планарних технологій [4].

Рухливість носіїв заряду в графені досягає рекордних значень і майже не залежить від їхньої концентрації [5]. Це дає можливість його реалізації в реальних приладах балістичного транспорту навіть за кімнатної температури, що є перспективним для високочастотних і малошумних елементів мікроелектроніки. Висока оптична прозорість (коефіцієнт пропускання складає 97,7%), висока провідність, хімічна інертність, а також можливість керування величиною забороненою зоною графену роблять його перспективним для електроніки [6].

Слід додати, що графен, який має рекордне значення коефіцієнта теплопровідності, розглядають як основу матеріалів для наноелектроніки майбутнього [7]. Реалізація величезного потенціалу прикладного використання, закладеного в графені, можлива лише в результаті розроблення простих і порівняно недорогих методів отримання цих матеріалів у макроскопічних кількостях із бажаними характеристиками [8]. Протягом кількох років, що пройшли з моменту відкриття першого методу виділення графену, заснованого на механічному розщепленні графітових шарів [9], зусилля багатьох лабораторій було спрямовано на розвиток нових, більш ефективних підходів до вирішення зазначеного завдан-

ня. Це призвело до розроблення низки нових технологічних підходів до отримання та очищення графену, причому цінність цих технологій виходить за рамки вирішення конкретного практичного завдання. Просування в цьому напрямку стимулювало не тільки розвиток нових підходів до отримання графену, але також розроблення методів дослідження, що дозволяють контролювати процедуру одержання цього матеріалу та його композитів, стежити за параметрами структур у процесі синтезу [10].

Метою огляду стало вивчення методів синтезу та їхній вплив на структурно-морфологічні, фізико-хімічні й електрохімічні властивості графенів та графеноподібних структур.

Методи синтезу графену та його похідних. Обговорення методів синтезу зосереджено переважно на отриманні графену, що не буде потребувати додаткового очищення, які дадуть змогу направлено синтезувати потрібні структури графену, модифікувати його для покращення тієї чи іншої властивості, що в подальшому дуже важливо для використання його в промисловості. Про механізми синтезу та детальні дослідження графену повідомлено в джерелі [11]. Синтез графену можна виконати двома основними способами: низхідними (руйнівальними) і висхідними (будівельними) методами.

Висхідними методами синтезують графен та його похідні з використанням інших джерел вуглецю, крім графіту. Ці методи створюють графенові матеріали з попередників атомарного розміру. Висхідні методи включають хімічне осадження з парової фази, епітаксійне зростання, газофазний синтез без субстрату, матричний метод

та тотальний органічний синтез. Незважаючи на те, що висхідними методами синтезують графенові вироби з майже бездефектною та великою площею поверхні, вони часто пов'язані з високими виробничими витратами та складними операційними налаштуваннями [12–16] (Таблиця 1).

Методи «згори вниз», такі як механічне та рідкофазне відлущування, окисне відлущування – відновлення та дуговий розряд.

Ці методи руйнують великі прекурсори на основі вуглецю з утворенням нанорозмірного графену. Як правило, деякі низхідні методи мають високу масштабованість і дозволяють отримувати продукцію високої якості, але мають труднощі з отриманням продукції з властивостями, що незмінні у часі, низьким виходом і значною мірою залежать від вихідного матеріалу кінцевого графіту [17–20] (Таблиця 1).

Таблиця 1

Методи отримання графенових наноструктур

Table 1

Methods of obtaining graphene nanostructures.

№	Назва методу	Отримані структури	Недоліки	Літературні джерела
1.	Хімічне осадження з парової фази	Графен	– низька пропускну здатність; – очищення від залишків каталізатора; – перенесення на інші субстрати; – висока вартість виробництва	[12]
2.	Епітаксійний ріст	Графен	– неоднорідні структури – виділення тетрафторетилену	[13]
3.	Газофазний синтез без субстрату	графен	– видалення небажаних аморфних матеріалів	[14]
4.	Матричний метод	Графен	– великий за обсягом етап миття – можливість руйнування графену під час видалення шаблону	[15]
5.	Тотальний органічний синтез	Графен	– поява побічних реакцій – контроль якості отриманих структур	[16]
6.	Механічні розщеплення	Графен	– очищення графену від клею – контроль якості отриманих структур	[17]
7.	Окисне відлущування-відновлення	відновлений оксид графену	– використання токсичних відновників; – низька площа поверхні; – погана електронна провідність	[18]
8.	Рідкофазне відлущування	графен	– дефекти на краях та базальних площинах	[19]
9.	Синтез в плазмо-дуговому розряді	графен, вуглецеві нанотрубки, фулерени	– висока точність, необхідна для управління процесом – енергоємний характер виробництва.	[20]

На сьогодні найбільшу увагу приділяють методам отримання графеноподібних структур, які дозволяють цілеспрямовано модифікувати вихідні матеріали та їхню електронну конфігурацію для формування потрібної властивості, що дозволить значно розширити область практичного застосування графеноподібного кінцевого продукту [21]. Отже, метод одержання цих структур у плазмо-дуговому розряді дає саме таку можливість. Тому зупинимося на ньому детальніше. Незважаючи на недолі-

ки цього методу, плазмо-дуговий розряд із графітовими електродами, що відбувається в атмосфері інертного газу, є одним із найбільш ефективних способів перетворення кристалічного графіту на вуглецеві поверхневі структури. На основі подібного підходу було розроблено методи отримання фулеренів [22], вуглецевих нанотрубок [23], а також графену [11] у макроскопічних кількостях, що зробило ці структури доступними для широкого кола дослідників.

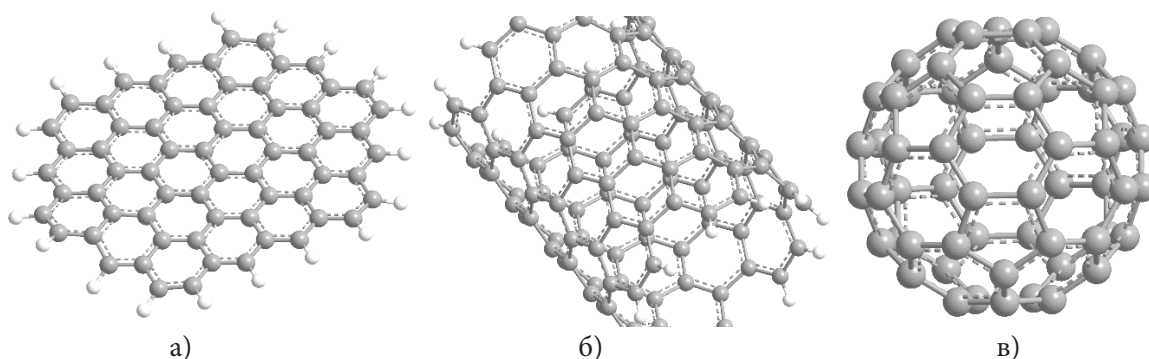


Рис. 1 – Схеми будови різних модифікацій вуглецю: а) графен; б) вуглецева нанотрубка; в) фулерен C_{60}

Fig. 1. – Schemes of the structure of various modifications of carbon: a) graphene; b) carbon nanotube; c) fullerene C_{60} .

Особливості синтезу графенів у рідкому середовищі. Як середовище в синтезі графенів використовують не тільки гази, а й рідини [9]. Крім цього, саме рідини є більш ефективними і зручними для отримання певних графеноподібних структур. Їхнє використання надає низку переваг: можливість створення безперервного синтезу наноструктур, невеликий конгломерат наноструктур, відсутність використання вакуумної системи, яка є важкою в експлуатації. Відмітимо також, що рідини дозволяють миттєво зупиняти процес перебігу

реакцій, що є вирішальним для конденсації вуглецевих структур певного типу: графенів, нанотрубок різного діаметру та довжини фулеренів.

Крім цього, зазначений метод має низку переваг, а саме: низькі енергетичні затрати та витрати реагентів, високу чистоту отриманих наночастинок, малу кількість додаткових хімічних методів очищення від домішок. Це дає змогу отримувати високий вихід кінцевого продукту (до 60 %) та можливість використання деяких продуктів перероблення як вихідних реагентів. Як рідке

середовище перспективно використовувати рідкий азот та дистильовану воду [24].

Вплив складу рідкого середовища на структурні особливості графенів. Склад рідкого середовища, а саме його природа, котра регулює насамперед можливість появи легуючих домішок у кінцевому продукті, є важливим фактором отримання графенів із заданими властивостями. Так, у випадку рідкого азоту такими домішками можуть бути азот або його сполуки, а з водних середовищ можливо отримувати окиснені

графени, або графени, які містять ОН-групи [24, 25–30, 31].

Синтез графенів із середовища рідкого азоту. При використанні середовища рідкого азоту атоми азоту здатні впроваджуватися в решітку графена різними способами, що характеризуються різними конфігураціями міжатомних зв'язків, з яких основні такі, як: заміщаючий (графітоподібний), піридиновий і пірольний. Кожна з цих конфігурацій призводить до різних змін електронних властивостей графену.

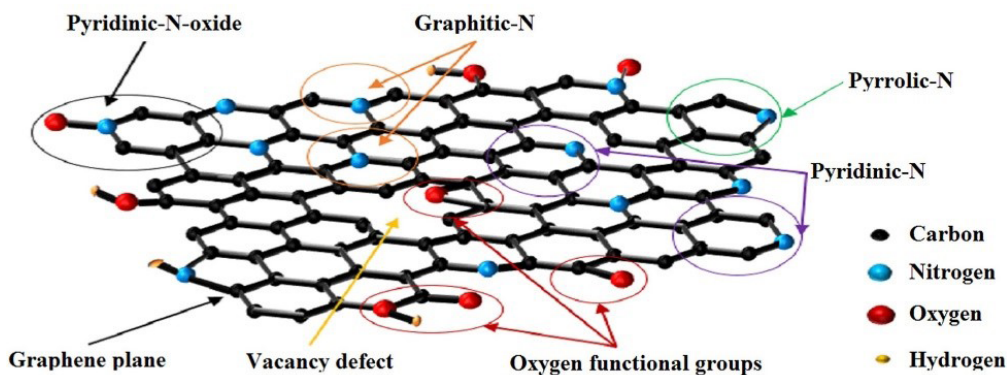


Рис. 2 – Основні типи домішки азоту у графені [25] Відтворено за дозволом видавництва Elsevier

Fig. 2 – The main types of nitrogen impurity in graphene [25] Reproduced with permission from Elsevier.

Атом азоту містить на один електрон більше, ніж вуглець, отже, в разі прямого заміщення в елементарній комірці знаходиться три π -електрони. Зайвий електрон заповнює вільні π^* -стан зони провідності, що призводить до підвищення концентрації носіїв заряду n -типу і створює потужний легуючий ефект [25].

У разі піридинової конфігурації два електрони азоту беруть участь в утвореннях σ -зв'язків, один із них – у π -зв'язку, а

два електрони, що залишилися, утворюють пару, локалізовану на атомі азоту. В елементарній комірці є вакансія, тому в π -системі не вистачає одного електрона для формування повністю заповненої енергетичної зони. Сусідні елементарні комірки містять по два π -електрони, як у чистому графені. У пірольній конфігурації три електрони утворюють σ -зв'язки, а два, що залишилися, заповнюють π -стан. Тому незважаючи на те, що в елементарній комірці є вакансія,

число електронів у π -системі залишається незмінним і легуючий ефект практично відсутній [26]. Заміщуючий азот має найбільш виражений відновлювальний ефект серед різних типів домішок. Крім цього, у разі заміни не порушується кристалічна структура і не утворюються вакансії, що можуть призводити до розсіювання електронів провідності.

У роботі [27] було досліджено відсоток утворення кожної з домішок азоту в графенових структурах. Вказано, що найбільше утворених включень мали саме піридинові

конфігурації. А найменше – азот, що заміщує домішки.

Таким чином вважають, що піридинова та пірольна конфігурації не призводять до істотного легування графену, а за азоту, який заміщує домішки, є висока вірогідність зберігання високої рухливості носіїв заряду, що є необхідним в електронних пристроях та сучасних приладах накопичення енергії [28]. Однак методами скануючої електронної мікроскопії встановлено наявність морфологічних змін при модифікації азотом структури графену.

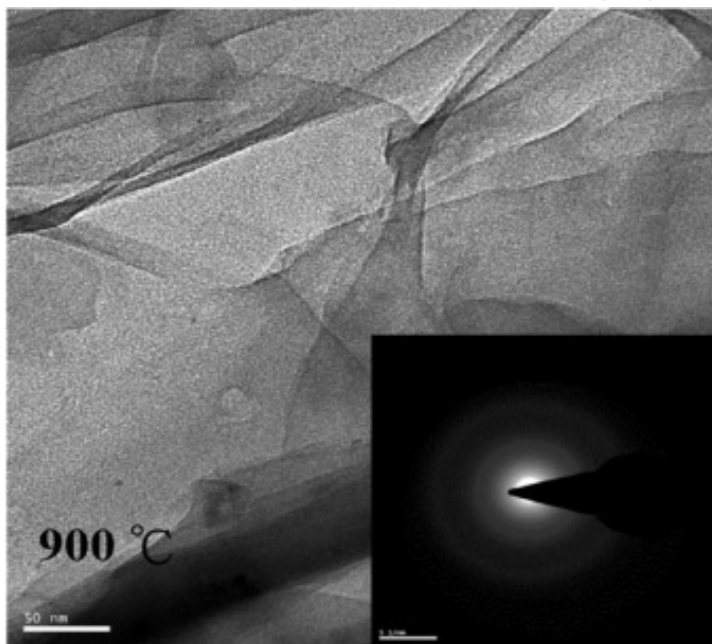


Рис. 3. – TEM-зображення N-графену, синтезованого методом CVD [30] Відтворено за дозволом видавництва Elsevier

Fig. 3. – TEM image of the N-Graphene synthesized by CVD method [30] Reproduced with permission from Elsevier.

У роботі [29] при легуванні азотом графенової структури спостерігають розширені та зім'яті хвилоподібні графенові листи та створено високорозшаровану мезопористу структуру. Основну причину такого

роду пористої структури можна пояснити зморшками та складками нанолістів графену, а також запобіганням агломерації графенових пластівців, що було підтверджено за допомогою зображень зразків N-графену.

Також дослідження цих структур підтвердили, що розширені листи графену заповнюються повторному їхньому укладанню (рис. 3). При дослідженні трансмісійною електронною мікроскопією [30] було знайдено циркуляційні макропори, що утворюються на поверхні графену діаметром 5–15 нм. Це, ймовірно, пов'язано з можливими утворенням газових продуктів розпаду під час синтезу, що поглинаються між шарами графену за високих температур. Також після проведення термічного оброблення спостерігаємо невелике розширення між листами графену. В цьому випадку структура графену складається з кількох рядів графенових пластівців і 3-вимірних частинок розміром кількох десятків нанометрів. Однак слід відзначити, що всі методи синтезу з використанням плазмо-дугового розряду використовували при нанесенні графену на підкладку; такі методи *in-situ*, без підкладки, для синтезу графенів не застосовували. Таким чином властивості графенів, які можна синтезувати таким шляхом, досі залишаються невідомими.

Електрохімічні властивості у зразках графенів, що синтезовані гідротермальним методом, де переважаючими видами азоту були піридинові, за якими слідували амідний/амінний, пірольний і четвертинний азот, спостерігали залежність електрохімічних властивостей від вмісту азоту. Вимірювання циклічної вольтамперометрії та спектроскопії імпедансу, проведені на зразках, легованих N і без азоту, показали, що фіксація азоту забезпечила появу псевдоємності в матеріалі та покращила дифузію іонів з одночасним поширенням вікна електрохімічної стійкості. Високу питому ємність 244 Ф г^{-1} було отримано за високої

швидкості сканування 100 мВ с^{-1} для N-GO з найвищим вмістом азоту. Було отримано надзвичайну здатність до швидкості зарядження для N-rGO зі збільшенням швидкості сканування 98%, тоді як для нелегованого rGO було отримано лише 70%. 92% початкової ємності зберігали упродовж 5 000 циклів заряду/розряду завдяки високій стабільності електрохімічно активних частинок азоту [31]. Але гідротермальний метод базується на застосуванні водного середовища, що значно змінює властивості матеріалів.

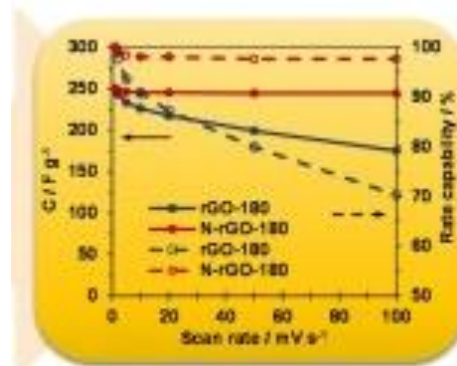


Рис. 4. – Електрохімічні властивості відновленого оксиду графену, легovanого азотом [31]. Відтворено за дозволу видавництва Elsevier.

Fig. 4. – Electrochemical properties of the Nitrogen-doped reduced graphene oxide [31]. Reproduced with permission from Elsevier.

Синтез графенів із водного середовища. При використанні води та розчинів на її основі у ролі середовища встановлено її вплив на рухливість носіїв заряду в графені та його здатність до окиснення. Дослідженнями [31] було доведено, що вода в графенах знаходиться в двох основних станах: вода, яка адсорбується на поверхні першого шару графену, а також вода, яка інтеркалюється в міжшаровий простір

другого та наступних шарів. При цьому на поверхні графену адсорбція води проходить за рахунок ван-дер-ваальсових або електростатичних сил притягання. Наявність навіть незначної кількості груп кисню можуть значно збільшити як енергію зв'язку, так і передачу заряду між водою та графеном. Серед усіх груп карбоксильна група на графені є найбільш привабливою для молекули води та забезпечує перенесення 0,024 е до графену через утворення двох водневих зв'язків між ними на відміну від зворотного перенесення 0,01 е від первинного графену. Протонування молекул води можна використовувати для подальшого покращення взаємодії вода – графен неза-

лежно від функціональних груп. Виявлено чітко стабільний кластер $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$, який розташований у більш глибокому мінімумі після взаємодії з карбоксильною групою на графені. Кожен кластер $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$ може отримати 0,084 е від первинного графену та до 0,128 е від графену з карбоксильною групою, що пояснюється великими відмінностями у роботах виходу між протонуваними кластерами та функціональними групами графену. Ці результати виявляють синергічний ефект функціональних груп кисню та протонування в налаштуванні обміну зарядами між водою та графеном і поглиблюють розуміння гідроелектричних ефектів (рис.4).

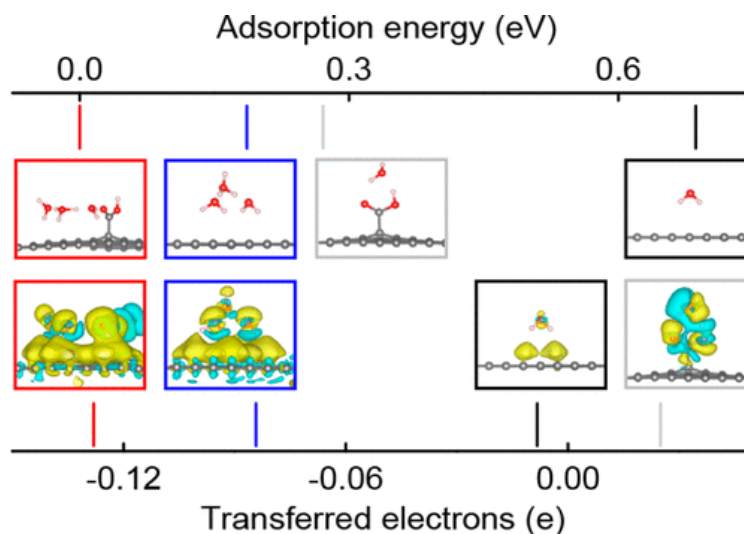


Рис. 4. – Схема взаємодії поверхні графенів із молекулами води у випадках наявності протонуваних молекул води та присутності гідроксильних та карбоксильних груп [31]

Fig. 4. – Scheme of the interaction of the graphene surface with water molecules in the presence of protonated water molecules and the presence of hydroxyl and carboxyl groups [31].

А інтеркаляція води відбувається за рахунок хемосорбційних сил, що в подальшому призводять до утворення зв'язку відразу з трьома найближчими атомами вуглецю.

Через це температура десорбції води з графену є різною: для шару поверхневої води вона складає 50–80 °С, а для інтеркальованої води в міжшаровому просторі це значення

знаходиться в межах 250–800 °С. Дипольні моменти адсорбатів води викликають локальні електростатичні поля, які можуть зрушувати дефектні стани підкладки по відношенню до електронів графену та викликати легування. Гібридизацію дефектних станів підкладки зі смугами графену можна зменшити за допомогою води між графеном та підкладкою, що призводить до меншого розсіювання електронів графену на дефектах у підкладці. З іншого боку, домішкові смуги можуть зміщуватися до рівня Фермі адсорбатами H_2O , що призводить до посилення розсіювання електронів. Так, для графену на підкладці вода набагато більш ймовірно впливає на електронні властивості, ніж для графену, що не має підкладки. Вплив води залежить від властивостей субстрату, таких як кількість і тип дефектів [32]. Це спостереження може пояснити експерименти з вуглецевими нанотрубками на підкладках кремнію, що набагато чутливіші до води в їхньому оточенні, ніж відокремлені від підкладки суспендовані вуглецеві нанотрубки. В експериментах, що аналогічні до проведених в [33, 34], ці ефекти можна перевірити для графену: спостерігають утворення електронно-діркових ділянок.

Така зміна властивостей під впливом умов синтезу та середовища може бути важливою для розроблення газочутливих пристроїв на основі графену, тому що деякі молекули, такі як NO_2 , призводять до появи акцепторних станів, тоді як ефекти легування, спричинені іншими молекулами, такими як вода, сильно залежать від носія та рН середовища [35]. Але питання, що пов'язане з механізмом впливу води на електричні параметри графенів, залишається актуальним.

Зміна електрохімічних властивостей графенів під впливом структурних дефектів. Вважалося, що електропровідність графену з ідеальною структурою перевищує відповідний показник для реальних графенів, що мають у своїй структурі дефекти. Однак цю думку спростовують результати експериментальних і теоретичних досліджень, виконані великою групою вчених із різних країн (Швеція, Чехія, США), яким вдалося виявити ефект зростання електропровідності графенів у результаті утворення структурних дефектів. Ідеальний графен складається виключно з шестикутних кілець. Присутність п'яти- і семикутних кілець буде призводити до різного роду дефектів. Наявність п'ятикутних призводить до згортання атомної площини в конус. А присутність семикутних – до утворення сідлоподібних викривлень атомної площини. Комбінація цих дефектів і нормальних шестичленних кілець може призводити до утворення різних форм поверхні залежно від методу синтезу, за допомогою якого отримують графен [36]. Якщо нещодавно була тенденція отримання чистого графену з ідеальною структурою, то сучасний напрямок досліджень – це синтез графенів із дефектами. Але для керування провідними властивостями цих матеріалів потрібно знайти метод, який допоможе контролювати та цілеспрямовано формувати дефекти в структурі графену.

Окрім рухливості зарядів є інший електричний показник, який пов'язаний з питомою площею поверхні графену, яка відповідає за накопичення електростатичного заряду та утворення електростатичної ємності. Тому отримання високопористих форм графенів чи композитів на їхній

основі є теж актуальним завданням, особливо для створення суперконденсаторів нової генерації. Як елементи таких композицій для збільшення питомої площі поверхні найчастіше використовують активоване вугілля чи графіти [37].

Із результатів електрохімічних досліджень також видно, що на електрохімічні властивості графенів з інтеркальованим азотом можуть впливати коефіцієнт легування азотом і склад азотного зв'язку, або відносне співвідношення між пірольним, піридиновим та графітовим зв'язками [38]. Наприклад, дослідження N-C-каталізаторів, показало, що N-C-каталізатори з різним коефіцієнтом виділення азоту та складом азотного зв'язку мають різні каталітичні характеристики. Дослідження показало, що потенціал спочатку пов'язаний зі складом азотних зв'язків у графені. Зокрема, графени з більш високим відносним відсотком піридинового та графітового зв'язків показали кращий потенціал на початку, що демонструє кращу активність обертового дискового електроду. Густина струму збільшувалася зі збільшенням коефіцієнта легування азотом через зменшення відсотка кисню. Але зменшення густини струму відбувалося, коли коефіцієнт легування азотом був понад певне значення. Число переносу електронів розраховують на основі густини струму та питомої поверхні. Тому вплив хімічної структури на числа переносу електронів подібний до впливу на густину струму графену з азотом. Питомі поверхні є активною зоною активних центрів у графені. Це пов'язано не тільки з утворенням функціональних груп азоту, а й також із площею поверхні та його пористістю [39, 40]. Також встановлено кореляцію

кількості шарів у структурі графену на його електрохімічні характеристики. Загалом макроскопічна електрохімічна відповідь графену залежить не тільки від кількості графенових шарів, але й від густини дефектів крайових ділянок шарів, що входять до його структури. Зміна структурних дефектів на цих ділянках призводить до змін електрокінетичних показників матеріалу, тобто дозволяє корегувати ці властивості [41]. Таким чином, електрохімічні показники модифікованого графену можна контролювати шляхом регулювання експериментальних умов при синтезі цих структур.

ВИСНОВКИ. Основними шляхами зміни структурно-морфологічних, фізико-хімічних та електричних властивостей графенів є зміна методу та умов синтезу, що впливають на утворення σ -зв'язків та π -зв'язку. Наявність цих зв'язків регулює кількість шарів графену та утворення ван-дер-ваальсових взаємодій між ними, а також утворення крайових структурних дефектів, що відповідають за електрокінетичні та каталітичні властивості. Зміна газового середовища на рідке значно спрощує синтез графенів, але у випадку середовища рідкого азоту водночас із 2-мірною структурою є можливим утворення 3-вимірних частинок розміром до кількох десятків нанометрів. Водне середовище та плазмо-дуговий метод синтезу є найбільш привабливим для отримання матеріалів з електронно-донорною провідністю, що мають привабливі електрохімічні та каталітичні властивості для застосування у хімічних джерелах струму та паливних елементах. Використання водного середовища потребує обов'язкового подальшого термічного оброблення за температур понад 250 °C для відділення хемосорбованої води

зі структури, що ускладнює процедуру синтезу. Перевагою плазмо-дугового методу для синтезу графенів та інших карбонових наноструктур є його здатність до скорочення етапів синтезу графенів, можливості їхнього модифікування безпосередньо в процесі синтезу за рахунок зміни середовища, легкого управління та отримання чистого кінцевого продукту, але в сучасній практиці цей спосіб обмежують отриманням покриттів на твердий підкладці.



Роботу виконано в рамках національного проекту 314Е «Фізико-неорганічна хімія функціонально орієнтованих наносистем, гетероструктур і композитів» НАН України.

WAYS OF CHANGING THE STRUCTURAL-MORPHOLOGICAL, PHYSICO-CHEMICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF GRAPHENES

R.A. Panteleimonov^{1, 2}

¹*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Ukraine, Acad. Palladin ave, 32/34, Kyiv 03142, Ukraine*

²*Joint Department of Electrochemical Energy Systems NAS of Ukraine, Acad. Vernadskii ave, 38, Kyiv, 03142, Ukraine*
e-mail: radik20031@gmail.com

A literature analysis of sources on synthesis methods and their influence on the structural-morphological, physico-chemical, and electrochemical properties of graphene and graphene-like structures was carried out. It was established that these properties have a clear dependence on the synthesis method,

starting materials, and the composition of the synthesis medium.

The main ways of changing graphene's structural-morphological, physico-chemical and electrical properties are changes in the synthesis method and conditions that affect the formation of σ -bonds and π -bonds. The presence of these bonds regulates the number of graphene layers and the formation of van der Waals interactions between them, as well as the formation of edge structural defects responsible for electrokinetic and catalytic properties. Changing the gas medium to a liquid one greatly simplifies the synthesis of graphene. Still, in the case of a liquid nitrogen medium, simultaneously with a 2-dimensional structure, it is possible to form 3-dimensional particles up to tens of nanometers in size. Aqueous medium and plasma-arc synthesis methods are the most attractive for obtaining materials with electron-donor conductivity, which have attractive electrochemical and catalytic properties for use in chemical current sources and fuel cells. Using an aqueous environment requires mandatory further heat treatment at temperatures above 250 °C to separate chemisorbed water from the structure, which complicates the synthesis procedure. The advantage of the plasma-arc method for the synthesis of graphene and other carbon nanostructures is its ability to shorten the stages of the synthesis of graphene, the possibility of modifying them directly during the synthesis process by changing the environment, easy management, and obtaining a clean final product. In the modern practice, this method is limited to obtaining coatings on a solid carrier.

Key words: carbon, graphene, synthesis, environment, liquid nitrogen, water, adsorption.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лозовик Ю. Е., Меркулова С. П., Соколик А. А. Коллективные электронные явления в графене УФН 178, 2008. С. 757–776. doi: 10.3367/UFNr.0178.200807h.0757
2. Морозов С. В., Новоселов К. С., Гейм А. К. Электронный транспорт в графене, УФН, 2008. 178 (7). С. 776–780. doi: 10.3367/UFNr.0178.200807h.0757
3. Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S. & Geim A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 2009. 81(1). P. 109–162. doi: 10.1103/revmodphys.81.109
4. Rao C. N. R., Biswas K., Subrahmanyam K. S. & Govindaraj A. Graphene, the new nanocarbon. *Journal of Materials Chemistry*. (2009). 19(17). P. 2457. doi: 10.1039/b815239j
5. Geim A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science*, 2009) 324 (5934). P. 1530–1534. doi: 10.1126/science.1158877
6. Bolotin K. I., Sikes K. J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J. ... & Stormer H. L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid state communications*, 2008. 146(9–10). P. 351–355.
7. Avouris P. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices. *Nano Letters*, 2010. 10(11). P. 4285–4294. doi: 10.1021/nl102824h
8. Liu W.-W., Chai S.-P., Mohamed A. R. & Hashim U. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014. 20(4). P. 1171–1185. doi: 10.1016/j.jiec.2013.08.028
9. Lee X. J., Hiew, B. Y. Z., Lai, K. C., Lee, L. Y., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Rigby, S. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018. doi: 10.1016/j.jtice.2018.10.028
10. Mohan V. B., Lau K., Hui D. & Bhattacharyya D. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*, 2018. 142. P. 200–220. doi: 10.1016/j.compositesb.2018.013
11. Lee H. C., Liu W.-W., Chai S.-P., Mohamed A. R., Aziz A., Khe C.-S., ... Hashim U. Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multi-layer graphene. *RSC Advances*, 2017. 7(26). P. 15644–15693. doi: 10.1039/c7ra00392g
12. Son M. & Ham M.-H. Low-temperature synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its applications. *FlatChem.*, 2017) 5. P. 40–49. doi: 10.1016/j.flatc.2017.07.002
13. Yazdi G., Iakimov T., & Yakimova R. Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization. *Crystals*, 2016. 6(5). P. 53. doi: 10.3390/cryst6050053
14. Dato A. & Frenklach M. Substrate-free microwave synthesis of graphene: experimental conditions and hydrocarbon precursors. *New Journal of Physics*, 2010. 12(12). 125013. doi: 10.1088/1367-2630/12/12/125013
15. Yang Y., Liu R., Wu J., Jiang X., Cao P., Hu X., ... Su Y. Bottom-up Fabrication of Graphene on Silicon/Silica Substrate via a Facile Soft-hard Template Approach. *Scientific Reports*, 2015. 5(1). doi: 10.1038/srep13480
16. Novoselov K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 2004. 306(5696). P. 666–669. doi: 10.1126/science.1102896
17. Chua C. K. & Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, 2014. 43(1). P. 291–312. doi: 10.1039/c3cs60303b
18. Emiru T. F. & Ayele D. W. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2017. 4(1). P. 74–79. doi: 10.1016/j.ejbas.2016.11.002

19. Haar S., Bruna, Lian M., Tomarchio J. X., Olivier F., Mazzaro Y., R. Samori P. Liquid-Phase Exfoliation of Graphite into Single- and Few-Layer Graphene with α -Functionalized Alkanes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016. 7(14). P. 2714–2721. doi: 10.1021/acs.jpclett.6b01260
20. Wang C., Sun L., Dai X., Li D., Chen X., Xia W. & Xia W. Continuous synthesis of graphene nano-flakes by a magnetically rotating arc at atmospheric pressure. *Carbon*, 2019. 148. P. 394–402. doi: 10.1016/j.carbon.2019.04.015
21. Zhou Y., Wang N., Muhammad J., Wang D., Duan Y., Zhang X., ... Zhang Z. Graphene nanoflakes with optimized nitrogen doping fabricated by arc discharge as highly efficient absorbers toward microwave absorption. *Carbon*, 2019. 148. P. 204–213. doi: 10.1016/j.carbon.2019.03.034
22. Kyesmen P. I., Onoja A. & Amah A. N. Fullerenes synthesis by combined resistive heating and arc discharge techniques. *SpringerPlus*. (2016). 5(1). doi: 10.1186/s40064-016-2994-7
23. Poudel Y. R. & Li W. Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes filled with foreign materials: a review. *Materials Today Physics*, 2018. 7. P. 7–34. doi: 10.1016/j.mtphys.2018.10.002
24. Panteleimonov R., Boichuk O., Pershina K., & Ogenko V. Impact of the graphene synthesis and concentration conditions on electrical parameters of graphene – graphite system. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2021. 87(8). P. 127–137. doi: 10.33609/2708-129X.87.08.2021.127-137
25. Talukder N., Wang Y., Nunna B. B. & Lee E. S. Nitrogen-doped graphene nanomaterials for electrochemical catalysis/reactions: A review on chemical structures and stability. *Carbon*, 2021, 185. P. 198–214. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.09.025>
26. Karimzadeh A., Hasanzadeh M., Shadjou N. & Guardia, M. de la. Optical bio (sensing) using nitrogen doped graphene quantum dots: Recent advances and future challenges. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018. doi: 10.1016/j.trac.2018.08.012
27. Kaur M., Kaur M. & Sharma V. K. Nitrogen-doped graphene and graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in energy, sensors and environment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2018. doi: 10.1016/j.cis.2018.07.001
28. Reddy B. J., Vickraman P. & Justin A. S. Electrochemical performance of nitrogen-doped graphene anchored nickel sulfide nanoflakes for supercapacitors. *Applied Surface Science*, 2019. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.292
29. Jalili S. & Vaziri R. Study of the electronic properties of Li-intercalated nitrogen doped graphite. *Molecular Physics*, 2011. 109(5). 687–694. doi: 10.1080/00268976.2010.547523
30. Zhuang S., Nunna B. B., Mandal D. & Lee E. S. A review of nitrogen-doped graphene catalysts for proton exchange membrane fuel cells-synthesis, characterization, and improvement. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2018. 15. P. 140–152. doi: 10.1016/j.nanoso.2017.09.003
31. Śliwak A., Grzyb B., Díez N. & Gryglewicz G. Nitrogen-doped reduced graphene oxide as electrode material for high rate supercapacitors. *Applied Surface Science*, 2017. 399. P. 265–271. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.060
32. Xu Y., Tian B., Fang S., Guo W. & Zhang Z. Probing the interaction of water molecules with oxidized graphene by first principles. *The Journal of Physical Chemistry*, 2021. 125(8). 4580–4587.
33. Kim W., Javey A., Vermesh O., Wang Q., Li Y. & Dai H. Hysteresis Caused by Water Molecules in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors. *Nano Letters*, 2003. 3(2). P. 193–198. doi: 10.1021/nl0259232
34. Verdaguer A., Sacha, G. M. Bluhm, H. & Salmeron M. Molecular Structure of Water at Interfaces: Wetting at the Nanometer Scale. *Chemical Reviews*, 2006. 106 (4). P. 1478–1510. doi: 10.1021/cr040376l

35. Du X., Skachko I., Barker A. & Andrei E. Y. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology*, 2008. 3(8). P. 491–495. doi: 10.1038/nnano.2008.199
36. Panchal V., Cedergren K., Yakimova R., Tzalenchuk A., Kubatkin S. & Kazakova O. Small epitaxial graphene devices for magnetosensing applications. *Journal of Applied Physics*, 2012. 111(7). P. 07E509. doi: 10.1063/1.3677769
37. Jafri S. H. M., Carva K., Widenkvist E., Blom T., Sanyal B., Fransson J., ... Leifer K. Conductivity engineering of graphene by defect formation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010. 43(4). P. 045404. doi: 10.1088/0022-3727/43/4/045404.
38. Jahanshahi M., Morad Rashidi A. & Asghar Ghoreyshi A. Synthesis and characterization of thermally-reduced graphene. *Iranian (Iranica) Journal of Energy & Environment*, 2013. 4(1).
39. Zhuang S., Nunna B. B., Boscoboinik J. A. & Lee E. S. Nitrogen-doped graphene catalysts: High energy wet ball milling synthesis and characterizations of functional groups and particle size variation with time and speed. *International Journal of Energy Research*, 2017. 41(15). P. 2535–2554. doi: 10.1002/er.3821
40. Chen D., Tao Q. Liao L. W. Liu, S. X. Chen, Y. X. & Ye S. Determining the Active Surface Area for Various Platinum Electrodes. *Electrocatalysis*, 2011. 2(3). P. 207–219. doi: 10.1007/s12678-011-0054-1
41. Tang Longhua, Ying Wang, Yueming Li, Hongbing Feng, Jin Lu and Jinghong Li. Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films. *Advanced Functional Materials* 19, no. 17. 2009. P. 2782–2789.
2. Morozov S. V., Novoselov K. S., Geim A. K. Electron transport in graphene. *UFN*. 2008. 178: 776–780. doi: 10.3367/UFNr.0178.200807h.0757
3. Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S. & Geim A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009. 81(1): 109–162. doi: 10.1103/revmodphys.81.109
4. Rao C. N. R., Biswas K., Subrahmanyam K. S. & Govindaraj A. Graphene, the new nanocarbon. *Journal of Materials Chemistry*. 2009. 19(17): 2457. doi: 10.1039/b815239j
5. Geim A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science*. 2009. 324(5934): 1530–1534. doi: 10.1126/science.1158877
6. Bolotin K. I., Sikes K. J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J. ... & Stormer H. L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid state communications*. 2008. 146(9–10): 351–355.
7. Avouris P. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices. *Nano Letters*. 2010. 10(11): 4285–4294. doi: 10.1021/nl102824h
8. Liu W.-W., Chai S.-P., Mohamed A. R. & Hashim U. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. 20(4): 1171–1185. doi: 10.1016/j.jiec.2013.08.028
9. Lee X. J., Hiew B. Y. Z., Lai K. C., Lee L. Y., Gan S., Thangalazhy-Gopakumar S. & Rigby S. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018. doi: 10.1016/j.jtice.2018.10.028
10. Mohan V. B., Lau K., Hui D. & Bhattacharyya D. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*. 2018. 142: 200–220. doi: 10.1016/j.compositesb.2018.013
11. Lee H. C., Liu W.-W., Chai S.-P., Mohamed
1. Lozovik Yu. E., Merkulova S. P., Sokolik A. A. Collective electronic phenomena in graphene. *UFN* 178. 2008. 757–776. doi: 10.3367/UFNr.0178.200807h.0757

REFERENCES

- A. R., Aziz A., Khe, C.-S. ... Hashim U. Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. *RSC Advances*. 2017. 7(26): 15644–15693. doi: 10.1039/c7ra00392g
12. Son M. & Ham M.-H. Low-temperature synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its applications. *FlatChem*. 2017. 5: 40–49. doi: 10.1016/j.flatc.2017.07.002
13. Yazdi G., Iakimov T. & Yakimova R. Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization. *Crystals*. 2016. 6(5): 53. doi: 10.3390/cryst6050053
14. Dato A. & Frenklach M. Substrate-free microwave synthesis of graphene: experimental conditions and hydrocarbon precursors. *New Journal of Physics*. 2010. 12(12): 125013. doi: 10.1088/1367-2630/12/12/125013
15. Yang Y., Liu R., Wu J., Jiang X., Cao P., Hu X., ... Su Y. Bottom-up Fabrication of Graphene on Silicon/Silica Substrate via a Facile Soft-hard Template Approach. *Scientific Reports*. 2015. 5(1): 1–7. doi: 10.1038/srep13480
16. Novoselov K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004. 306(5696): 666–669. doi: 10.1126/science.1102896
17. Chua C. K. & Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.* 2014. 43(1): 291–312. doi: 10.1039/c3cs60303b
18. Emiru T. F. & Ayele D. W. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*. 2017. 4(1): 74–79. doi: 10.1016/j.ejbas.2016.11.002
19. Haar S., Bruna M., Lian J. X., Tomarchio F., Olivier Y., Mazzaro R., ... Samorì P. Liquid-Phase Exfoliation of Graphite into Single- and Few-Layer Graphene with α -Functionalized Alkanes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2016. 7(14): 2714–2721. doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b01260
20. Wang C., Sun L., Dai X., Li D., Chen X., Xia W. & Xia W. Continuous synthesis of graphene nano-flakes by a magnetically rotating arc at atmospheric pressure. *Carbon*. 2019. 148: 394–402. doi: 10.1016/j.carbon.2019.04.015
21. Zhou Y., Wang N., Muhammad J., Wang D., Duan Y., Zhang X., ... Zhang Z. Graphene nanoflakes with optimized nitrogen doping fabricated by arc discharge as highly efficient absorbers toward microwave absorption. *Carbon*. 2019. 148: 204–213. doi: 10.1016/j.carbon.2019.03.034
22. Kyesmen P. I., Onoja A. & Amah A. N. Fullerenes synthesis by combined resistive heating and arc discharge techniques. *SpringerPlus*. 2016. 5(1): 1–7. doi: 10.1186/s40064-016-2994-7
23. Poudel Y. R. & Li W. Synthesis, properties and applications of carbon nanotubes filled with foreign materials: a review. *Materials Today Physics*. 2018. 7: 7–34. doi: 10.1016/j.mtphys.2018.10.002
24. Panteleimonov R., Boichuk O., Pershina K. & Ogenko V. Impact of the graphene synthesis and concentration conditions on electrical parameters of graphene – graphite system. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2021. 87(8): 127–137. doi: 10.33609/2708-129X.87.08.2021.127-137
25. Talukder N., Wang Y., Nunna B. B. & Lee E. S. Nitrogen-doped graphene nanomaterials for electrochemical catalysis/reactions: A review on chemical structures and stability. *Carbon*. (2021). 185: 198–214. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.09.025>
26. Karimzadeh A., Hasanazadeh M., Shadjou N. & Guardia M. de la. Optical bio(sensing) using nitrogen doped graphene quantum dots: Recent advances and future challenges. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2018. doi: 10.1016/j.trac.2018.08.012
27. Kaur M., Kaur M. & Sharma V. K. Nitrogen-doped graphene and graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in

- energy, sensors and environment. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2018. doi: 10.1016/j.cis.2018.07.001
28. Reddy B. J., Vickraman P. & Justin A. S. Electrochemical performance of nitrogen-doped graphene anchored nickel sulfide nanoflakes for supercapacitors. *Applied Surface Science*. 2019. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.292
29. Jalili S. & Vaziri R. Study of the electronic properties of Li-intercalated nitrogen doped graphite. *Molecular Physics*. 2011. 109(5): 687–694. doi:10.1080/00268976.2010.547523
30. Zhuang S., Nunna B. B., Mandal D. & Lee E. S. A review of nitrogen-doped graphene catalysts for proton exchange membrane fuel cells-synthesis, characterization, and improvement. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2018. 15: 140–152. doi: 10.1016/j.nanoso.2017.09.003
31. Śliwak A., Grzyb B., Díez N. & Gryglewicz G. Nitrogen-doped reduced graphene oxide as electrode material for high rate supercapacitors. *Applied Surface Science*. 2017. 399: 265–271. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.060
32. Xu Y., Tian B., Fang S., Guo W. & Zhang Z. Probing the interaction of water molecules with oxidized graphene by first principles. *The Journal of Physical Chemistry*. 2021. 125(8): 4580–4587.
33. Kim W., Javey A., Vermesh O., Wang Q., Li Y. & Dai H. Hysteresis Caused by Water Molecules in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors. *Nano Letters*. 2003. 3(2): 193–198. doi: 10.1021/nl0259232
34. Verdager A., Sacha G. M., Bluhm H. & Salméron M. Molecular Structure of Water at Interfaces: Wetting at the Nanometer Scale. *Chemical Reviews*. 2006. 106(4): 1478–1510. doi: 10.1021/cr040376l
35. Du X., Skachko I., Barker A. & Andrei E. Y. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology*. 2008. 3(8): 491–495. doi: 10.1038/nnano.2008.199
36. Panchal V., Cedergren K., Yakimova R., Tzalenchuk A., Kubatkin S. & Kazakova O. Small epitaxial graphene devices for magnetosensing applications. *Journal of Applied Physics*. 2012. 111(7): 07E509. doi: 10.1063/1.3677769
37. Jafri S. H. M., Carva K., Widenkvist E., Blom T., Sanyal B., Fransson J., ... Leifer K. Conductivity engineering of graphene by defect formation. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. 43(4): 045404. doi: 10.1088/0022-3727/43/4/045404.
38. Jahanshahi M., Morad Rashidi A. & Asghar Ghoreyshi A. Synthesis and characterization of thermally-reduced graphene. *Iranian (Iranica) Journal of Energy & Environment*. 2013. 4(1).
39. Zhuang S., Nunna B. B., Boscoboinik J. A. & Lee E. S. Nitrogen-doped graphene catalysts: High energy wet ball milling synthesis and characterizations of functional groups and particle size variation with time and speed. *International Journal of Energy Research*. 2017. 41(15): 2535–2554. doi: 10.1002/er.3821
40. Chen D., Tao Q., Liao L. W., Liu S. X., Chen Y. X. & Ye S. Determining the Active Surface Area for Various Platinum Electrodes. *Electrocatalysis*. 2011. 2(3): 207–219. doi: 10.1007/s12678-011-0054-1
41. Tang Longhua, Ying Wang, Yueming Li, Hongbing Feng, Jin Lu and Jinghong Li. Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films. *Advanced Functional Materials*. 2009. 19(17): 2782–2789.

Стаття надійшла 19.07.2022.