

УДК 546.26-162

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ НИТРАТА ГРАФИТА С ДИОКСАНОМ И ЭТИЛФОРМИАТОМ И ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ИХ ОСНОВЕ

А.А. Давыдова¹, Е.В. Ракша¹, В.А. Глазунова²,
В.В. Бурховецкий², Г.К. Волкова², Ю.В. Берестнева³, О.М. Падун¹,
А.Н. Вдовиченко¹, М.В. Савоськин¹

¹Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк

²Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк

³Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и защитного лесоразведения Российской академии наук, г. Волгоград

Синтезированы и исследованы соединения соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ) с этилформиатом и диоксаном. Изучены структурные характеристики полученных ССНГ методом рентгенофазового анализа и его способность к терморасширению. Методом расслоения тройного ССНГ и терморасширенного графита на его основе в этаноле под действием ультразвука получены углеродные наночастицы, микроструктура и морфология которых исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: соединения соинтеркалирования нитрата графита, терморасширенный графит, углеродные наночастицы, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия

DOI 10.26456/vtchem2019.3.13

Соединения интеркалирования графита образуются путем внедрения молекулярных или ионных слоев различных химических частиц (интеркалантов) в пространство углеродной матрицы. Это высоко анизотропные структуры, в которых межплоскостные расстояния между соседними слоями графита значительно увеличиваются без нарушения их целостности [1]. При взаимодействии графита с неорганическими кислотами – серной, азотной образуются соединения акцепторного типа [2]. Показано, что увеличить стабильность таких соединений можно путем получения на их основе более сложных соединений соинтеркалирования [2, 3], и в качестве соинтеркалантов могут выступать органические соединения различной природы. Такой подход открывает возможность регулировать стабильность соединений соинтеркалирования графита, что является перспективным для дальнейшего получения терморасширенного

графита и углеродных наночастиц на их основе [3, 4]. Научный интерес представляют не только однослойные структуры, но и материалы, состоящие из 2-10 графеновых слоев [5, 6]. Обладая высокой удельной поверхностью, прочностью, тепло- и электропроводностью такие частицы открывают большие перспективы их использования в различных областях науки и техники. На данный момент существует много методов получения углеродных наночастиц [7, 8], одним из которых является метод жидкофазного расслоения материалов под действием ультразвука, в структуре которых содержатся графеновые слои (графит, терморасширенный графит, соединения соинтеркалирования графита, оксид графита, фторид графита, углеродные нанотрубки) [5]. Данный подход открывает перспективу получения как малослойных, так и однослойных графеновых частиц и является наиболее технологичным методом коммерческого производства графена и графеноподобных частиц [9].

В данной работе представлены результаты по синтезу новых соединений соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ) с диоксаном и этилформиатом и оценке возможности получения на их основе терморасширенного графита (ТРГ) и углеродных наночастиц.

Экспериментальная часть

В работе использовали природный чешуйчатый графит Завальевского месторождения (Украина) марки ГТ-1 по ГОСТ 4596-75, с исходной зольностью 4,56 % мас. Предварительно графит обеззоливали обработкой концентрированными соляной и плавиковой кислотами в три этапа: 1 – кипячение в HCl; 2 – обработка HF; 3 – повторное кипячение в HCl. На каждом этапе определялась зольность графита по ГОСТ 17818.4-90. Зольность графита после очистки составила 0,01 % мас.

Синтез соединений соинтеркалирования на основе нитрата графита проводили в термостатируемом реакторе при 20°C. К навеске графита ГТ-1 добавляли азотную кислоту плотностью $\rho = 1,505 \text{ г/см}^3$ и перемешивали в течение 10 мин. Затем добавляли соинтеркалант – диоксан или этилформиат, либо их бинарную смесь (в соотношении 1 : 1 по объему), и перемешивали ещё 10 мин. Расходы дымящей азотной кислоты и соинтеркалантов соответственно составляли 0,6 см³ и 6 см³ на 1 г исходного графита. Далее твёрдую фазу отделяли фильтрованием и сушили при 20°C до постоянной массы.

Конечные продукты исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН - 3, излучение Cu K α , длина волны $\lambda_{\alpha} = 1,54181 \text{ \AA}$ (U = 30 кВ, I = 20 мА)). Дифрактограммы для нитрата графита и ССНГ записывали не позднее, чем через 1 час после синтеза.

На основе угловых положений пиков на дифрактограммах исходного графита, нитрата графита и ССНГ рассчитывали периоды идентичности (I_c , Å) в соответствии с уравнением:

$$I_c = l \cdot \frac{\lambda}{2 \sin \theta_i}, \quad (1)$$

где λ – длина волны излучения, Å;

θ_i – угол скольжения, °.

l – порядок отражения под углом θ_i .

Порядок отражения l максимальной интенсивности связан с номером стадии интеркалирования ССНГ n соотношением $l = n + 1$.

Высоту заполненного межслоевого пространства (d_i , Å) для нитрата графита и ССНГ определяли из соотношения:

$$d_i = I_c - (n - 1) \cdot 3,360, \quad (2)$$

где I_c – период идентичности, Å;

n – номер стадии интеркалирования (число графитовых плоскостей между соседними слоями интеркаланта);

3,360 Å – межплоскостное расстояние в исходном графите.

Морфологию поверхности частиц графита, нитрата графита и ССНГ исследовали с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа JSM – 6490LV (Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия). Режим работы микроскопа: ускоряющее напряжение – 10, 20 кВ, сила тока – $0,3 \dots 3,0 \cdot 10^{-10}$ А, увеличение – $\times 40 \dots \times 20000$, контраст во вторичных (SEI) и отраженных (обратно рассеянных) (BEI) электронах.

Коэффициент термического расширения нитрата графита и его соединений соинтеркалирования определяли с использованием ударного режима нагрева. В предварительно разогретую до 900 °С муфельную печь (Fisher Scientific Isotemp ® Model 650 Programmable Muffle Furnace) вносили в кювете из нержавеющей стали навеску нитрата графита или его соединений соинтеркалирования массой $m = 0,2$ г и выдерживали в течение 120 с. Затем кювету со вспученным графитом извлекали из муфельной печи, а ее содержимое переносили в стеклянный мерный цилиндр и замеряли объем полученной графитовой пены (V , см³). Коэффициент термического расширения для всех образцов определяли как среднее арифметическое трех параллельных измерений из соотношения:

$$K_V = \frac{V}{m}, \quad (3)$$

где K_V – коэффициент термического расширения, см³·г⁻¹;

V – объем графитовой пены, см³;

m – масса исходного анализируемого образца, г.

Исследования морфологии и структуры углеродных наночастиц проводили с использованием микроскопа JEM-200A фирмы «JEOL».

Образцы для микроскопии формировали на специально покрытых углеродом медных сетках из дисперсий ССНГ путем помещения капли дисперсии на сетку. Одновременно с микрофотографией ПЭМ получали картину электронной дифракции для определения кристаллической структуры образца.

Результаты и их обсуждение.

При получении соединений интеркалирования графита акцепторного типа концентрированная азотная кислота выступает окислителем и интеекалантом одновременно, поэтому для получения нитрата графита не требуется дополнительных реагентов. Модификация нитрата графита органическими соединениями зачастую ведет к его дополнительной стабилизации и в то же время способствует значительному увеличению способности к термическому расширению [3, 10]. Новые ССНГ получены при внедрении в нитрат графита этилформиата и 1,4-диоксана. Общая схема их получения приведена на рис. 1.

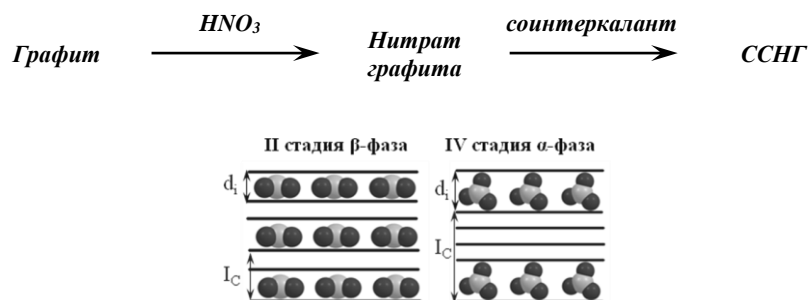


Рис. 1. Общая схема получения нитрата графита и ССНГ и структуры продуктов

Структурные изменения графита при его взаимодействии с азотной кислотой и последующей обработкой органическими соединениями исследованы методом рентгенофазового анализа. Рис. 2 иллюстрирует дифрактограммы исходного графита, нитрата графита, а также фрагменты дифрактограмм ССНГ. Первичный анализ полученных дифрактограмм показал, что этилформиат и 1,4-диоксан образуют двойные соединения соинтеркалирования с нитратом графита, а их комбинированное последовательное действие приводит к образованию нового тройного ССНГ.

На основе дифрактограмм определены значения периода идентичности (I_c , Å) и высоты заполненного межслоевого пространства (d_i , Å) нитрата графита и ССНГ (Рис. 1). В таблице представлены соответствующие значения для IV стадии. Для полученных ССНГ

наблюдается уменьшение I_c и d_i по сравнению с нитратом графита. Комбинированное действие диоксана и этилформиата ведет к более выраженной структурной реорганизации графитовой матрицы по сравнению с соинтеркалатами на основе индивидуальных соединений.

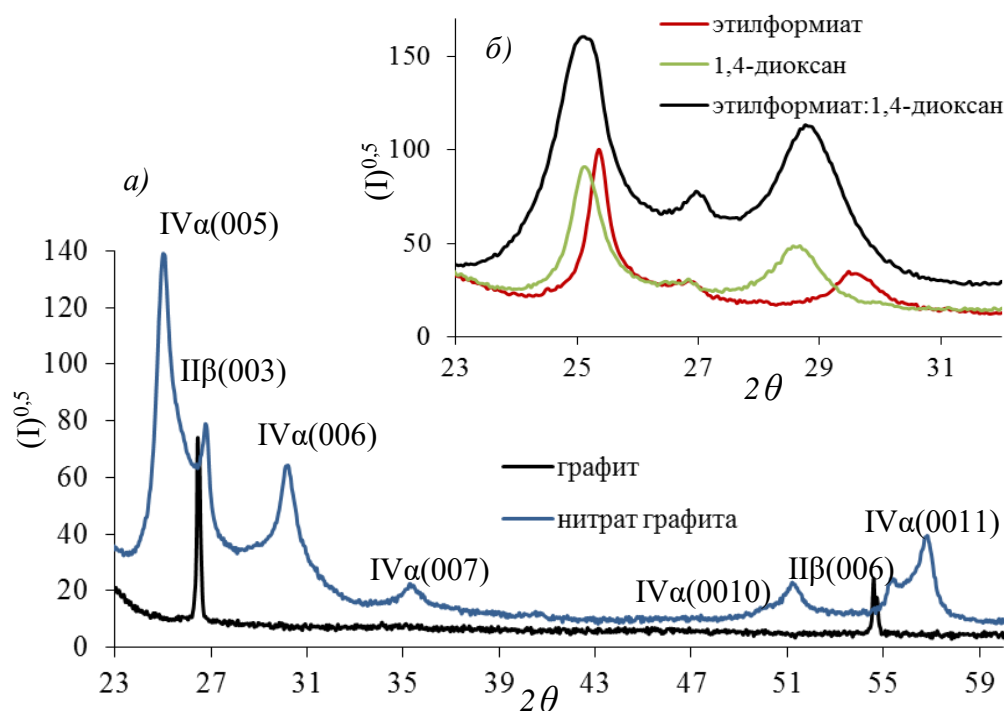


Рис. 2. Дифрактограммы графита ГТ-1 и нитрата графита на его основе – (а); двойных и тройного ССНГ – (б)

Таблица
Структурные характеристики и способность к термическому расширению графита и его соединений интеркалирования

Объект	$2\theta, ^\circ$	$I_c, \text{Å}$	$d_i, \text{Å}$	$K_v, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
Графит	26,52	6,721	-	-
Нитрат графита	25,00	17,809	7,729	250
ССНГ (диоксан)	25,12	17,725	7,645	260
ССНГ (этилформиат)	25,36	17,560	7,480	320
ССНГ (этилформиат – диоксан)	25,08	17,753	7,673	360

Для изучения способности полученных соединений к терморасширению образцы ССНГ подвергали термической обработке при

900 °С в ударном режиме нагрева. Полученные образцы, как и другие ССНГ, синтезированные нами ранее [10], обладают уникальной способностью к вспучиванию - увеличению объема в десятки и сотни раз при быстром нагревании до высокой температуры. Для количественной оценки способности полученных ССНГ к терморасширению использовали коэффициент термического расширения K_V . Следует отметить, что во всех трех случаях использование органического соинтеркаланта ведет к повышению значения K_V по сравнению с исходным нитратом графита (таблица). При обработке нитрата графита бинарной смесью этилформиата и 1,4-диоксана, образующееся тройное ССНГ характеризуется величиной K_V , превышающей соответствующие значения для двойных ССНГ на основе индивидуальных соинтеркаланта. Данный фактор косвенно указывает на повышение мольного содержания интеркаланта в полученном тройном ССНГ.

Исследование морфологии поверхности ССНГ выполнено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Типичные СЭМ-микрофотографии образцов исходного графита, нитрата графита и тройного ССНГ на основе диоксана и этилформиата при различном увеличении представлены на рис. 3. Видно, что как исходный графит, так и полученные соединения демонстрируют слоистую структуру. При небольшом увеличении внешний вид частиц нитрата графита и ССНГ мало отличается от исходного графита, однако при большем увеличении видно, что исходный графит (рис. 3 – *з*) более гладкий и компактный в отличие от ССНГ (рис. 3 – *е*).

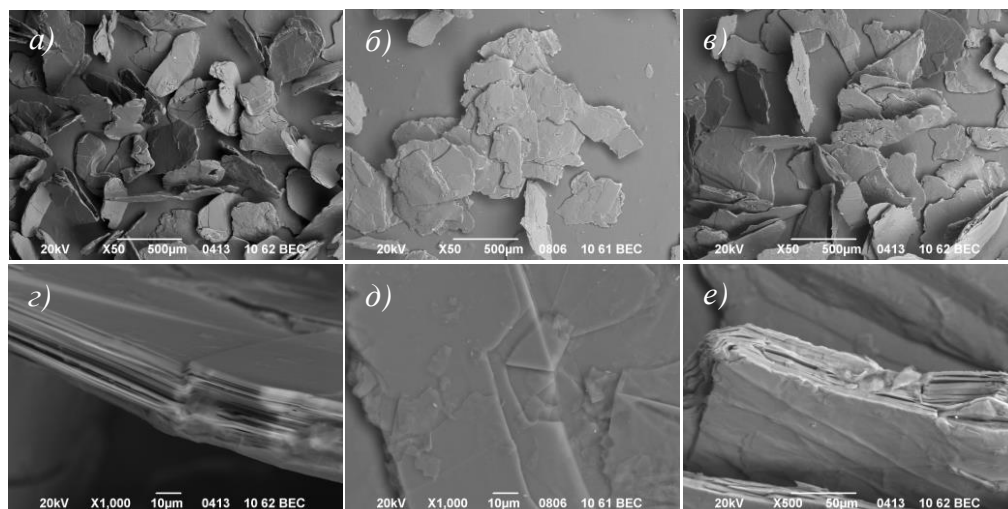
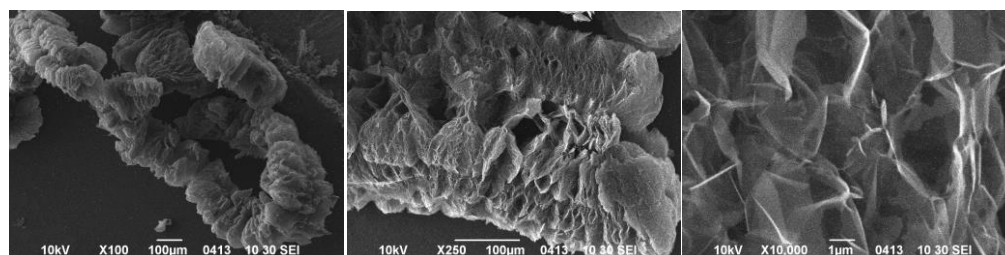


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии исходного графита (*a*, *з*); нитрата графита (*б*, *д*); и нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и диоксаном (*в*, *е*)

Морфология поверхности частиц, полученных в результате термической обработки тройного ССНГ, также исследована методом СЭМ. Удалению образующихся летучих веществ из внутреннего объема частиц интеркалированного графита предшествует образование газовых пузырей. Нарастание давления газа в них с увеличением температуры приводит к деформациям графитовых слоев при термическом ударе и образованию трещин в чешуйках. Типичные микрофотографии частиц ТРГ, полученного из тройного ССНГ, показаны на рисунке 4. Ширина видимых пор варьирует от 0,5 до 50 мкм.



Р и с . 4. СЭМ-микрофотографии терморасширенного графита, полученного из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и диоксаном

Варьирование природы соинтеркалантов позволяет регулировать стабильность ССНГ, и это открывает перспективы использования данных соединений для генерирования углеродных наночастиц.

Для получения углеродных наночастиц нитрат графита, последовательно соинтеркалированный этилформиатом и 1,4-диоксаном, обрабатывали ультразвуком (42 кГц, 70 Вт) в этиловом спирте в течение 1 ч. Далее суспензию наносили на специальную медную сеточку с углеродной подложкой и исследовали микроструктуру полученных частиц методом ПЭМ.

Следует отметить, что обработка образцов интеркалированного графита спиртами является широко используемым способом расслаивания графитовой матрицы без дополнительного температурного воздействия [11, 12].

Микрофотографии полученных углеродных наночастиц представлены на рис. 5. Уже при таком, относительно небольшом увеличении, видны графеноподобные частицы, причем края этих частиц во многих случаях подкручены. Однако обработка ССНГ этиловым спиртом не приводит к полному расслоению графитовой матрицы. В полученных таким образом образцах присутствуют и более плотные (до 100 атомных слоев) непрозрачные частицы. Плоскостные размеры образующихся графеноподобных частиц составляют от 1 до 5 мкм.

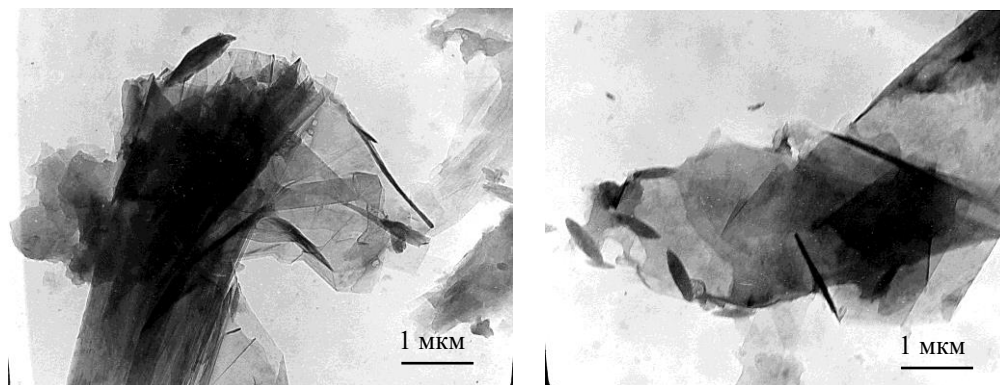


Рис. 5. Микрофотографии (ПЭМ) углеродных наночастиц, полученных расслоением нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и 1,4-диоксаном, в этаноле

По сравнению с ССНГ расслоение ТРГ в растворителях требует гораздо меньших усилий, благодаря особенностям его строения и более низкой энергии связи между графеновыми плоскостями. Графеноподобные частицы получали расслоением ТРГ на основе нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и диоксаном в тех же условиях. На микрофотографиях, представленных на рис. 6, видны графеноподобные, в целом плоские наночастицы, размером до нескольких десятков микрометров, дающие на картине дифракции электронов чёткие рефлексы гексагональной структуры. Полученные графеноподобные частицы имеют плоскостные размеры более 30 мкм. При высыхании таких частиц на аморфной углеродной подложке в течение 960 ч их структура не меняется. Судя по картине дифракции электронов, толщина таких частиц составляет от 3 до 7 атомарных слоев. В некоторых случаях это разориентированные монослои, наложенные друг на друга.

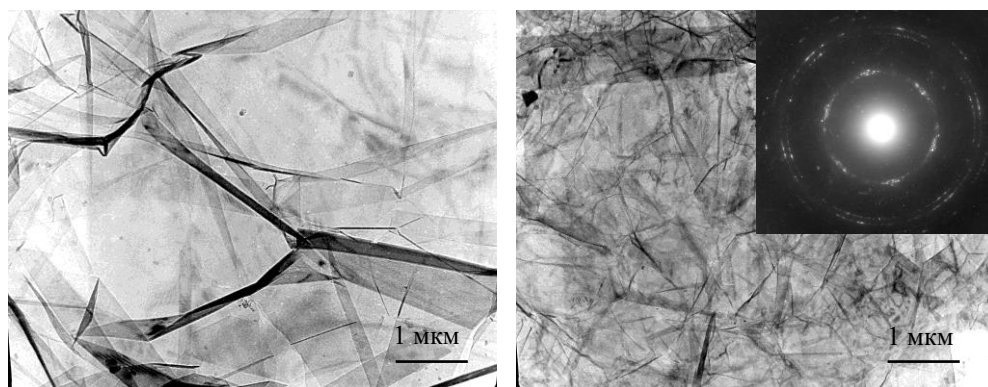


Рис. 6. Микрофотографии (ПЭМ) углеродных наночастиц, полученных обработкой ТРГ на основе нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и диоксаном, в этаноле

Таким образом, получено новое соединение соинтеркалирования нитрата графита с этилформиатом и диоксаном. Установлено, что тройное ССНГ обладает более высокой способностью к термическому расширению по сравнению с нитратом графита, модифицированным индивидуальными компонентами. При расслоении тройного ССНГ и ТРГ на его основе в этаноле под действием ультразвука установлено образование углеродных наночастиц различной структуры.

Список литературы

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // *Intercalat. Layer. Mater.* 1979. V. 6. P. 422–480.
2. Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. // *Изв. Акад. наук. Сер. Хим.* 2005. № 8. С. 1699–1716.
3. Savoskin, M.V., Yaroshenko A.P., Whyman G.E., Mysyk R.D. // *J. Phys. Chem. Sol.* 2006. V. 67. P. 1127–1131.
4. Savoskin M.V., Vdovichenko A.N., Raksha E.V., Berestneva Yu.V., Vishnevskij V.Yu., Padun A.P., Verbenko I.A., Yurasov Yu.I. // *Proceed. of the 2016 Intern. Conf. on «Physics, mechanics of new materials and their applications».* New York. 2017. Chap. 17. P. 115–120.
5. Rao C.N.R., Sood A.K., Voggu R., Subrahmanyam K. S. // *J. Phys.Chem. Lett.* 2010. V. 1. P. 572–580.
6. Грайфер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С., Ким С. Дж., Федоров В.Е. // *Успехи химии.* 2011. Т. 80. № 8. С. 784–804.
7. Savoskin M.V., Mochalin V.N., Yaroshenko A.P., Lazareva N.I., Konstantinova T.E., Barsukov I.V., Prokofiev I.G. // *Carbon.* 2007. V. 45. P. 2797–2800.
8. Y. Xin, B. Sun, X. Zhu [et al.] // *Vacuum.* 2018. V. 151. P. 90–95.
9. Xin Y., Sun B., Zhu X., Yan Z., Zhao X., Sun X. // *Vacuum.* 2018. V. 151. P. 90–95.
10. Savos'kin M.V., Yaroshenko A.P., Mysyk R.D., Vaiman G.E., Vovchenko L.L., Popov A.F. // *Theor. and Exper. Chem.* 2004. V. 40. P. 92 – 97.
11. Lee J.H., Shin D.W., Makotchenko V.G., Nazarov A.S., Fedorov V.E., Yoo J.H., Yu S.M., Choi J.Y., Kim J.M., Yoo J.B. // *Small.* 2010.V. 6, P. 58–62.
12. Grayfer E.D., Nazarov A.S., Makotchenko V.G., Kim S.J., Fedorov V.E. // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 3410–3414.

SYNTHESIS OF GRAPHITE NITRATE COINTERCALATION COMPOUNDS WITH DIOXANE AND ETHYLFORMATE AND CARBON NANOPARTICLES BASED ON THEM

A.A. Davydova¹, E.V. Raksha¹, V.A. Glazunova²,
V.V. Burhovetskiy², G.K. Volkova², Yu.V. Berestneva³, O.M. Padun¹,
A.N. Vdovichenko¹, M.V. Savoskin¹

¹Public Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk

²Public institution «Donetsk institute for physics and engineering named after A.A. Galkin», Donetsk

³Federal State Budget Scientific Institution «Federal Scientific Centre of Agroecology, Complex Melioration and Protective Afforestation of the Russian Academy of Sciences», Volgograd

Graphite nitrate cointercalation compounds (GNCCs) with dioxane and ethylformate were synthesized and investigated. The structural characteristics of the obtained GNCCs and their thermal expansion ability GSCCs were studied. Carbon nanoparticles were obtained by sonication of the studied GNCCs as well as pre-thermally expanded graphite based on them, in the ethanol. Microstructure and morphology of obtained particles were investigated by transmission electron microscopy.

Keywords: *graphite nitrate cointercalation compounds, thermoexpanded graphite, carbon nanoparticles, XRD, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy*

Об авторах:

ДАВЫДОВА Алина Александровна – младший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии ГУ «ИНФОУ», e-mail: ww-52007@yandex.ru.

РАКША Елена Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии ГУ «ИНФОУ», e-mail: elenaraksha411@gmail.com.

ГЛАЗУНОВА Валентина Александровна – научный сотрудник отдела физики и техники высоких давлений и перспективных технологий ГУ «ДонФТИ», e-mail: glasunova-2007@rambler.ru

БУРХОВЕЦКИЙ Валерий Викторович – научный сотрудник отдела физики и диагностики перспективных материалов ГУ «ДонФТИ», e-mail: val-bur@ukr.net.

ВОЛКОВА Галина Кузьминична – научный сотрудник отдела физики и техники высоких давлений и перспективных технологий ГУ «ДонФТИ», e-mail: volkova9586@mail.ru

Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2019. № 3 (37).

БЕРЕСТНЕВА Юлия Васильевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории биотехнологий ФНЦ агроэкологии РАН, e-mail: berestnevayuv@mail.ru

ПАДУН Ольга Михайловна – младший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии ГУ «ИНФОУ», e-mail: elenaraksha411@gmail.com

ВДОВИЧЕНКО Александр Николаевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, зам. директора по науке ГУ «ИНФОУ», e-mail: vdovychenko@mail.ru

САВОСЬКИН Михаил Витальевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, директор ГУ «ИНФОУ», e-mail: m.savoskin@yandex.ru

Поступила в редакцию 15 мая 2019 г.