

# МАЛОСЛОЙНЫЕ ГРАФЕНЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО СОИНТЕРКАЛАТА НИТРАТА ГРАФИТА С АЦЕТОНИТРИЛОМ И УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Ракша Е.В.<sup>1</sup>, Давыдова А.А.<sup>1</sup>, Осколкова О.Н.<sup>1</sup>, Сухов П.В.<sup>1</sup>, Гнатовская В.В.<sup>1</sup>, Глазунова В.А.<sup>2</sup>, Волкова Г.К.<sup>2</sup>, Бурховецкий В.В.<sup>2</sup>, Берестнева Ю.В.<sup>3</sup>, Савоськин М.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.А. Галкина, г. Донецк

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

elenaraksha411@gmail.com

Широкий спектр практического применения терморасширенного графита (ТРГ) обуславливает его активное использование в лабораторной практике для получения и исследования свойств новых материалов на его основе. Обычно, получение ТРГ осуществляется в несколько стадий: синтез терморасширяющегося соединения интеркалирования графита, его стабилизация и термическая обработка. В результате образуется ячеистая структура, объем которой значительно превышает объем исходного интеркалата. Наличие графитовых слоев в структуре ТРГ открывает перспективы его использования в качестве источника углерода при получении дисперсий малослойных графенов. В продолжение систематических исследований по синтезу и изучению свойств соединений соинтеркалирования нитрата графита [1, 2], а также ТРГ на их основе [3], осуществлен синтез соинтеркалата нитрата графита с уксусной кислотой и ацетонитрилом (ССНГ), получены образцы ТРГ на его основе и выполнено исследование морфологии углеродных наночастиц, образующихся в результате жидкофазного расслоения ТРГ при содействии ультразвука.

Терморасширенный графит, используемый в качестве предшественника углеродных наночастиц, получен обработкой соединения соинтеркалирования нитрата графита с ацетонитрилом и уксусной кислотой в режиме термоудара (900 °С). Для синтеза ССНГ использовали природный чешуйчатый графит марки ГТ-1 (Завальевское месторождение). Образующийся при взаимодействии графита и дымящей азотной кислоты нитрат графита обрабатывали органическими соинтеркалантами (уксусная кислота и ацетонитрил) в соотношении 1 : 1 по объему. Полученный ССНГ отфильтровывали и сушили на воздухе при комнатной температуре. Обобщенная схема синтеза ССНГ, получения ТРГ и наночастиц на его основе приведена на рис. 1

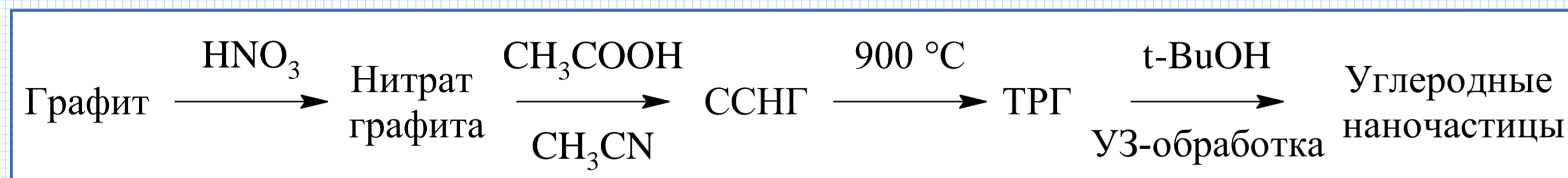


Рис. 1. Обобщенная схема получения ССНГ, ТРГ и углеродных наночастиц

По данным рентгенофазового анализа, ССНГ представляет собой смесь соединений II-й и IV-й стадий интеркалирования (рис. 2). ССНГ (IV-я стадия) характеризуется большими значениями периода идентичности и высоты заполненного интеркалантами слоя (см. таблицу) по сравнению с предшествующим нитратом графита. Фазовый состав ТРГ представлен графитом. На дифрактограмме ТРГ (рис. 3) отсутствуют характерные для предшествующего ССНГ рефлексы. Уширение и смещение в область меньших углов рефлекса 002, появление достаточно интенсивного рефлекса 101 указывает на увеличение межплоскостного расстояния между соседними углеродными слоями и частичную разупорядоченность графитовых слоев, формирующих стенки ячеистой структуры ТРГ.

СЭМ-микротографии образцов иллюстрируют слоистую структуру, как исходного графита, так и полученного ССНГ, ячеистую структуру ТРГ (рис. 3). Наблюдается изменение микроstructures частиц при образовании ССНГ – частичное расслаивание. ТРГ характеризуется ячеистой структурой. Размер видимых пор в структуре ТРГ достигает 20 мкм.

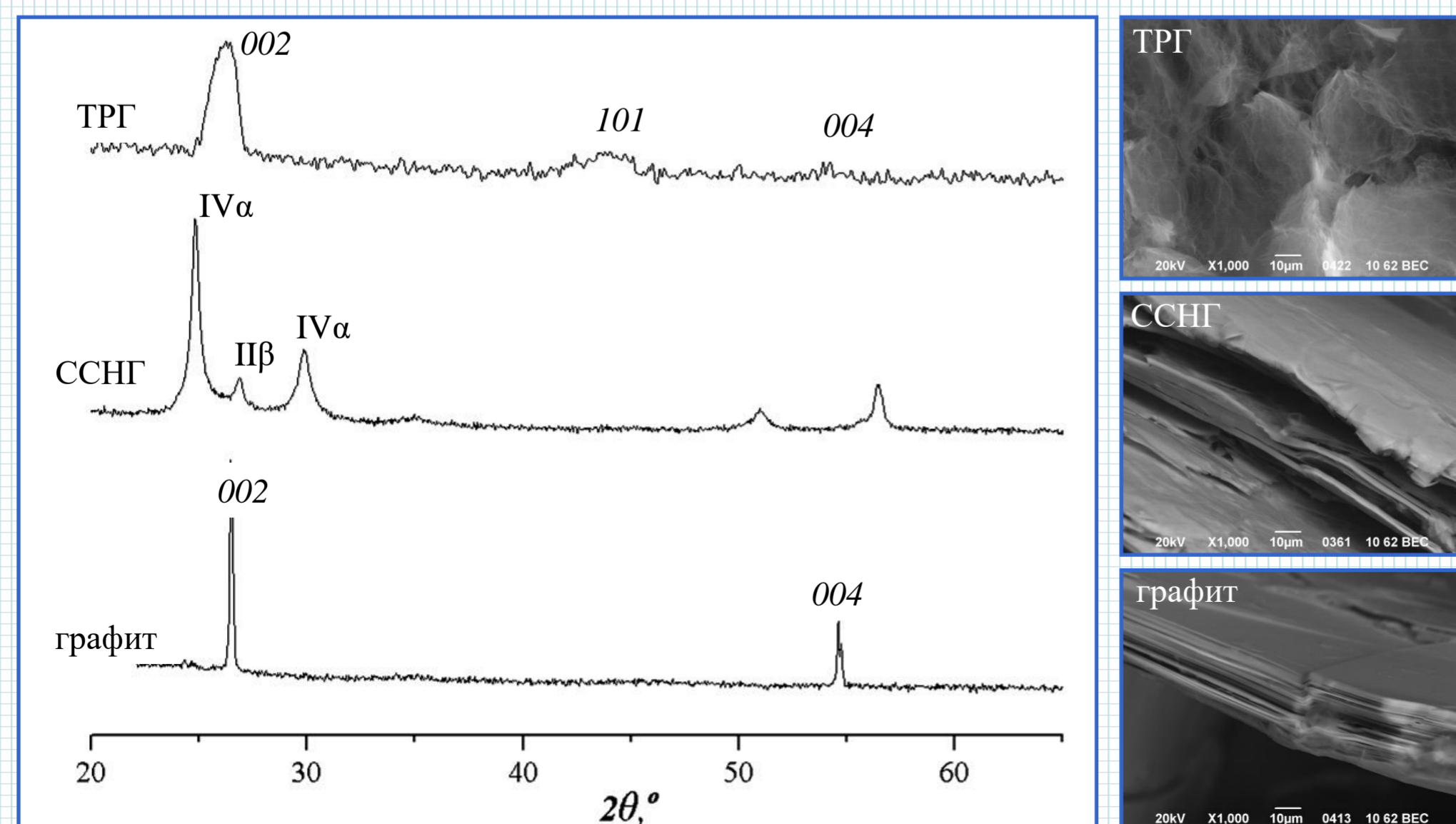


Рис. 3. Дифрактограммы и типичные СЭМ-изображения частиц исходного графита, ССНГ и ТРГ

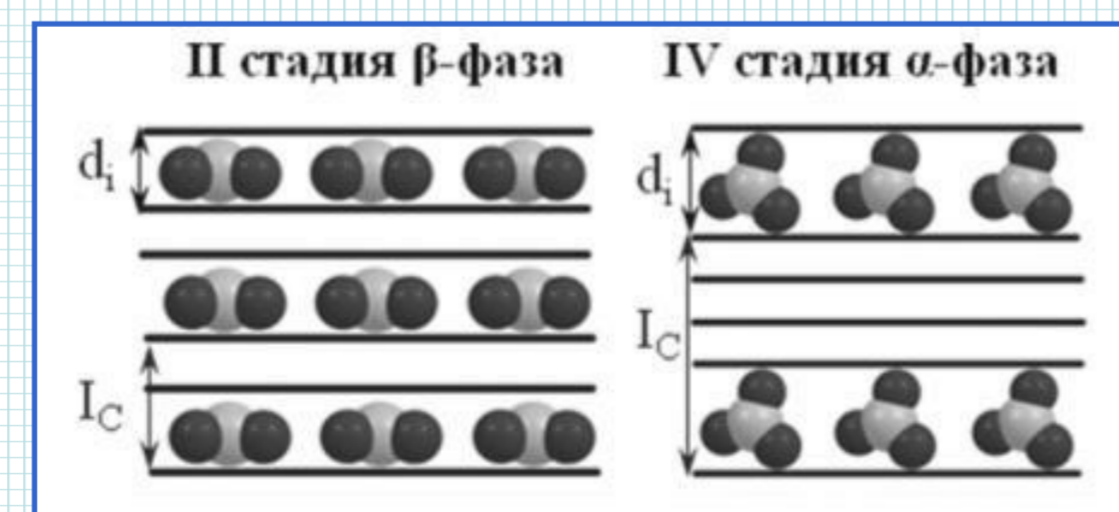


Рис. 2. Схематическое представление структуры нитрата графита и ССНГ

$d_i$  – высота заполненного слоя, Å

$I_c$  – период идентичности, Å

$n$  – номер стадии интеркалирования

$$d_i = I_c - (n-1) \cdot 3.360(\text{Å})$$

	II стадия β-фаза		IV стадия α-фаза	
	$d_i$ , Å	$I_c$ , Å	$d_i$ , Å	$I_c$ , Å
Нитрат графита	6.634	9.994	7.729	17.809
ССНГ	6.605	9.965	7.870	17.950

Полученный на основе тройного соинтеркалата ТРГ демонстрирует предорганизованную структуру для получения на его основе малослойных графенов. Дисперсии углеродных наночастиц получали методом жидкофазного расслоения ТРГ в среде *трет*-бутанола при содействии ультразвука (1 ч, 22 кГц, 470 Вт). Морфология полученных частиц исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

При расслоении ТРГ в *трет*-бутаноле образуются преимущественно малослойные графены. На рис. 4 приведены типичные микротографии графеноподобных частиц, для которых на картине электронной дифракции выбранной области присутствуют несколько наборов четких гексагональных рефлексов, повернутых друг относительно друга. Следовательно, наблюдаемые частицы представляют собой малослойные графены, плоскости которых разориентированы друг относительно друга. Интенсивности рефлексов внутреннего ( $I_1$ ) и внешнего круга ( $I_2$ ) микроэлектроннограмм зачастую совпадают, что характерно для малослойных графенов (число слоев более 3-х). Однако обнаружены также частицы, для которых наблюдается соотношение  $I_1 < I_2$  (двуслойные графены) и  $I_1 > I_2$  (однослойные графены).

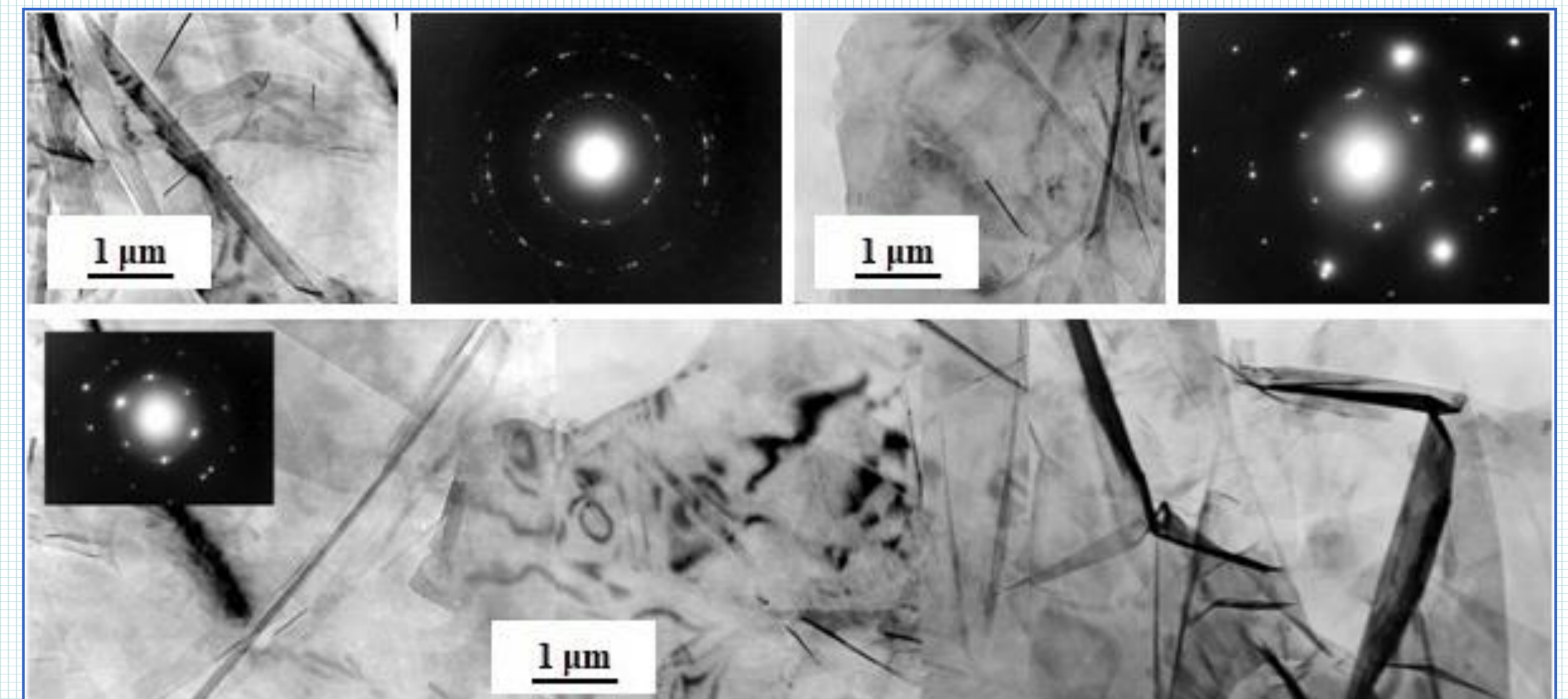


Рис. 4. Типичные ПЭМ изображения и микроэлектроннограммы выбранных областей малослойных графенов, полученных расслоением ТРГ в *трет*-бутаноле под действием ультразвука

Таким образом, образование ССНГ и его последующее терморасширение сопровождается существенной структурной реорганизацией графитовой матрицы на микро- и макроуровнях. Указанные изменения обеспечивают предорганизованную структуру ТРГ для генерирования малослойных графенов.

## Литература:

- Davydova A.A., Raksha E.V., Glazunova V.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. P. 324-331.
- Raksha E.V., Davydova A.A., Volkova G.K. et al. // J. Physics: Conference Series. 2021. Vol. 2052. Article No.012035.
- Ракша Е.В., Глазунова В.А., Осколкова О.Н. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2021. – Вып. 13. – С. 777-787.