

Как видно из этих рисунков, диаграммы состояния резорцин (Р) – гидрохинон (Г) и пирокатехин (П) – гидрохинон (Г) являются диаграммами эвтектического типа: для первой системы эвтектика приходится на состав 67% Р+33%Г при температуре  $T_3=363$  К, а во второй — 70% П+30%Г, при  $T_3=360$  К.

Причина образования диаграмм состояния эвтектического типа в системах резорцин – гидрохинон и пирокатехин – гидрохинон, по-видимому, заключается в том, что индивидуальные диоксибензолы имеют разные кристаллические модификации при высоких температурах: ромбический резорцин и ромбоэдрический гидрохинон, моноклинный пирокатехин и ромбоэдрический гидрохинон.

Кроме того, относительно слабые дипольные моменты молекул гидрохинона  $C_6H_4(OH)_{2-1,4}$  с гидроксилами  $OH$  в *пара*-положении не позволяют образовывать нуклеофильные водородные связи с молекулами резорцина  $C_6H_4(OH)_{2-1,3}$  с гидроксилами  $OH$  в *мета*-положении в системе резорцин – гидрохинон и пирокатехина  $C_6H_4(OH)_{2-1,2}$  с гидроксилами  $OH$  в *орто*-положении в системе пирокатехин – гидрохинон. Данное обстоятельство может способствовать «свободе выбора» своих молекул при кристаллизации смесей ниже температуры ликвидус: в доэвтектической области — пирокатехина, в заэвтектической области — гидрохинона. По-видимому, подобная же ситуация имеет место и в системе резорцин – гидрохинон со смесью молекул *m*-диоксибензола  $C_6H_4(OH)_{2-1,3}$  с молекулами *p*-диоксибензола  $C_6H_4(OH)_{2-1,4}$ .

*Работа выполнена по госбюджетной тематике по линии Министерства образования и науки Украины в области фундаментальных исследований*

### Литература

1. Александров В.Д. Построение диаграммы состояния резорцин – пирокатехин методами термического анализа / В.Д. Александров, В.А. Постников, Н.В. Щebetовская // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2010. — Вип. 15(163). — С. 92–98.

2. Александров В.Д. Исследование переохлаждений при кристаллизации пирокатехина и резорцина / В.Д. Александров, В.А. Постников // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2004. — Вип. 77. — С. 7–12.

3. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. — М.: Химия, 1981. — 519 с.

*О Щebetовская Н.В., 2011*

*Надійшла до редколегії 10.11.2010*

УДК 546.26-162:66.094.3:661.669

**Е.С. Папаянина, М.В. Савоськин, А.Н. Вдовиченко, М.Ю. Родыгин, И.Е. Носырев** (ИнФОУ им. Л.М. Литвиненко НАН Украины), **Ю.Е. Черныш, И.Г. Бородкина, Г.С. Бородкин** (НИИФОХ ЮФУ РАН)

### ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДА ГРАФИТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

*Установлено влияние ультразвука на химический и гранулометрический состав оксида графита. Определены размеры частиц различных фракций оксида графита и установлен их химический состав. Действием ультразвука на оксида графита получен ковалентный гидроксид графита  $C_3OH$ .*

*Ключевые слова: оксид графита, ультразвук, функционализация, дезагрегация, ковалентный гидроксид графита.*

### Введение

Одним из путей получения углеродных нанобъектов, в частности, графенов, является последовательность процессов окисления-расслоения-восстановления графита, ключевая стадия которой — образование оксида графита. Стадию расслоения оксида графита, ведущую к собственно наночастицам, обычно реализуют путем воздействия на водную суспензию оксида графита ультразвуком [1–4] или СВЧ-излучением [5]. Зачастую ультразвуковое воздействие успешно комбинируют с химическим [1–5].

С учетом многообразия возможных эффектов ультразвуковой обработки было проведено исследование как физических (измельчение, дезагрегация, агрегация), так и химических аспектов воздействия ультразвука на оксид графита. Особое внимание было уделено изменению состава функциональных групп оксида графита.

### Экспериментальная часть

Синтез оксида графита осуществляли по методу Броди [6] в системе графит/ $\text{HNO}_3$ / $\text{KClO}_3$ . К 1 г графита (Superior Graphite Co. 2935 APH, USA) в 40 см<sup>3</sup> азотной кислоты ( $d = 1,52$  г/см<sup>3</sup>) при температуре 0–2°С маленькими порциями добавляли 16 г хлората калия и выдерживали реакционную смесь при той же температуре в течение 24 часов. Затем температуру повышали до 55–60°С и поддерживали ее в течение еще 24 часов. Полученную суспензию отфильтровывали на фильтре Шотта, осадок промывали до pH фильтрата 6–7. Промытый оксид графита высушивали (30–40 мм рт. ст., 50°С) до постоянной массы.

Навеску 330–370 мг оксида графита в 250 мл дистиллированной воды вносили в седиментационную ячейку и обрабатывали ультразвуком (лабораторная ультразвуковая установка ИЛ 100-6/1, частота 21,2 кГц, мощность 300 Вт) в течение заданного времени.

Фракционный состав дисперсной фазы определяли седиментометрическим методом по методике [7]. Общая длительность седиментации составляла ~24 часа. Средний размер частиц оценивали по формуле:

$$d_{эфф} = 2 \sqrt{\frac{9\eta V}{2g\Delta\rho}}$$

где  $\eta$   $\frac{3}{4}$  вязкость среды, Па·с;  $V$   $\frac{3}{4}$  скорость седиментации частицы, м/с;  $\Delta\rho$   $\frac{3}{4}$  разность плотностей частиц оксида графита и дисперсионной среды, кг/м<sup>3</sup>.

В расчетах было использовано приближение, что частицы оксида графита имеют сферическую форму и плотность  $1,6 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>. Для дисперсионной среды использовали значения плотности и вязкости дистиллированной воды при 20°С  $998$  кг/м<sup>3</sup> и  $1,005 \cdot 10^{-3}$  Па·с соответственно.

В ходе эксперимента удалось выделить две фракции — грубую (осадок после 24 часов седиментации) и мелкую (частицы оксида графита в надосадочной жидкости).

Морфологию поверхности и элементный состав частиц исходного и обработанного ультразвуком оксида графита исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM-6490LV со встроенным энергодисперсионным (EDX) анализатором.

Содержание пероксидных групп определяли по взаимодействию оксида графита с йодидом натрия в спиртовой среде [8, 9]. Суммарное содержание спиртовых, эпоксидных и пероксидных групп (активных в отношении йодида) определяли по их способности восстанавливаться йодидом калия в кислой водной среде [10, 11]. Количества гидроксильных и эпоксидных групп в отдельности находили по разнице суммарного содержания активных кислородсодержащих групп и пероксидных групп с учетом содержания водорода в веществе. Содержание карбоксильных групп определяли методом обратного кислотно-основного титрования. Остаток между содержанием кислорода в веществе и суммарным содержанием кислорода в карбоксильных, гидроксильных, эпоксидных и пероксидных группах относили к карбонильным группам.

### Результаты и обсуждение

Содержание мелкой и грубой фракций оксида графита при различных временах обработки дисперсии ультразвуком приведено в табл.1.

**Таблица 1.** Содержание мелкой и грубой фракций оксида графита в зависимости от времени обработки ультразвуком его водной дисперсии

Время обработки ультразвуком, мин.	0	5	40	45	55	70	165	255
Содержание фракции с $d_{эфф.} \geq 17,6$ мкм, %	83±6	21±2	28±2	13±1	53±4	46±3	21±2	38±3
Содержание фракции с $d_{эфф.} \leq 1,4$ мкм, %	0	36±3	38±3	46±4	16±1	18±2	35±3	24±2

Средний эффективный диаметр ( $d_{эфф.}$ ) частиц грубой фракции осадка оказался не менее 17,6 мкм. Диаметр частиц мелкой фракции, то есть частиц, которые остаются во взвешенном состоянии после 24 часов седиментации, составляет не более 1,4 мкм.

Более детальные данные по зависимости содержания грубой фракции оксида графита от времени действия ультразвука приведены в табл.2.

**Таблица 2.** Содержание грубой фракции оксида графита при варьировании времени ультразвуковой обработки его водной дисперсии

$t$ , мин.	%	$t$ , мин.	%	$t$ , мин.	%
0	83±6	35	17±2	70	46±4
5	41±3	40	28±2	165	21±2
10	52±2	45	13±1	225	38±3
15	21±2	50	19±2	240	26±2
20	21±2	55	53±4	270	41±3
25	30±3	60	26±2	300	48±4
30	36±3	65	19±2	330	47±4

Элементный состав поверхности исходного и обработанного ультразвуком оксида графита, приведен в табл.3.

Таблица 3. Элементный состав поверхности оксида графита\*

Элемент	Суммарная длительность ультразвуковой обработки, минуты				
	0	15	45	50	330
Содержание элемента, %					
C	55,24±15,49	58,46±3,17	57,15±1,37	56,88±1,62	51,28±9,14
O	35,13±4,72	40,62±3,72	41,63±0,84	41,56±1,73	41,25±2,16
H	**	0,92	1,23	1,56	7,48

Примечание:

\* – по данным энергодисперсионного (EDX) анализа

\*\* – показатель не определен

Функционализацию оксида графита в процессе воздействия ультразвука иллюстрирует табл.4.

Таблица 4. Функционализация оксида графита в зависимости от времени обработки ультразвуком

Количество функциональных групп, ммоль/г	Время воздействия ультразвуком, минуты				
	0	15	45	50	330
Пероксидные	1,5±0,1	1,6±0,1	1,3±0,1	1,0±0,1	1,3±0,1
Эпоксидные	4,7±0,4*	5,9±0,4	3,5±0,3	3,0±0,3	0*
Гидроксильные	0*	6,8±1,4	11,2±2,0	15,0±1,2	19,3±0,4*
Карбоксильные	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1
Карбонильные	14,0±3,0	9,0±4,0	11,0±3,0	6,0±3,0	3,0±2,0

Примечание:

\* – определено в допущении, что гидроксильные группы образуются из эпоксидных групп

Дифференциальные гранулометрические кривые (рис.1) показывают, что до обработки ультразвуком (0 минут) преобладающая часть оксида графита

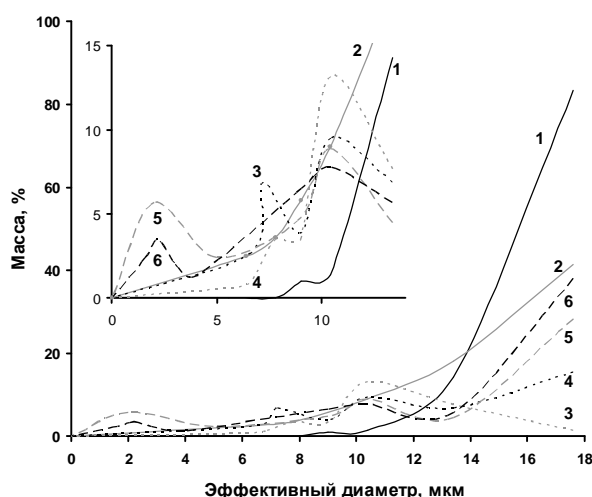
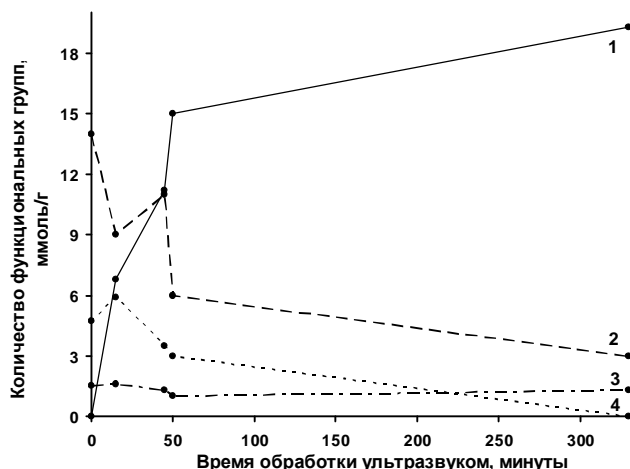


Рис. 1. Дифференциальные гранулометрические кривые. Время обработки ультразвуком: 1 – 0 мин; 2 – 5 мин; 3 – 10 мин; 4 – 15 мин; 5 – 40 мин; 6 – 225 мин

представляет собой крупную фракцию с  $d_{эфф} = 10-18$  мкм. После 5 минут воздействия ультразвуком содержание грубой фракции уменьшается до ~40%, что свидетельствует о разрушении крупных агломератов оксида графита. Одновременно начинает фиксироваться средняя фракция,  $d_{эфф} = 6-8$  мкм (до 3%).

Содержание грубой фракции монотонно уменьшается и к 15 минутам обработки приближается к нулю. С этого времени начинает проявляться мелкая фракция ( $d_{эфф}=0-4$  мкм), содержание которой достигает максимума 6% за 40 минут.



**Рис.2.** Зависимость количества функциональных групп в оксиде графита от времени обработки ультразвуком: 1 – гидроксильных; 2 – карбонильных; 3 – пероксидных; 4 – эпоксидных

уменьшением содержания эпоксидных групп. Это подтверждается установленной линейной корреляцией:

$$[\text{C-OH}] = (-2,15 \pm 0,35) \left[ \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right] + (19,73 \pm 1,29) \quad (1)$$

Наклон прямой  $(-2,15 \pm 0,35)$ , заданной уравнением (1), с хорошей точностью соответствуют схеме, подразумевающей, что гидроксильные группы образуются преимущественно путем гидролиза эпоксидных групп, которые к концу обработки фактически исчезают.

Количество карбонильных групп в процессе обработки ультразвуком уменьшается и к концу обработки составляет не более 4,0 ммоль/г. Содержание пероксидных групп в течение всего процесса не превышает 1,5 ммоль/г.

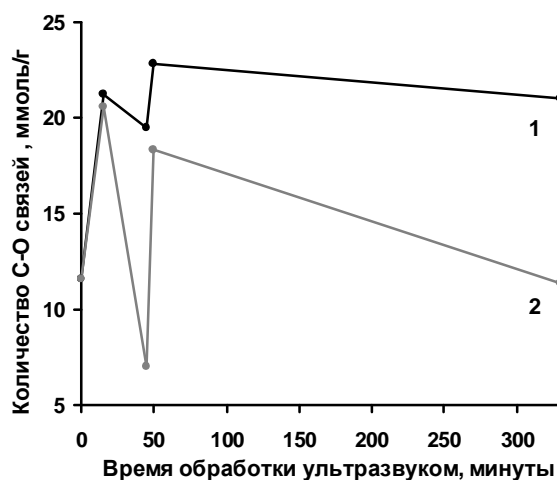
В целом, содержание активных кислородсодержащих групп в результате акустического воздействия возрастает приблизительно в 2 раза, причем наибольший вклад в общую картину ультразвуковой функционализации оксида графита вносят гидроксильные группы. Предельное содержание гидроксильных групп, достигнутое нами в сонохимических экспериментах, составляет 19,73 ммоль/г, что соответствует формуле продукта  $\text{C}_3\text{O}_H$ . Таким образом, полученный продукт можно назвать ковалентным гидроксидом графита.

Кроме того, было отдельно определено количество связей C-O,

Примечательно, что при дальнейшей обработке ультразвуком содержание грубой фракции снова возрастает и достигает ~40% к 225 минутам. При этом содержание мелкой фракции в дисперсии снижается до ~3,5%.

Как показывают результаты, приведенные на рис. 2, одновременно с изменениями в гранулометрическом составе происходит химическая модификация оксида графита.

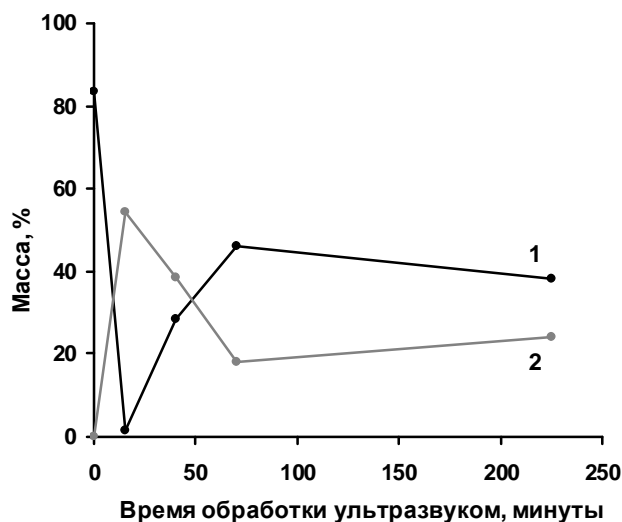
В процессе обработки оксида графита ультразвуком количество гидроксильных групп увеличивается с одновременным уменьшением содержания эпоксидных групп. Это подтверждается



**Рис. 3.** Зависимость содержания связей C-O в грубой (1) и мелкой фракциях (2) от времени обработки ультразвуком

способных восстанавливаться йодид-ионом в кислой среде для грубой ( $d_{эфф.} \geq 17,6$  мкм) и мелкой ( $d_{эфф.} \leq 1,4$  мкм,) фракций оксида графита в процессе воздействия ультразвуком (рис. 3).

Эту картину интересно сопоставить с одновременным изменением содержания этих фракций (рис. 4).

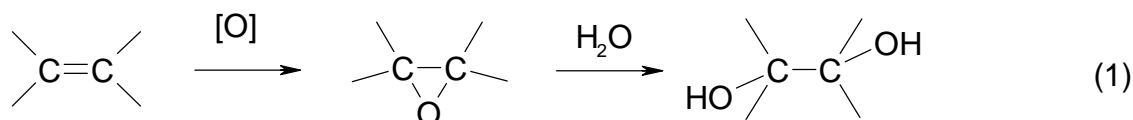


**Рис. 4.** Изменение количества оксида графита в грубой (1) и мелкой (2) в зависимости от времени обработки ультразвуком

Исходя из всех вышеприведенных данных, процессы, происходящие в оксиде графита при обработке его ультразвуком в водной среде, можно условно разделить на этапы, как по химическим превращениям, так и по изменению содержания грубой и мелкой фракций.

Первый этап: 0–15 мин обработки ультразвуком, в это время происходит измельчение грубых агрегатов, их содержание падает, одновременно начинает образовываться мелкая фракция. Количество активных связей С-О возрастает как в грубой, так и в

мелкой фракции, что происходит преимущественно за счет образования эпоксидных групп (схема 1), претерпевающих дальнейшее превращение в гидроксильные группы:



Мы полагаем, что необходимый для образования эпоксидов активный кислород (перекись водорода) образуется за счет сонолиза воды. Это подтверждается выделением йода при обработке ультразвуком раствора йодида калия в тех же условиях, что и при обработке оксида графита.

Хорошо заметное на рис. 2 уменьшение содержания карбонильных групп на фоне роста количества гидроксильных пока не нашло своего объяснения и требует дальнейших исследований.

Второй этап: 15–40 мин. Содержание активных связей С-О в оксиде графита, особенно в мелкой фракции, уменьшается. При этом происходит дальнейшее образование гидроксильных групп за счет гидролиза эпоксидных групп (схема 1).

Обработка ультразвуком в течение 50 минут приводит к увеличению количества активных связей С-О как в грубой, так и, в большей степени, в мелкой фракции, что может свидетельствовать об активной функционализации частиц мелкой фракции.

При 70 минутной обработке ультразвуком продолжается снижение доли мелкой фракции и увеличение доли грубой. Практически единственным результатом дальнейшей обработки ультразвуком является увеличение содержания гидроксильных групп на фоне снижения количества остальных функциональных групп (рис. 2).

Таким образом, в начале обработки ультразвуком агрегаты частиц оксида графита измельчаются и подвергаются химическим превращениям. Образующаяся мелкая фракция формирует агрегаты за счет образования дополнительных функциональных групп, тем самым обогащая грубую фракцию более функционализированным веществом.

### Выводы

Установлено, что воздействие ультразвука на суспензию оксида графита в водной среде приводит не только к его дезагрегации, но и к химической модификации. Продукт, полученный при продолжительной обработке ультразвуком, идентифицирован нами как ковалентный гидроксид графита. Время обработки ультразвуком определяет как размер, так и химический состав частиц.

### Литература

1. Lisa M.Viculis Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets. / Lisa M.Viculis, Julia J.Mack, Oren M.Mayer, H.Thomas Hahn, Richard B.Kaner. // J.Mat.Chem. — 2005. — Vol.15, № 9. — P. 974–978.
2. Savoskin M.V. Carbon nanoscrolls produced from acceptor-type graphite intercalation compounds. / Michael V.Savoskin, Vadym N.Mochalin, Alexander P.Yaroshenko, Nina I.Lazareva, Tatjana E.Konstantinova, Igor V.Barsukov, Iouri G.Prokofiev. // Carbon. — 2007. — Vol. 45, № 14. — P. 2797–2800.
3. Jing Li. Nafion–graphene nanocomposite film as enhanced sensing platform for ultrasensitive determination of cadmium. / Jing Li, Shaojum Guo, Yuemin Zhai, Erkang Wang // Electrochem.Comm. — 2009. — Vol. 11, № 5. — P. 1085–1088.
4. Stankovich S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. / S.Stankovich, D.A.Dikin, R.D.Piner, K.A.Kohlhaas, A.Kleinhammes, Y.Jia, Yue Wu, SonBinh T.Nguyen, R.S.Ruoff // Carbon. — 2007. — Vol. 45, № 7. — P. 1558–1565.
5. Viculis L.M. A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls. / Lisa M.Viculis, Julia J.Mack, Richard B.Kaner // Science. — 2003. — Vol. 299, № 5611. — P. 1361.
6. Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites. / Raquel Verdejo, Fabienne Barroso-Bujans, Miguel Angel Rodriguez-Perez, Jose Antonio de Saja and Miguel Angel Lopez-Manchado. // J. Mater. Chem. — 2008. — Vol. 18, №19. — P. 2221–2226.
7. Пасынский А.Г. Коллоидная химия. — М.: Высшая школа, 1959. — 267 с.
8. Lorf A. Structure of Graphite Oxides Revisited. / A.Lorf, H.He, M.Forster, J.Klinowski. // J. Phys. Chem. B. — 1998. — Vol. 102, № 23. — P. 4477–4482.
9. Rodriguez A.M. A mechanism proposal for oxidation to graphite oxide. Some new aspects of graphite oxidation at 0°C in liquid medium. / Rodriguez A.M., Jimenez P.S.R. // Carbon. — 1986. — Vol. 24, № 2. — P. 163–167.
10. Кучер Р.В. Структура ископаемых углей и их способность к окислению / Р.В. Кучер, В.А. Компанец, Л.Ф. Бутузова. — К.: Наукова думка, 1980. — С. 88–108.
11. Kokatnur V.R. Iodometric Determination of Peroxygen in Organic Compounds. / Kokatnur V.R., Murray J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1941. — Vol. 63, №5. — P. 1432–1433.

*О Папаянина Е.С., Савоськин М.В., Вдовиченко А.Н., Родыгин М.Ю., Носырев И.Е., Черныш Ю.Е., Бородкина И.Г., Бородкин Г.С., 2011*

*Надійшла до редколегії 20.12.2010.*