

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), **В. В. Бурховецкий, О. А. Горбань** (ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины), **И. Г. Бородкина** (НИИФОХ ЮФУ РАН)

ПОСТАКУСТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ВОДНОЙ СРЕДЫ НА ОКСИД ГРАФИТА

Установлено постакустическое влияние водной среды на оксид графита, обработанный ультразвуком. Определена зависимость между степенью функционализации оксида графита и его способностью к агрегации-деагрегации при длительном пребывании в воде.

Ключевые слова: оксид графита, обработка ультразвуком, постакустическое действие, агрегация, деагрегация, грубая фракция.

Введение

Углеродные наноматериалы привлекают внимание исследователей широчайшими потенциальными возможностями их практического использования. Сейчас сложилась ситуация, когда для фуллеренов, нанотрубок и наноалмазов уже достаточно разработаны, если не промышленные, то хотя бы препаративные методы получения, поэтому их свойства интенсивно изучаются. Исследование же таких объектов, как углеродные нанопластины и наносвитки, сдерживается недостаточным развитием методов их получения.

Типичны попытки получения углеродных нанообъектов такого рода с использованием в качестве сырья соединений интеркалирования графита [1]. В рамках этого подхода исследовались процессы расслоения интеркалятов как донорной [2, 3], так и акцепторной природы [4], с одновременным восстановлением центров первичного окисления. Другим возможным путем получения углеродных нанообъектов, в частности, графенов, является последовательное окисление-расслоение-восстановление графита. Ключевой стадией при этом является образование оксида графита. Стадию расслоения соединений углерода, ведущую к наночастицам, обычно реализуют воздействием ультразвуком [1–4] или СВЧ-излучением [5] на водную суспензию слоистого соединения.

Взаимодействие мощных акустических волн с веществом, особенно в жидкой среде, может приводить не только к физическим, но и химическим превращениям. Типичным примером последних является окислительно-восстановительные реакции, протекание которых обусловлено опосредствованным действием ультразвуковых волн. Реакции происходят в жидкой фазе между растворенным соединением и продуктами ультразвукового расщепления воды.

Известно, что при действии акустических колебаний на макромолекулы полимеров отмечаются их химическая модификация [6]. Можно предположить, что подобный результат будет иметь место и при использовании ультразвука для образования углеродных нанообъектов из оксида графита, так как по исходным размерам его частицы сопоставимы с полимерными мицеллами. Кроме того, для объектов таких размеров становится заметной роль не только

кавитационных процессов и связанных с ними химических преобразований, но и механических сил, возникающих в результате действия ультразвукового излучения и разрушающих частицы на уровне разрыва ковалентных связей. Это размывает условную границу между физическим и химическим воздействием акустических колебаний на дисперсию.

В предыдущей работе нами было исследовано действие ультразвука не только на гранулометрический, но и химический состав оксида графита. Кроме того, было замечено, что при длительном пребывании в воде оксида графита, обработанного ультразвуком, его гранулометрический состав изменяется. Целью данной работы является изучение постакустического влияния водной среды на процессы агрегации-деагрегации частиц оксида графита.

Экспериментальная часть

Синтез оксида графита осуществляли по методу Броди в системе графит/ $\text{HNO}_3/\text{KClO}_3$ [7]. К 1 г графита (Superior Graphite Co. 2935 APH, USA) в 40 см³ азотной кислоты ($d = 1,52 \text{ г/см}^3$) при температуре 0–2°C маленькими порциями добавляли 16 г хлората калия. Навеску оксида графита в дистиллированной воде обрабатывали ультразвуком в течение заданного времени.

Фракционный состав дисперсной фазы определяли седиментометрическим методом по методике [8]. Суспензию оксида графита перед измерениями перемешивали до однородности в течение 15 минут. Средний размер частиц оценивали по формуле:

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

где η — вязкость среды, Па·с; V — скорость седиментации частицы, м/с; $\Delta\rho$ — разность плотностей частиц оксида графита и дисперсионной среды, кг/м³. В расчетах исходили из допущения, что частицы оксида графита имеют сферическую форму и плотность $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$.

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 иодидом натрия в спиртовой среде [9, 10]. Суммарное содержание спиртовых, эпоксидных и пероксидных групп (активных в отношении йодида-иона) определяли по их способности восстанавливаться иодидом калия в кислой водной среде [11, 12]. 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.

Дополнительно было изучено влияние водной среды на оксид графита и установлено, что химический состав при длительном пребывании в воде не изменяется.

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

Результаты и обсуждение

Содержание грубой фракции оксида графита, определенное непосредственно после действия ультразвука, представлено на рис. 1.

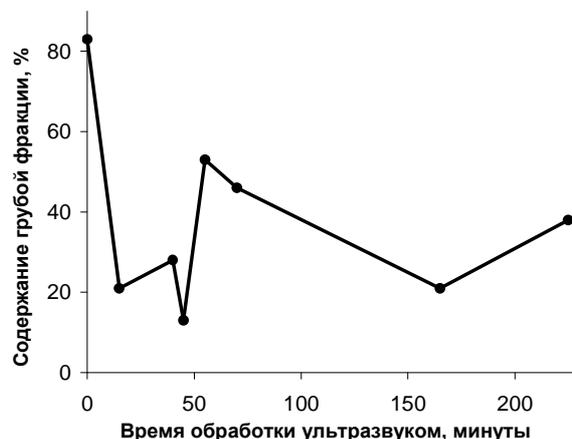


Рис.1. Зависимость содержания грубой фракции от времени действия ультразвука

Кроме того, был выполнен седиментационный анализ этих же образцов оксида графита, но при различном времени выдержки в водной среде (табл. 1).

Таблица 1. Содержание грубой фракции в обработанном оксиде графита после пребывания в водной среде

Время пребывания в воде, сутки	Содержание фракции с $d_{эфф.} \geq 17,6$ мкм, %			
	Время обработки ультразвуком, минуты			
	15	30	40	45
0	21±2	36±3	28±2	13±1
1	27±2	38±3	56±4	44±3
4		29±2		
7		31±2	49±4	44±3
8				42±3
12			35±3	
13		33±2		

Значения показателей функционализации оксида графита приведены в табл. 2.

Изменения в оксиде графита, происходящие при его ультразвуковой обработке условно разделены нами на этапы (рис. 1). За первые 15 минут обработки ультразвуком происходит измельчение грубой фракции с образованием тонкой. Параллельно идет дополнительная функционализация вещества (табл. 2). За время от 15 до 50 минут отмечается дальнейшее измельчение грубой фракции. После же 50 минут обработки начинается увеличение доли грубой фракции за счет агрегации частиц тонкой фракции, что объясняется образованием функциональных групп на их поверхности.

Таблиця 2. Показатели функционализации 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:

* – показатель определен в допущении, что уменьшение вклада эпоксидных групп и увеличение содержания гидроксильных групп происходят взаимосвязано

Изменения в содержании грубой фракции суспензий оксида графита после их обработки ультразвуком показаны рис. 2 и табл.1.

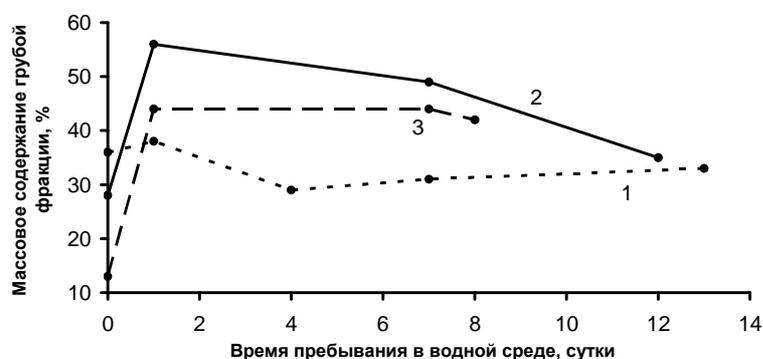


Рис. 2. Содержание грубой фракции оксида графита обработанного ультразвуком (1 – 30 мин.; 2 – 40 мин.; 3 – 45 мин.) при разном времени пребывания в водной среде

Следует отметить, что увеличение времени действия ультразвука с 30 до 45 минут приводит к уменьшению содержания грубой фракции с ~37% до 14% при определении ее непосредственно после обработки ультразвуком.

Образец оксида графита (SGO-30)* после 30-минутной обработки ультразвуком в течение первых суток подвергся агломерации за счет образования системы водородных связей в небольшой степени (рис. 2), затем отмечается уменьшение содержания грубой фракции, причем ее количество становится меньше, чем непосредственно после обработки ультразвуком.

Дальнейшее поведение дисперсии при длительном пребывании в водной среде оказывается неожиданным.

В первые сутки в образцах SGO-40 и SGO-45 агрегация происходит более интенсивно, из чего можно заключить, что образцы, подвергнутые более длительной обработке ультразвуком, более склонны к агломерации в водной среде. Можно отметить, что процессы самопроизвольного разрушения агломератов в образцах SGO-30 и SGO-40 становятся преобладающими спустя сутки, а для образца SGO-40 процесс дезагломерации останавливается — в интервале 1–8 суток содержание грубой фракции остается неизменным в пределах погрешности.

Приведенные наблюдения можно объяснить таким образом: действие ультразвука приводит как к измельчению частиц, так и к химической модификации их поверхности. Увеличение количества функциональных групп способствует агломерации частиц оксида графита как при действии

* Здесь и далее число в аббревиатуре означает время обработки ультразвуком в минутах

ультразвука, так и на первые сутки спустя. Далее конкурентное действие молекул воды приводит к разрушению системы водородных связей, обеспечивающих агрегацию частиц.

Выводы

Действие ультразвука на водную дисперсию оксида графита приводит к измельчению агрегатов частиц и химической модификации оксида графита. Образцы, подвергшиеся более длительной обработке ультразвуком, характеризуются большим содержанием гидроксильных групп и склонностью частиц коллоидного уровня дисперсности к агрегации. Постакустическое действие водной среды приводит к некоторой дезагрегации осадка. Обнаружено, что чем продолжительнее было воздействие ультразвука на суспензию оксида графита, тем менее, впоследствии наблюдалось дезагрегирующее влияние воды.

Литература

1. Chang-Duk Kim Preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide / Chang-Duk Kim, Bong-Ki Min, Woo-Sik Jung // Carbon. — 2009. — Vol. 47. — № 6. — P. 1610–1612.
2. Lisa M. Viculis A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls / Lisa M. Viculis, Julia J. Mack, Richard B. Kaner // Science. — 2003. — Vol. 299, № 5611. — P. 1361.
3. 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.
4. Michael V. Savoskin 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.
5. Jing Li Nafion–graphene nanocomposite film as enhanced sensing platform for ultrasensitive determination of cadmium / Jing Li, Shaojun Guo, Yuemin Zhai, Erkang Wang // Electrochem. Comm. — 2009. — Vol. 11, № 5. — P. 1085–1088.
6. Маргулис М.А. Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях / Маргулис М.А. — М.: Высшая школа, 1984. — 272 с.
7. Raquel Verdejo 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.
8. Пасынский А.Г. Коллоидная химия / Пасынский А.Г. — М.: Высшая школа, 1959. — 267 с.
9. 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.
10. 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.
11. Кучер Р.В. Структура ископаемых углей и их способность к окислению / Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф. — К.: Наукова думка, 1980. — С. 88–108.
12. 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.

© Папаянина Е.С., Савоськин М.В., Вдовиченко А.Н., Родыгин М.Ю., Носырев И.Е., Бурховецкий В.В., Горбань О.А., Бородкина И.Г., 2011

Надійшла до редколегії 10.02.2011 г.