

СИНТЕЗ НАНОБЛОКІВ ТЕРМОРОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ З ГІДРОФІЛЬНОЮ ПОВЕРХНЕЮ

Д.Б. Наседкін, К.В. Войтко, О.М. Бакалінська, Ю.В. Плюто

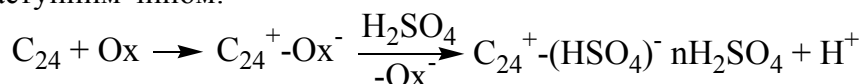
*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

Запропоновано метод гідрофілізації терморозширеного графіту (ТРГ) шляхом його рідкофазної обробки в суміші сірчаної та азотної кислот. В результаті ТРГ набуває властивості повністю змочуватися водою і може бути суспендований в водному середовищі. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено зміну хімічного складу поверхні ТРГ внаслідок зазначеної обробки, а титрометричним методом Бьома кількісно оцінений склад основних типів поверхневих кисневмісних функціональних груп, загальна концентрація яких сягає 9,1 ммоль/г. Встановлено, що гідрофілізація призводить до суттєвого зменшення товщини графенових наноблоків з відповідним зниженням кількості графенових шарів з 102 до 15.

Вступ

Терморозширений графіт (ТРГ) є наноматеріалом з унікальними фізико-хімічними властивостями. На відміну від природного графіту, насипна вага якого складає близько 1 г/см³, а питома поверхня лише близько 1 м²/г, відповідні показники для ТРГ сягають 0,001–0,1 г/см³ та 10–100 м²/г [1, 2, 3]. Якщо природний графіт існує у формі послідовних графенових шарів, розташованих на відстані 0,335 нм один від одного і зв'язаних слабкими ван-дер-ваальсовими силами [4, 5], то терморозширений графіт складається з окремих графенових наноблоків [7,8].

Перша стадія синтезу ТРГ включає окислювальне інтеркалювання, в результаті чого молекули інтеркалтанту проникають між графеновими шарами [7, 9, 10]. На прикладі утворення бісульфату графіту схема в спрощеному вигляді може бути зображена наступним чином:



Під час другої стадії – термоудару – різкому нагріванні до 873–1473 К протягом кількох секунд чи хвилин відбувається швидке газоутворення за рахунок інтеркалтанту (в даному випадку молекул H₂SO₄), що призводить до розшарування щільної структури графіту в місцях розташування інтеркалтанту та утворення окремих графенових наноблоків [11, 12, 13]



Такі макрохарактеристики ТРГ як насипна вага та питома поверхня напряму залежать від розміру графенових наноблоків [14, 15]. Головною характеристикою цього матеріалу на нанорівні є розмір окремих графенових наноблоків ТРГ, кількість графенових шарів в них, а також їх гідрофобно-гідрофільні характеристики.

Поверхня природного графіту та ТРГ є гідрофобною, що обмежує можливості їх використання в водних дисперсіях. Гідрофільні графенові нанолісти (наноблоки) можуть бути синтезовані шляхом реакції нанолістів оксида графіту з полі(4-стирол сульфонатом натрію) та одночасним відновленням гідразингідратом в гідротермальних умовах. Органофільні графенові нанолісти були синтезовані також шляхом реакції нанолістів оксида графіту з октадециламіном та відновленням гідрохіноном [16]. В патентній заявці США 20080025898 (2008) описаний спосіб часткової гідрофілізації

поверхні графіту нанесенням шару TiO_2 , ZrO_2 або SiO_2 [17]. В роботі [18] з метою гідрофілізації графітового порошку його кип'ятили спершу в водному розчині NaOH , а потім HNO_3 .

Метою роботи була розробка простого методу гідрофілізації поверхні ТРГ з метою його подальшого використання в водних композиціях для синтезу функціональних покриттів.

Експериментальна частина

Терморозширений графіт (ТРГ) синтезували шляхом терморозкладання на повітрі (900°C , 10 сек.) сполук інтеркальованого графіту, синтезованих з природного графіту марки ГСМ-1 (графіт спеціальний малозольний Завальєвського родовища, ГОСТ 17022). Інтеркалювання природного графіту проводили концентрованою (95 %) сірчаною кислотою в присутності пероксиду водню (30 %) при кімнатній температурі протягом 1 год. з наступним промиванням дистильованою водою до нейтрального рН та висушуванням при кімнатній температурі до постійної ваги. Співвідношення компонентів інтеркаляційної суміші – $\text{C} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1,00 : 5,90 : 0,8$.

З метою надання ТРГ гідрофільних властивостей проводили окиснювальну обробку його поверхні в кислотному середовищі. Для формування на поверхні гідрофільних функціональних груп зразок ТРГ вносили у суміш концентрованих сірчаної (95 %) та азотної (68 %) кислот (3:1 за об'ємом) і інтенсивно перемішували протягом 6 год. при температурі 110°C . Після окислювальної термообробки зразок відфільтровували і промивали дистильованою водою до нейтрального рН. Після цього кип'ятили в дистильованій воді протягом 30 хв., знову промивали дистильованою водою і висушували при кімнатній температурі до постійної ваги (вихід 30–40 % ваг.). Отриманий таким чином зразок в подальшому має назву ТРГ-Ок.

Вимірювання крайового кута змочування проводили на самостійно сконструйованій установці, укомплектованій цифровим мікроскопом з ручним фокусуванням і можливістю 200-кратного збільшення, а також шприцом на 500 мкл з рідиною для змочування. Об'єм краплі сягав близько 10 мкл. Горизонтальне положення поверхні зразку контролювали за двопозиційним ватерпасом. Розрахунок значення крайового кута змочування проводили на основі методу Мека [19] за допомогою спеціально розробленого для установки програмного забезпечення.

Інфрачервоні спектри зразків одержували на спектрометрі Nicolet NEXUS FTIR з використанням приставки дифузного відбиття "SMART Collector" в області $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (роздільна здатність 4 см^{-1}). Для цього зразки змішували з KBr (Fluka, для IR spectroscopy) у співвідношенні 1:100 по масі.

Якісну та кількісну характеристику функціональних груп на поверхні зразка ТРГ-Ок проводили титруванням за Бьомом [20]. До наважки матеріалу додавали 0,05 М розчини HCl , NaHCO_3 , Na_2CO_3 або NaOH , диспергували в ультразвуковій бані протягом 15 хв. (частота 40 кГц), струшували протягом 24 год. Після струшування для аналізу відбирали розчин над зразками. Кількість основних та сумарну кількість кисневмісних груп визначали методом прямого потенціометричного титрування розчинів HCl та NaOH [21] (виявлена відсутність лужних груп на поверхні зразків), карбоксильних та лактонних груп - методом зворотного потенціометричного титрування розчинів NaHCO_3 та Na_2CO_3 , що прореагували з поверхневими групами зразку. Кількість фенольних груп визначали за різницею між сумарною кількістю кисневмісних груп та сумою карбоксильних і фенольних груп.

Структурні характеристики зразків визначали методом дифракції рентгенівських променів на приладі ДРОН-3М (ЛОМО, Росія). Дифрактограми реєстрували з використанням $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154178\text{ нм}$) випромінювання аноду (потужність і сила

струму дорівнювали 30 кВт і 20 мА відповідно), Ні фільтра у відбитому промені і геометрії зйомки за Брегом-Брентано.

Обговорення результатів

Внаслідок кислотної обробки зразок ТРГ набуває гідрофільних властивостей. Як видно з Рис. 1, необроблений ТРГ знаходиться на поверхні води, в той час як зразок ТРГ-Ок повністю осідає на дно.

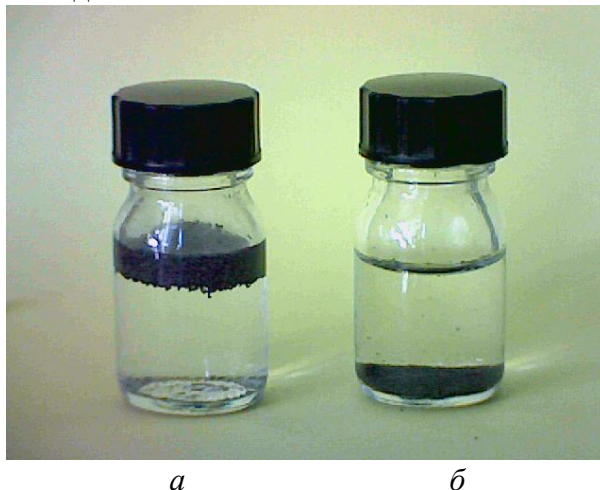


Рис. 1. Змочування водою зразків вихідного ТРГ (а) та гідрофілізованого ТРГ-Ок (б).

В якості кількісної характеристики ступеня гідрофобності досліджуваних зразків, вимірювали крайовий кут змочування їх поверхні водою (Рис. 2). Крайовий кут змочування необробленого зразка ТРГ був стабільним у часі і сягав 56° , а поверхня зразку ТРГ-Ок швидко вбирала всю рідину – значення крайового кута змочування через 2 сек. після нанесення краплі становило близько 20° .

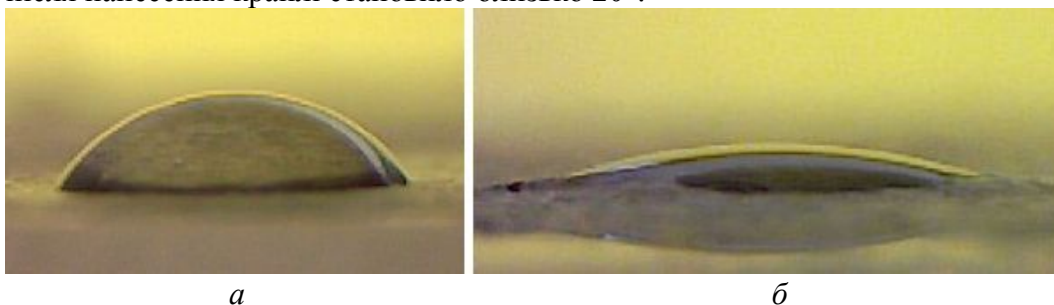
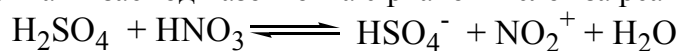


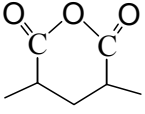

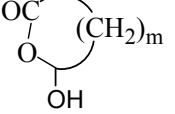
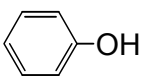
Рис. 2. Крайовий кут змочування поверхні зразків ТРГ (а) та ТРГ-Ок (б) водою.

ІЧ спектри зразків ТРГ та ТРГ-Ок (Рис. 3) свідчать про те, що в процесі гідрофілізації зразка ТРГ відбуваються суттєві зміни складу функціональних груп на його поверхні. По-перше, спостерігається збільшення інтенсивності смуг в області 1620 і 1450 см^{-1} , що відповідають валентним коливанням $\text{C}=\text{O}$ зв'язків карбоксильних, лактонних і спряжених кето-естерних поверхневих груп. По-друге, збільшується інтенсивність смуг в області $1150\text{--}1040\text{ см}^{-1}$, що відповідають симетричним валентним коливанням зв'язків $\text{C}-\text{O}$ етерних, епоксидних і фенольних поверхневих функціональних груп в різному структурному оточенні [22, 23]. Це відбувається внаслідок окиснення поверхні наноблоків ТРГ під дією нітроній-катиону NO_2^+ [22], що утворюється в результаті взаємодії азотної та сірчаної кислот за реакцією:



По-третє, в зразку найбільш звертає на себе увагу висока інтенсивність смуг в області 3400–3100 cm^{-1} , які відповідають коливанням О–Н груп.

Результати титрування за Бьомом [20] вказують на досить високу концентрацію кислотних кисневмісних груп на поверхні зразка ТРГ-Ок. Через відмінну кислотність цих груп вони були вирізненні нейтралізацією розчинами різної лужності: NaHCO_3 , Na_2CO_3 та NaOH . Встановлено, що кислотні властивості поверхні зразка ТРГ-Ок

спричинені наявністю карбоксильних $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ (у тому числі циклічних ангідридів , лактонних , або лактольних  та фенольних  груп.

Визначена таким чином їх концентрація становила відповідно 5,19, 2,28 та 1,63 ммоль/г. Загальна концентрація кисневмісних функціональних груп становить 9,1 ммоль/г. Для порівняння у випадку одношарового оксиду графену це значення становить близько 7,5 ммоль/г [24]. Через погану змочуваність у водному середовищі титрування зразка вихідного ТРГ не проводили.

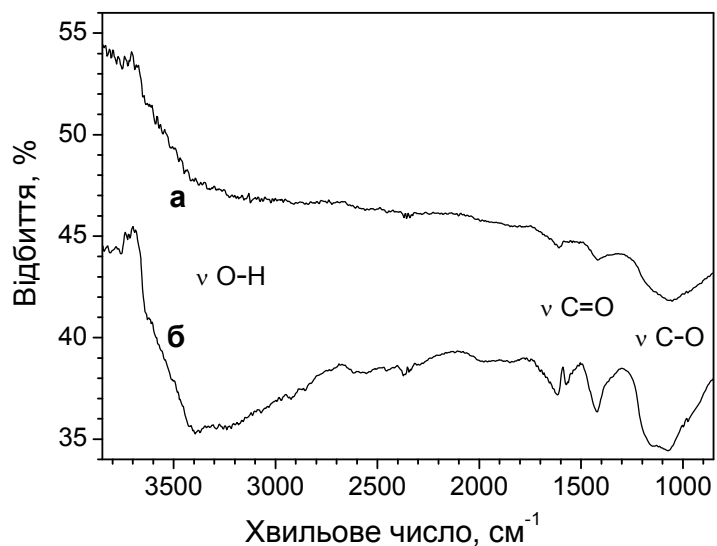


Рис. 3. ІЧ спектри зразків вихідного ТРГ (а) та гідрофілізованого ТРГ-Ок (б).

На дифрактограмах синтезованих зразків чітко вирізняються рефлекси площин (002) в області кута 2Θ близько 26 градусів. Поява нових рефлексів не спостерігається. Зокрема, відсутні рефлекси в області 10–14 градусів, характерні для оксиду графіту [25, 26], а також рефлекси графіту (100) та (101) в області 41–44 градусів, характерні для ромбоєдричної та турбостратної структур [2, 5]. Незначний зсув рефлексу (002) у зразку ТРГ-Ок в бік менших кутів свідчить про несуттєве збільшення міжплощинної відстані. Отже в результаті гідрофобізуючої обробки якісні зміни молекулярної будови ТРГ не відбувається і зберігається графітоподібна структура.

При детальному розгляді рефлексів (002), наведених на Рис. 4 б і 4 в, помітно значне уширення піку при переході від зразку ТРГ до ТРГ-Ок. Розмір кристалітів зразку ТРГ був оцінений аналогічно роботі [27] з аналізу уширення піків дифрактограми, що відбувається внаслідок когерентного розсіяння рентгенівських променів.

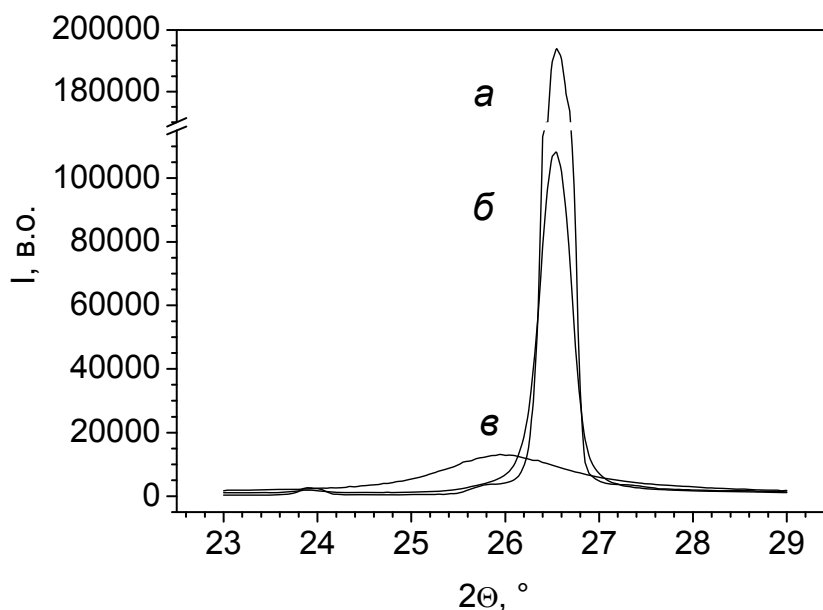


Рис. 4. Дифрактограми зразків графіту (а), ТРГ (б) та ТРГ-Ок (в) в області рефлексу (002).

Розмір зони когерентного розсіяння D визначали за рівнянням Дебая-Шеррера $D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$ [28], де K – коефіцієнт форми кристаліту, що для випадку кубічної форми дорівнює 0,94; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, θ – брегівський кут, β – значення уширення піку, що визначається за рівнянням Уоррена [29] $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ як відхилення значення напівширини B досліджуваного зразка від значення напівширини b стандарту. В якості стандарту використовували кристалічний α -SiO₂ [30] з рефлексом порівняння (101).

Для визначення кількості графенових шарів, що утворюють наноблки зразків ТРГ та ТРГ-Ок, товщину ділили на міжплощинну відстань, розраховану за рівнянням Бреґа

$$d_{nm} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\Theta)} \quad [4].$$

Результати розрахунків наведено в табл.

Таблиця. Розрахунок товщини наноблоків в зразках ТРГ і ТРГ-Ок

Назва зразка	графіт	ТРГ	ТРГ-Ок	α -SiO ₂
Положення α_1 , град.	26,50	26,51	25,97	26,70
ПШПВ, град. (2Θ)	0,273	0,360	1,671	0,259
Товщина наноблоку, нм	–	34,26	5,17	–
Середня кількість шарів	–	102	15	–

З проведених розрахунків слідує, що відмінність у положенні рефлексу (002) в зразках ТРГ і ТРГ-Ок відповідає збільшенню відстані між графеновими шарами в останньому на 0,007 нм. Крім того, внаслідок гідрофілізуючої обробки спостерігається значне диспергування наноблоків ТРГ: середня товщина зменшується більш ніж в шість разів з 34,26 до 5,17 нм, що відповідає 102 графеновим шарам у наноблоку зразку ТРГ до обробки та 15 графеновим шарам – після.

Висновки

Гідрофілізація поверхні терморозширеного графіту може бути здійснена шляхом обробки в суміші сірчаної і азотної кислот ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 - 3:1$ за об'ємом) при 110°C протягом 6 год. Крайовий кут змочування поверхні терморозширеного графіту в результаті такої обробки зменшується з 56 до повного змочування, в результаті чого спостерігається його суспендування в воді.

Гідрофілізація поверхні терморозширеного графіту відбувається за рахунок формування поверхневих функціональних груп, наявність яких доведена за допомогою методів ІЧ-спектроскопії (збільшення інтенсивності смуг в області $1040\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ та 1450 і 1620 см^{-1}), а також титруванням за Бьомом (загальна кількість кислотних функціональних груп – $9,1\text{ ммоль/г}$).

В результаті гідрофілізації терморозширеного графіту відбувається диспергування його наноблоків із відповідним зменшенням кількості графенових шарів з 102 до 15, на що вказує зменшення розміру зони когерентного розсіяння з $34,26\text{ нм}$ до $5,17\text{ нм}$ по результатам рентген-дифрактометричного дослідження.

Література

1. Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. – Киев: Наук. думка, 1990. – 200 с.
2. Radovic L.R. Chemistry and Physics of Carbon, V. 30 // New York: CRC Press, 2008. – 244 p.
3. Fukuda K., Kikuya K., Isono K., Yoshio M. Foliated natural graphite as the anode material for rechargeable lithium-ion cells // J. Power Sources. – 1997. – V. 69, N 1–2. – P. 165–168.
4. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing and applications. Pierson H.O. // New Mexico: Noyes Publications. – 1993. – 402 p.
5. Chen G., Weng W., Wu D. et al. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique // Carbon. – 2004. – V. 42, N 4. – P. 753–759.
6. Chen G., Wu D., Weng W., et al. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites // Carbon. – 2003. – V. 41, N 3. – P. 619–621.
7. Radovic L.R. Chemistry and Physics of Carbon, V. 29. – New York: Marcel Dekker, 2004. – 430 p.
8. Chen G., Wu D., Weng W., et al. Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite // Polymer. – 2003. – V. 44, N 6. – P. 1781–1784.
9. Ярошенко А.П., Попов А.Ф., Шапранов В.В. Технологические аспекты синтеза солей графита (обзор) // Журн. прикл. химии. – 1994. – Т. 67, № 2. – С. 204–211.
10. Ярошенко А.П., Савоськин М.В. Производство и применение новых материалов. Высококачественные вспучивающиеся соединения интеркалирования графита – новые подходы к химии и технологии // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, № 8. – С. 1302–1306.
11. Kuan C.-F., Yen W.-H., Chen C.-H. et al. Synthesis, characterization, flame retardance and thermal properties of halogen-free expandable graphite/PMMA composites prepared from sol-gel method // Polym. Degrad. Stab. – 2008. – V. 93, N 7. – P. 1357–1363.
12. Camino G., Duquesne S., Delobel R. et al. Mechanism of Expandable Graphite Fire Retardant Action in Polyurethanes / Nelson G.L., Wilkie C.A (eds.) Fires and polymers: materials and solutions for hazard prevention. – Washington, DC: ACS Publishers, 2001. – P. 90–109.

13. Мележик О.В., Пятковський М.Л., Янченко В.В. та ін. Інтеркальовані сполуки графіту. Особливості утворення та гідролізу // Хім. пром-сть України. – 2005. – Т. 71, № 6. – С. 7–16.
14. Yasmin A., Daniel I.M. Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites // *Polymer*. – 2004. – V. 45, N 24. – P. 8211–8219.
15. Vittori-Antisari M., Montone A., Jovic N., Piscopiello E. Low energy pure shear milling. A method for the preparation of graphite nano-sheets // *Scr. Mater.* – 2006. – V. 55, N 11. – P. 1047–1050.
16. Wang G., Shen X., Wang B., Yao J., Park J. Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets // *Carbon*. – 2009. – V. 47, N. 5. – P. 1359–1364.
17. Pat. 20080025898 USA. Method of treating a material to achieve sufficient hydrophilicity for making hydrophilic articles // Resnick G., Allen G. M., Vance Jr., Z. D. – Publ. 31.01.2008.
18. Zhong-liang H., Zhen-hua Ch., Jin-tong X., Guo-yun J. Properties of electric brushes made with Cu-coated graphite composites and with copper powders // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2007. – V. 17. – P. 1060–1064.
19. Mack G.L. The Determination of Contact Angles From Measurements of the Dimensions of Small Bubbles and Drops. I. The Spheroidal Segment Method for Acute Angles // *J. Phys. Chem.* – 1936. – V. 40, N 2. – P. 159–167.
20. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // *Carbon*. – 2002. – V. 40. – P. 145–149.
21. Goertzen S.L., Theriault K.D., Oickle A.M. et al. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint // *Carbon*. – 2010. – V.48. – P.1252-1261.
22. Fogden S., Verdejo R., Cottam B., Shaffer M. Purification of single walled carbon nanotubes: The problem with oxidation debris // *Chemical Physics Letters* – 2008. – V. 460. – P. 162–167.
23. Biniak S., Szymański G., Siedlewski J., Świątkowski A. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups // *Carbon*. – 1997. – V. 35, N 12. – P. 1799–1810.
24. Whitby R.L.D., Korobeinyk A., Glevatska K.V. Morphological changes and covalent reactivity assessment of single-layer graphene oxides under carboxylic group-targeted chemistry // *Carbon*. – 2011. – V. 49, N 2. – P. 722–725.
25. Szabó T., Szeri A, Dékány I. Composite graphitic nanolayers prepared by self-assembly between finely dispersed graphite oxide and a cationic polymer // *Carbon*. – 2005. – V. 43, N 1. – P. 87–94.
26. Nakajima T., Mabuchi A., Hagiwara R. A New Structure Model of Graphite Oxide // *Carbon*. – 1988. – V. 26, N 3. – P. 357–361.
27. Наседкін. Д.Б., Бабіч І.В., Плюто Ю.В. Вивчення графенових наноблоків у терморозширеному графіті // Доп. Нац. академії наук України. – 2011. – № 10. – С. 119–124.
28. Cullity B.D. *Element of X-Ray diffraction* // Addison-Wesley Publishing Company Inc. – 1956. – 514 p.
29. Taylor A. On the measurement of particle size by the X-ray method // *Philosophical Magazine Series Series 7*. – 1941. – V. 31, N. 207. – P. 339–347.
30. The International Centre for Diffraction Data, PDF № 46-1045, SiO₂, α-кварц.

СИНТЕЗ НАНОБЛОКОВ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА С ГИДРОФИЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Д.Б. Наседкин, К.В. Войтко, О.Н. Бакалинская, Ю.В. Плюто

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Предложен метод гидрофилизации терморасширенного графита (ТРГ) путём жидкофазной обработки в смеси серной и азотной кислот. В результате ТРГ приобретает способность полностью смачиваться водой и может быть суспендирован в водной среде. Методом ИК-спектроскопии подтверждено изменение химического состава поверхности ТРГ в результате указанной обработки, а титриметрическим методом Бьёма количественно оценен состав основных типов поверхностных кислородсодержащих функциональных групп, концентрация которых достигает 9,1 ммоль/г. Установлено, что гидро-филизация приводит к существенному уменьшению толщины графеновых наноблоков с соответствующим снижением количества графеновых слоёв со 102 до 15.

SYNTHESIS OF EXPANDED GRAPHITE NANOBLOCKS WITH HYDROPHILIC SURFACE

D.B. Nasiedkin, K.V. Voitko, O.M. Bakalinska, Yu.V. Plyuto

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

A method of hydrophilization of expanded graphite (EG) by liquid-phase treatment in the mixture of sulphuric and nitric acids is presented. As a result, EG acquires the ability of a complete wetting with water and can be suspend in water. The changes of surface chemistry of EG resulting from such treatment was confirmed by IR spectroscopy. The Boehm titration enabled to estimate quantitatively the composition of main types of oxygen-containing surface functional groups whose overall concentration reached 9.1 mmol/g. Hydrophilization leads to a considerable decrease of the thickness of the EG nanoblocks and is accompanied by corresponding decrease of the number of graphene layers from 102 to 15.