Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 546.26-162

Оригинальная статья

**МАЛОСЛОЙНЫЕ ГРАФЕНОВЫЕ ЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ
ТЕРМОРАСШИРЕННОГО СОИНТЕРКАЛАТА НИТРАТА
ГРАФИТА С УКСУСНОЙ И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТАМИ**

А.А. Давыдова¹, Е.В. Ракша¹, О.Н. Осколкова¹, В.В. Гнатовская¹, П.В. Сухов¹,
О.М. Падун¹, В.А. Глазунова², В.В. Бурховецкий², Г.К. Волкова², Ю.В. Берестнева³,
М.В. Савоськин¹

¹ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
83114, Украина, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

²ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»
83114, Украина, Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

³ФГБНУ «Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и
защитного лесоразведения Российской академии наук»
400062, Россия, Волгоград, Университетский пр., 97
elenaraksha411@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.580

Аннотация: Путем расслоения терморасширенного графита в этиловом и трет-бутиловом спиртах под действием ультразвука получены дисперсии малослойных графеновых наночастиц. Исходный терморасширенный графит получен термической обработкой в ударном режиме нагрева тройного соединения соинтеркалирования нитрата графита с уксусной и муравьиной кислотами. Проведено исследование структурных характеристик соинтеркалата нитрата графита и терморасширенного графита методом рентгенофазового анализа. Микроструктура и морфология полученных графеновых частиц исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: терморасширенный графит, малослойные графеновые наночастицы, нитрат графита, соинтеркалирование, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия.

1. Введение

На сегодняшний день одним из важнейших достижений в современной химии является открытие углеродных наноструктур (графеновые частицы, наносcrollы, углеродные нанотрубки и др.), дальнейшее применение которых открывает широкие перспективы в различных областях науки и техники [1, 2]. Предложен широкий спектр методов синтеза [3, 4] таких наноструктур, однако экономически выгодный метод массового производства остается всё еще актуальным вопросом. В настоящее время разработано несколько методов, которые классифицируют на: нисходящие – базируются на использовании предорганизованной структуры графита и его соединений для генерирования наночастиц (расслоение графитовых слоев в жидких средах, окислительно-восстановительное расслоение, механическое отщепление графена и др.); и восходящие – предполагают получение углеродных наноструктур из углерода и его предшественников (химическое парофазное осаждение, органический синтез, выращивание на

© А.А. Давыдова, Е.В. Ракша, О.Н. Осколкова, В.В. Гнатовская, П.В. Сухов, О.М. Падун,
В.А. Глазунова, В.В. Бурховецкий, Г.К. Волкова, Ю.В. Берестнева, М.В. Савоськин, 2020

подложке и др.). Выделено три наиболее безопасных, перспективных и экономически выгодных метода, одним из которых является метод расслоения предшественников углеродных наночастиц в жидких средах [4, 5]. Предшественниками углеродных наночастиц могут выступать соединения, содержащие графеновые слои, например, графит, соединения его интеркалирования, терморасширенный графит. Соединения интеркалирования графита (СИГ), используемые для получения терморасширенного графита, образуются при внедрении между слоями кристаллической решетки графита частиц интеркалантов [6-8]. При этом межплоскостные расстояния между соседними слоями графита сильно увеличиваются, что существенно повышает способность СИГ к терморасширению. Интеркалирование графита и последующее терморасширение СИГ в значительной степени изменяет макро- и микроструктуру графитовой матрицы [9], причем степень изменений определяется природой интеркалантов, стадией интеркалирования, температурой обработки СИГ. В процессе расслоения терморасширенного графита в жидких средах возможно получение как однослойных графенов, так и малослойных графеновых частиц. Данный подход является наиболее вероятным методом коммерческого производства графена и графеноподобных частиц в промышленных масштабах [10].

В данной работе представлены результаты исследования нитрата графита, соинтеркалированного уксусной и муравьиной кислотами (ССНГ), а также терморасширенного графита (ТРГ) на его основе как предшественника углеродных наночастиц. Для получения дисперсий графеновых частиц использован метод расслоения ТРГ в среде этилового и трет-бутилового спиртов под действием ультразвука.

2. Экспериментальная часть

В работе использовали природный чешуйчатый графит марки ГТ-1 по ГОСТ 4596-75 [11] (Украина, Завалье), с исходной зольностью 4,56 %. Предварительно графит обеззоливали обработкой концентрированными кислотами – соляной и плавиковой. Зольность графита после очистки составила 0,01 %.

Тройное соединение соинтеркалирования нитрата графита получено путем взаимодействия графита с дымящей азотной кислотой и последующей обработкой образующегося нитрата графита уксусной и муравьиной кислотами (в соотношении 1:1 по объему) в соответствии с методикой, приведенной в работе [12]. ТРГ, используемый для получения дисперсий углеродных наночастиц, получен из тройного ССНГ в ударном режиме нагрева (900 °C).

Для получения дисперсий углеродных наночастиц ТРГ обрабатывали ультразвуком (22 кГц, 470 Вт, ультразвуковая установка И100-6 фирмы «Ультразвуковая техника – Инлаб», Россия) в этиловом или трет-бутиловом спирте в течение 1 ч, далее полученные дисперсии центрифугировали 5 мин (3000 мин^{-1}).

Особенности структуры графита, ССНГ и ТРГ исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра «ДРОН-3» (излучение CuK_α , длина волны $\lambda_\alpha = 1,54181 \text{ \AA}$). Для исследований методом РФА использовали свежеприготовленные образцы ССНГ и нитрата графита. Морфологию поверхности частиц ТРГ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа JSM-6490LV (Япония). Исследования морфологии и внутренней структуры углеродных наночастиц выполнены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEM-200A фирмы «JEOL». Образцы для микроскопии формировали на специально покрытых углеродом медных сетках из дисперсии ТРГ путем помещения капли дисперсии на сетку.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Терморасширенный графит на основе нитрата графита, соинтеркалированного муравьиной и уксусной кислотами

Для получения ТРГ – предшественника углеродных наночастиц, использовали тройное ССНГ с муравьиной и уксусной кислотами. Общая схема получения приведена на рис. 1. Образование бинарных и тройных ССНГ при модификации нитрата графита органическими соединениями приводит как к его дополнительной стабилизации, так и к значительному увеличению способности к термическому расширению [7, 13]. Для ряда соединений соинтеркалирования нитрата графита с органическими соединениями наблюдалось повышение коэффициента вспучивания (K_v , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) и термической стабильности после дополнительной обработки водой свежеприготовленных образцов [7]. Тройные ССНГ на основе этилформиата также характеризуются более высокими значениями K_v по сравнению с соответствующими бинарными соинтеркалатами [14].

Рис. 1. Общая схема последовательного получения ССНГ, ТРГ и углеродных наночастиц (Int_1 – муравьиная кислота, Int_2 – уксусная кислота, S – этиловый или трет-бутиловый спирт, УЗ – ультразвуковая обработка (1 ч, 470 Вт, 22 кГц)).

Методом РФА исследованы структурные изменения графита при его взаимодействии с азотной кислотой и последующей обработке муравьиной и уксусной кислотами. Рис. 2 иллюстрирует дифрактограммы исходного графита (см. рис. 2 а), нитрата графита и полученного ССНГ в координатах $I^{(0,5)} - 2\Theta$. Первичный анализ дифрактограмм (см. рис. 2 б, в) показывает, что в образце ССНГ присутствуют соединения II и IV стадий интеркалирования, что согласуется с данными предыдущих исследований [13, 14].

Рис. 2. Дифрактограммы графита (а), нитрата графита (б), ССНГ (в) и ТРГ (г).

Обработка нитрата графита муравьиной и уксусной кислотами носит стабилизирующий характер для соединения II стадии: наблюдается уменьшение величины заполненного интеркалантом слоя d_i и периода идентичности I_c (см. Таблицу 1), значения которых определены на основе дифрактограмм. Обратный эффект наблюдается для соединения IV стадии интеркалирования: для ССНГ структурная реорганизация графитовой матрицы более выражена по сравнению с нитратом графита, поскольку соединение характеризуется большими значениями d_i и I_c .

Таблица 1. Структурные характеристики и способность к термическому расширению нитрата графита и его соединения интеркалирования.

№	Объект	IV стадия, α -фаза		II стадия, β -фаза		K_v , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
		I_c , Å	d_i , Å	I_c , Å	d_i , Å	
1	Нитрат графита	17,809	7,729	9,994	6,634	250
2	ССНГ (муравьиная / уксусная кислота)	17,979	7,899	9,950	6,590	380

Терморасширенный графит получали путем термической обработки ССНГ при 900°C в ударном режиме нагрева. Удалению образующихся

летучих веществ из внутреннего объема частиц интеркалированного графита предшествует образованию газовых пузырей. Нарастание давления газа в них с увеличением температуры приводит к деформациям графитовых слоев при термическом ударе, увеличению объема и образованию своеобразной ячеистой структуры ТРГ. Коэффициент вспучивания K_v ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$), используемый для количественной оценки способности ССНГ к терморасширению, выше для исследуемого ССНГ по сравнению с нитратом графита (см. Таблицу 1) и сопоставим со значением K_v для тройного соединения соинтеркалирования нитрата графита с уксусной кислотой и этилформиатом [14].

Рис. 3. СЭМ-микрофотографии терморасширенного нитрата графита, соинтеркалированного уксусной и муравьиной кислотами.

На рис. 3 приведены микрофотографии ТРГ, полученного при различном увеличении. Ширина видимых пор в такой структуре варьирует от 1,0 до 20 мкм. При этом в образце уже присутствуют отдельные малослойные фрагменты. По данным РФА, фазовый состав полученного ТРГ представлен графитом. На дифрактограмме ТРГ (см. рис. 2 г) отсутствуют характерные для исходного ССНГ рефлексы. Уширение и смещение в область меньших углов рефлексов 002, 004, а также появление 100 и 101 отражений указывает на увеличение межплоскостного расстояния и разупорядоченность графитовых слоев, формирующих стенки клеточной структуры ТРГ. Таким образом, ТРГ, получаемый из тройного ССНГ с муравьиной и уксусной кислотами, демонстрирует предорганизованную для генерирования малослойных графенов структуру.

3.2. Дисперсии углеродных наночастиц на основе ТРГ

Дисперсии углеродных наночастиц получали путем расслоения ТРГ в этиловом или трет-бутиловом спирте при содействии ультразвука. Морфологию образующихся наночастиц исследовали методом ПЭМ. В этиловом спирте получены малослойные графеновые частицы, планарные размеры которых составляют от 250 нм до нескольких микрон (см. рис. 4).

Рис. 4. Типичные ПЭМ-микрофотографии графеновых наночастиц, полученных расслоением ТРГ в этиловом спирте под действием ультразвука.

Рис. 5. Типичные ПЭМ-микрофотографии наночастиц, полученных расслоением ТРГ в *трет*-бутиловом спирте под действием ультразвука.

Соотношение интенсивностей рефлексов внутреннего I_1 и внешнего круга I_2 микроэлектроннограмм можно использовать для оценки толщины исследуемой частицы [15, 16]. Для монослоя графена соотношение интенсивностей $I_1/I_2 > 1$, для двухслойных частиц – $I_1/I_2 < 1$, а для частиц, состоящих из трех и более графеновых слоев – $I_1/I_2 = 1$. В нашем случае дифракционная картина дает четкие рефлекссы гексагональной структуры, при этом интенсивности рефлекссов внешнего и внутреннего круга практически равны по светимости (см. рис. 4, 5), что указывает на появление малослойных графеновых структур. Также видны дублированные рефлекссы, которые свидетельствуют о разориентированности наложенных друг на друга графеновых частиц.

При переходе от этилового к *трет*-бутиловому спирту получены более тонкие и однородные графеновые частицы (см. рис. 5). Границы частиц более плавные, а подкручивание краев наблюдается в меньшей степени. Размер частиц достигает 8 мкм.

Использование ТРГ в качестве предшественника углеродных частиц позволяет получить преимущественно дисперсии малослойных

графеновых частиц, тогда как расслоение соединений соинтеркалирования нитрата графита в аналогичных условиях приводит к формированию не только графеноподобных частиц разных размеров, а также наносвитков и мелких аморфных частиц [17].

4. Заключение

Таким образом, было синтезировано тройное соединение соинтеркалирования нитрата графита с муравьиной и уксусной кислотами. Методом рентгенофазового анализа исследована структура полученного соединения и терморасширенного графита на его основе. Установлено, что терморасширенный графит является перспективным материалом для получения графеновых частиц. Расслоением терморасширенного графита под действием ультразвука в этиловом и трет-бутиловом спиртах получены графеновые плоскости размером до нескольких микрон. Метод расслоения ТРГ в жидких средах может быть положен в основу получения графеноподобных частиц в промышленных масштабах.

Библиографический список:

1. **Yu, X.** Synthesis of transfer-free graphene on cemented carbide surface / X. Yu, Z. Zhang, F. Liu, Y. Ren // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8. – Art. № 4759. – 10 p. DOI: 10.1038/s41598-018-23206-8.
2. **Dechtrirat, D.** An electrochemical MIP sensor for selective detection of salbutamol based on a graphene/PEDOT:PSS modified screen printed carbon electrode / D. Dechtrirat, B. Sookcharoenpinyo, P. Prajongtat, et al. // *RSC Advances*. – 2018. – V. 8. – I. 1. – P. 206-212. DOI: 10.1039/C7RA09601A.
3. **Lee, H.C.** Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene / H.C. Lee, W.-W. Liu, S.-P. Chai, et al. // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7. – I. 26. – P. 15644-15693. DOI: 10.1039/C7RA00392G.
4. **Lee, X.J.** Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation / X.J. Lee, B.Y.Z. Hiew, K.C. Lai, et al. // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2018. – V. 98. – P. 163-180. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.10.028.
5. **Ciesielski, A.** Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation / A. Ciesielski, P. Samori // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – V. 43. – I. 1. – P. 381-398. DOI: 10.1039/C3CS60217F.
6. **Dresselhaus, M.S.** Intercalation compounds of graphite / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus // *Advances in Physics*. – 1981. – V. 30. – I. 2. – P. 139-326. DOI: 10.1080/00018738100101367.
7. **Savoskin, M.V.** New graphite nitrate derived intercalation compounds of higher thermal stability / M.V. Savoskin, A.P. Yaroshenko, G.E. Whyman, R.D. Mysyk // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2006. – V. 67. – I. 5-6. P. 1127-1131. DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.01.034.
8. **Savoskin, M.V.** Carbon nanoscrolls produced from acceptor-type graphite intercalation compounds / M.V. Savoskin, V.N. Mochalin, A.P. Yaroshenko, et al. // *Carbon*. – 2007.

- V. 45. – I. 14. – P. 2797-2800. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.09.031.
9. **Ivanov, A.V.** Influence of intercalation and exfoliation conditions on macrostructure and microstructure of exfoliated graphite / A.V. Ivanov, N.V. Maksimova, A.O. Kamaev, et al. // *Materials Letters*. – 2018. – V. 228. – P. 403-406. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.06.072.
10. **Arao, Y.** Efficient solvent systems for improving production of few-layer graphene in liquid phase exfoliation / Y. Arao, F. Mori, M. Kubouchi // *Carbon*. – 2017. – V. 118. – P. 18-24. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.03.002.
11. Графит тигельный. Технические условия: ГОСТ 4596-75. – Взамен ГОСТ 4596-49; введ. 01.01.1977.
12. **Давыдова, А.А.** Получение малослойных графеновых частиц расслоением терморасширенного графита в трет-бутаноле / А.А. Давыдова, Ю.В. Берестнева, Е.В. Ракша и др. // *Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля*. – 2019. – Т. 25. – № 7. – С. 169-174.
13. **Savos'kin, M.V.** Stabilization of graphite nitrate by intercalation of organic compounds / M.V. Savos'kin, A.P. Yaroshenko, R.D. Mysyk, et al. // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2004. – V. 40. – I. 2. – P. 92-97. DOI: 10.1023/B:THEC.0000028903.49247.e9.
14. **Давыдова, А.А.** Синтез соединений соинтеркалирования нитрата графита с диоксаном и этилформиатом и получение углеродных наночастиц на их основе / А.А. Давыдова, Е.В. Ракша, В.А. Глазунова и др. // *Вестник Тверского Государственного университета. Серия: Химия*. – 2019. – Т. 37. – № 3. – С. 113-123.
15. **Bourlinos, A.B.** Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized Graphenes / A.B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, et al. // *Small*. – 2009. – V. 5. – I. 16. – P. 1841-1845. DOI: 10.1002/smll.200900242.
16. **Hernandez, Y.** High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite / Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, et al. // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – V. 3. – I. 9. – P. 563-568. DOI: 10.1038/nnano.2008.215.
17. **Raksha, E.V.** Morphology and structure of carbon nanoparticles generated from graphite nitrate co-intercalation compound effect of sonication regime / E.V. Raksha, A.A. Davydova, Yu.V. Berestneva, et al. // In book: *Advanced Materials, Proceedings of the International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications», PHENMA 2019*. – V. 6; ed. by I.A. Parinov, Sh.H. Chang, B.T. Long. – Cham: Springer International Publishing, 2020. – Ch. 4. – P. 41-47. DOI: 10.1007/978-3-030-45120-2_4.

References:

1. **Yu, X.** Synthesis of transfer-free graphene on cemented carbide surface / X. Yu, Z. Zhang, F. Liu & Yi Ren // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8. – P. 1-10. DOI: 10.1038/s41598-018-23206-8.
2. **Dechtrirat, D.** An electrochemical MIP sensor for selective detection of salbutamol based on a graphene/PEDOT:PSS modified screen printed carbon electrode / D. Dechtrirat, B. Sookcharoenpinyo, P. Prajongtat, et al. // *RSC Advances*. – 2018. – V. 8. – I. 1. – P. 206-212. DOI: 10.1039/C7RA09601A.
3. **Lee, H.C.** Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene / H.C. Lee, W.-W. Liu, S.-P. Chai, et al. // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7. – I. 26. – P. 15644-15693. DOI: 10.1039/C7RA00392G.
4. **Lee, X.J.** Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation / X.J. Lee, B.Y.Z. Hiew, K.C. Lai, et al. // *Journal of the Taiwan*

- Institute of Chemical Engineers. – 2018. – V. 98. – P. 163-180. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.10.028.
5. **Ciesielski, A.** Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation / A. Ciesielski, P. Samori // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – V. 43. – I. 1. – P. 381-398. DOI: 10.1039/C3CS60217F.
6. **Dresselhaus, M.S.** Intercalation compounds of graphite / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus // *Advances in Physics*. – 1981. – V. 30. – I. 2. – P. 139-326. DOI: 10.1080/00018738100101367.
7. **Savoskin, M.V.** New graphite nitrate derived intercalation compounds of higher thermal stability / M.V. Savoskin, A.P. Yaroshenko, G.E. Whyman, R.D. Mysyk // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2006. – V. 67. – I. 5-6. P. 1127-1131. DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.01.034.
8. **Savoskin, M.V.** Carbon nanoscrolls produced from acceptor-type graphite intercalation compounds / M.V. Savoskin, V.N. Mochalin, A.P. Yaroshenko, et al. // *Carbon*. – 2007. – V. 45. – I. 14. – P. 2797-2800. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.09.031.
9. **Ivanov, A.V.** Influence of intercalation and exfoliation conditions on macrostructure and microstructure of exfoliated graphite / A.V. Ivanov, N.V. Maksimova, A.O. Kamaev, et al. // *Materials Letters*. – 2018. – V. 228. – P. 403-406. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.06.072.
10. **Arao, Y.** Efficient solvent systems for improving production of few-layer graphene in liquid phase exfoliation / Y. Arao, F. Mori, M. Kubouchi // *Carbon*. – 2017. – V. 118. – P. 18-24. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.03.002.
11. Графит тигель'nyi. Tekhnicheskie usloviya [Crucible graphite. Specifications]: GOST 4596-75. – Vzamen GOST 4596-49; vved. 01.01.1977. (In Russian).
12. **Davydova, A.A.** Poluchenie malosloinykh grafenovykh chastits rassloeniem termorasshirennogo grafita v tret-butanole [Production of the few-layer graphene particles from thermally expanded graphite in tert-butanol] / A.A. Davydova, Yu.V. Berestneva, E.V. Raksha i dr // *Vestnik Luganskogo natsional'nogo universiteta imeni Vladimira Dalya*. – 2019. – V. 25. – I. 7. – P. 169-174. (In Russian).
13. **Savos'kin, M.V.** Stabilization of graphite nitrate by intercalation of organic compounds / M.V. Savos'kin, A.P. Yaroshenko, R.D. Mysyk, et al. // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2004. – V. 40. – I. 2. – P. 92-97. DOI: 10.1023/B:THEC.0000028903.49247.e9.
14. **Davydova, A.A.** Sintez soedinenii sointerkalirovaniya nitrata grafita s dioksanom i ehtilformiatom i poluchenie ugleodnykh nanochastits na ikh osnove [Synthesis of compounds of graphite nitrate cointercalation with dioxane and ethyl formate and preparation of carbon nanoparticles based on them] / A.A. Davydova, E.V. Raksha, V.A. Glazunova i dr. // *Vestnik Tverskogo Gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya*. – 2019. – V. 37. – № 3. – P. 113-123. (In Russian).
15. **Bourlinos, A.B.** Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized Graphenes / A.B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, et al. // *Small*. – 2009. – V. 5. – I. 16. – P. 1841-1845. DOI: 10.1002/smll.200900242.
16. **Hernandez, Y.** High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite / Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, et al. // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – V. 3. – I. 9. – P. 563-568. DOI: 10.1038/nnano.2008.215.
17. **Raksha, E.V.** Morphology and structure of carbon nanoparticles generated from graphite nitrate co-intercalation compound effect of sonication regime / E.V. Raksha, A.A. Davydova, Yu.V. Berestneva, et al. // In book: *Advanced Materials, Proceedings of the International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications»*,

PHENMA 2019. – V. 6; ed. by I.A. Parinov, Sh.H. Chang, B.T. Long. – Cham: Springer International Publishing, 2020. – Ch. 4. – P. 41-47. DOI: 10.1007/978-3-030-45120-2_4.

Original paper

**FEW-LAYER GRAPHENE PARTICLES BASED ON THERMALLY EXPANDED
COINTERCALATE OF GRAPHITE NITRATE WITH ACETIC AND FORMIC ACIDS**

A.A. Davydova¹, E.V. Raksha¹, O.N. Oskolkova¹,
V.V. Gnatovskaya¹, P.V. Sukhov¹, O.M. Padun¹, V.A. Glazunova², V.V. Burkhovetskij²,
G.K. Volkova², Yu.V. Berestneva³, M.V. Savoskin¹

¹*L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, Ukraine*

²*Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, Donetsk, Ukraine*

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.580

Abstract: Dispersions of graphene nanoparticles were obtained by liquid phase exfoliation of thermally expanded graphite in ethanol as well as tert-butanol via sonication. Initial thermally expanded graphite was obtained by heat treatment in the shock mode of ternary graphite nitrate intercalation compound with formic and acetic acids. Investigation of the graphite nitrate intercalation compound and thermally expanded graphite structural characteristics by X-ray diffraction analysis has been carried out. The microstructure and morphology of the obtained graphene particles were studied by transmission electron microscopy.

Keywords: *thermally expanded graphite, few-layer graphene particles, graphite nitrate, cointercalation, X-ray diffraction analysis, transmission electronic microscopy.*

Давыдова Алина Александровна – младший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Ракша Елена Владимировна – к.х.н., старший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Осколкова Оксана Николаевна – младший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Гнатовская Виктория Валерьевна – младший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Сухов Петр Владимирович – младший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Падун Ольга Михайловна – младший научный сотрудник отдела супрамолекулярной химии ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Глазунова Валентина Александровна – научный сотрудник отдела физики и техники высоких давлений и перспективных технологий ГУ «Физико-технический институт им. А.А. Галкина»

Бурховецкий Валерий Викторович – научный сотрудник отдела физики и диагностики перспективных материалов ГУ «Физико-технический институт им. А.А. Галкина»

Волкова Галина Кузминична – научный сотрудник отдела физики и техники высоких давлений и перспективных технологий ГУ «Физико-технический институт им. А.А. Галкина»

Берестнева Юлия Васильевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории биотехнологий ФНЦ агроэкологии РАН

Савоськин Михаил Витальевич – к.х.н., с.н.с., директор ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Alina A. Davydova – Junior Researcher of the Supramolecular Chemistry Department, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry

Elena V. Raksha – Ph. D., Senior Researcher of the Supramolecular Chemistry Department, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry

Oksana N. Oskolkova – Junior Researcher of the Supramolecular Chemistry Department, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry

Viktorija V. Gnatovskaja – Junior Researcher of the Supramolecular Chemistry Department, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry

Petr V. Sukhov – Junior Researcher of the Supramolecular Chemistry Department, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry

Ol'ga M. Padun – Junior Researcher of the Supramolecular Chemistry Department, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry

Valentina A. Glazunova – Researcher of the Department of Physics and Engineering of High Pressure and Advanced Technologies, Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin

Valerij V. Burkhovetskij – Researcher of the Department of Physics and Diagnostics of Advanced Materials, Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin

Galina K. Volkova – Researcher of the Department of Physics and Engineering of High Pressure and Advanced Technologies, Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin

Yulia V. Berestneva – Senior Researcher of the Biotechnology Laboratory, Federal Scientific Centre of Agroecology, Complex Melioration and Protective Afforestation of the Russian Academy of Sciences

Michael V. Savoskin – Ph. D., Director of the L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry

Поступила в редакцию/received: 12.09.2020; после рецензирования/revised: 5.10.2020; принята/accepted 16.10.2020.