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 13

ТВЕРЬ 2021

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: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 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, 2021

© Тверской государственный университет, 2021

**УГЛЕРОДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ
ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА: ВЛИЯНИЕ СПОСОБА
ПОЛУЧЕНИЯ ТРГ НА МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ**

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

¹ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»
86114, Украина, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

²ГУ «Физико-технический институт им. А.А. Галкина»
86114, 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/2021.13.777

Аннотация: В работе представлены результаты исследования морфологии углеродных наночастиц, образующихся при жидкофазном расслоении терморасширенного графита в трет-бутаноле. Используемый в работе терморасширенный графит получен путем термического расширения соинтеркалата нитрата графита с уксусной и муравьиной кислотами в режиме термоудара при 500 °С и 900 °С. Исходный соинтеркалант по данным рентгенофазового анализа представляет собой смесь соединений II-й и IV-й стадий интеркалирования. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что дисперсии углеродных наночастиц, образующиеся при расслоении терморасширенного графита в трет-бутаноле под действием ультразвука, содержат в основном малослойные графены, планарные размеры которых достигают 8 мкм. Обсуждается влияние условий получения терморасширенного графита на морфологию образующихся углеродных наночастиц. Дисперсии на основе терморасширенного графита, полученного при более низкой температуре, помимо малослойных графенов содержат также значительное количество аморфных углеродных частиц с планарными размерами до 100 нм.

Ключевые слова: малослойные графены, жидкофазное расслоение, нитрат графита, соинтеркалирование.

1. Введение

Широкий спектр практического применения терморасширенного графита (ТРГ) обуславливает его активное использование в лабораторной практике для получения и исследования свойств новых материалов на его основе [1-7]. Активно изучается влияние различных факторов и условий получения ТРГ на его морфологию и свойства [8, 9]. Обычно, получение ТРГ осуществляется в несколько стадий: синтез терморасширяющегося соединения интеркалирования графита (СИГ), его стабилизация и термическая обработка [10]. В результате образуется ячеистая структура, объем которой значительно превышает объем исходного СИГ. Стенки ячеек представляют собой многослойную структуру из графитовых слоев, ширина стенок сопоставима с размерами графитовых кристаллитов вдоль

оси c [11]. Наличие графитовых слоев в структуре ТРГ открывает перспективы его использования в качестве источника углерода при получении дисперсий малослойных графенов. Структура ТРГ определяется структурной реорганизацией графитовой матрицы на микро- и макроуровнях на каждом этапе получения ТРГ [12]. Существенное влияние оказывает номер стадии интеркалирования (число графитовых слоев между соседними слоями интеркаланта) и температура расширения исходного СИГ. Установлено [6], что с уменьшением стадии интеркалирования СИГ и увеличением температуры расширения размеры кристаллитов вдоль оси c в ТРГ уменьшается. Поэтому использование СИГ I-й и II-й стадий интеркалирования, а также высокой температуры для терморасширения (800–1000) °С будет способствовать получению ТРГ с предорганизованной структурой для генерирования малослойных графенов.

В продолжение систематических исследований по синтезу и изучению свойств соединений соинтеркалирования нитрата графита [13–17], а также ТРГ на их основе [18–21], осуществлен синтез соинтеркалата нитрата графита с уксусной и муравьиной кислотами и выполнено исследование влияние температуры терморасширения соинтеркалата на морфологию углеродных наночастиц, полученных на основе ТРГ.

2. Методика исследований

Для получения ТРГ использовали тройное соединение соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ), которое получали последовательной обработкой природного чешуйчатого графита (Завальевское месторождение, Украина) марки ГТ-1 концентрированной азотной кислотой и органическими соинтеркалантами в соответствии с методикой, приведенной в [14, 17]. На первом этапе при взаимодействии графита с азотной кислотой получали нитрат графита, который далее обрабатывали уксусной и муравьиной кислотами (в соотношении 1:1 по объему). Полученный продукт сушили при комнатной температуре на воздухе до постоянной массы.

ТРГ на основе тройного ССНГ получен при 500 ° и 900 °С в ударном режиме нагрева по методике, приведенной в работе [18]. Коэффициент термического расширения ССНГ определяли из соотношения (1) как среднее арифметическое трех параллельных измерений.

$$K_v = V/m, \quad (1)$$

где K_v – коэффициент термического расширения, V – объем графитовой пены, m – масса исходного анализируемого образца ССНГ. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов исходного графита и ТРГ выполнен на дифрактометре ДРОН-3 (излучение $CuK\alpha$, $\lambda = 1,54181$ Å).

Изучение микроструктуры и морфологии углеродных наночастиц, образующихся из ССНГ и ТРГ, проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа JEM-200A фирмы «JEOL». Образцы для микроскопии формировали на покрытых углеродом медных сетках путем помещения капли дисперсии наночастиц на сетку.

Дисперсии углеродных наночастиц получали путем жидкофазного расслоения образцов ТРГ в *трет*-бутаноле при содействии ультразвука (ультразвуковая установка И100-6 фирмы «Ультразвуковая техника – Инлаб», Россия, рабочие параметры: 22 кГц, 470 Вт, 1 час). Свежеприготовленную дисперсию анализировали методом ПЭМ.

3. Результаты и их обсуждение

При взаимодействии графита с дымящей азотной кислотой образуется нитрат графита, стабилизировать структуру которого можно путем введения одного или нескольких органических соинтеркалантов [13, 17]. Образующийся при этом продукт – соинтеркалат – представляет собой смесь соединений соинтеркалирования II-й и IV-й стадий. Природа используемого для стабилизации соинтеркаланта позволяет регулировать способность образующегося ССНГ к термическому расширению. Карбоновые кислоты и их производные обеспечивают стабилизацию нитрата графита и повышение коэффициента термического расширения (K_v) до $350\text{--}400\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ по сравнению с исходным нитратом графита ($250\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$) [14, 16, 17]. При этом величина K_v возрастает в случае образования тройных ССНГ (с двумя органическими соинтеркалантами в структуре) по сравнению с бинарными ССНГ [17].

Расслоение ТРГ в жидкой фазе при содействии ультразвука (УЗ) позволяет генерировать дисперсии углеродных наночастиц [14, 15]. Преимуществом использования ТРГ по сравнению с предшествующим ему ССНГ является образование в системе преимущественно малослойных графенов [14], тогда как при расслоении ССНГ в аналогичных условиях дисперсия содержит как малослойные графены, так и наноситки, мелкие графеноподобные и аморфные углеродные частицы [15, 17]. Подход, используемый нами для получения дисперсных углеродных наночастиц, иллюстрирует обобщенная схема на рис. 1. Она включает синтез нитрата графита, его стабилизацию карбоновыми кислотами (муравьиной и уксусной), терморасширение полученного тройного ССНГ с образованием ТРГ и расслоение ТРГ в среде трет-бутанола под действием УЗ.

Для получения ТРГ использовали тройное ССНГ на основе муравьиной и уксусной кислот, основные характеристики которого приведены в предыдущей работе [14]. Данный соинтеркалат представляет

собой смесь соединений II-й (β -фаза) и IV-й (α -фаза) стадий интеркалирования (по результатам РФА) и демонстрирует хорошую способность к термическому расширению в интервале температур 500–900 °С в режиме термоудара (см. Таблицу 1). С целью сравнительного анализа для дальнейшего исследования использовали ТРГ, полученный при 500 и 900 °С.

Рис. 1. Обобщенная схема получения дисперсий углеродных наночастиц.

Таблица 1. Коэффициент вспучивания ССНГ на основе муравьиной и уксусной кислот при различных температурах (ударный режим нагрева).

$T, ^\circ\text{C}$	500	700	900
$K_V, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	220	325	380

По данным РФА, фазовый состав полученного ТРГ представлен графитом. На типичных дифрактограммах ТРГ (см. рис. 2 б, 2 в) отсутствуют характерные для исходного ССНГ рефлексy. Уширение и смещение в область меньших углов рефлексов 002, а также появление 100 и 101 отражений указывает на увеличение межплоскостного расстояния и разупорядоченность графитовых слоев, формирующих стенки клеточной структуры ТРГ.

Рис. 2. Дифрактограммы графита (а) и ТРГ, полученного при 500 °С (б) и 900 °С (в) в координатах $\sqrt{I} - 2\theta$.

Дисперсии углеродных наночастиц получали путем расслоения ТРГ в трет-бутаноле при содействии ультразвука. По данным ПЭМ, дисперсия на основе ТРГ, полученного при 900 °С, содержала преимущественно малослойные графены, что согласуется с нашими предыдущими результатами [14]. Планарные размеры наблюдаемых частиц варьировались в диапазоне 1–8 мкм, толщина частиц составляла от 2 до 10 слоев. На рис. 3 представлены типичные ПЭМ-микрофотографии полученных частиц. Картины электронной дифракции выбранных участков указывают на кристаллический характер частиц и наличие нескольких разориентированных слоев.

Рис. 3. Типичные ПЭМ-изображения наночастиц на основе ТРГ, полученного терморасширением ССНГ при 900 °С.

Температура, используемая для получения ТРГ, влияет на морфологию наночастиц, генерируемых при его расслоении в среде трет-бутанола. При расслоении в одинаковых условиях (частота и мощность УЗ-обработки, длительность воздействия, среда для расслоения) для ТРГ, полученного при 500 °С, ожидалось образование малослойных графенов с большим числом слоев в упаковке. Однако анализ дисперсии на основе такого ТРГ методом ПЭМ показал наличие малослойных графенов толщиной от 2 до 10 слоев и с плоскостными размерами до 5 мкм. Картина электронной дифракции для выбранного участка частицы (см. рис. 4 а) дает четкие рефлексы гексагональной структуры, при этом интенсивность рефлексов внешнего круга больше, чем внутреннего, что характерно для двухслойных частиц [22, 23]. Помимо уменьшения планарных размеров наночастиц, дисперсия содержала также значительное количество дефрагментированных плоскостей и мелких аморфных углеродных наночастиц с размерами до 100 нм (см. рис. 4 б), характеризующихся отсутствием каких-либо рефлексов на картине электронной дифракции. Полученные частицы также характеризовались

большим числом наблюдаемых визуально дефектов поверхности. Увеличенный фрагмент частицы (см. рис. 4 в) с числом слоев более трех (на электронограмме интенсивности рефлексов внутреннего и внешнего кругов равны) демонстрирует большое число дефектов верхнего слоя, однако является кристаллическим, поскольку электронограмма данного фрагмента имеет четкую гексагональную структуру, рефлексам которой соответствуют области светимости в режиме темного поля (см. рис. 4 г).

Рис. 4. Типичные ПЭМ-изображения в режиме светлого (а-в) и темного (г) поля для наночастиц на основе ТРГ, полученного терморасширением ССНГ при 500 °С. На электронограмме (в) квадратом обозначен рефлекс, используемый для получения изображения (г) в режиме темного поля.

Поскольку при расслоении графита под действием УЗ задействованы дефекты поверхности (изломы, сгибы) [24, 25], то наличие в дисперсии небольших аморфных частиц может быть вызвано деструкцией наночастиц с большим числом поверхностных дефектов. Появление на поверхности кислородсодержащих групп вследствие частичного окисления также способствует деструкции наночастиц с образованием мелких

полиароматических фрагментов [26-28]. Различие в морфологии частиц может быть обусловлено особенностями изменения структуры на микроуровне при образовании ТРГ, используемого в качестве источника углеродных наночастиц. Авторами [9] при изучении дисперсий ТРГ в изопропанолe методом ПЕМ показано, что для микроструктуры ТРГ, полученного при 1000 °С, характерно наличие узких графеновых пакетов со слоями турбостратного углерода на границах, тогда как ТРГ, полученный при более низкой температуре (600 °С), содержит достаточно большие области аморфного углерода. По-видимому, и в нашем случае появление в дисперсии значительного числа аморфных углеродных частиц может быть обусловлено наличием в структуре ТРГ, полученного при 500 °С, областей аморфного углерода.

4. Заключение

Таким образом, показано влияние условий получения ТРГ на морфологию генерируемых на его основе углеродных наночастиц. Методом ПЭМ установлено, что дисперсии на основе ТРГ, полученного при 900 °С содержат преимущественно малослойные графены. Снижение температуры при получении ТРГ до 500 °С ведет к образованию на его основе дисперсий, содержащих малослойные графены с большим числом видимых дефектов поверхности и образованию в системе большого числа аморфных углеродных частиц.

Библиографический список:

1. **Obraztsova, E.Yu.** Adsorption characteristics of nanographite oxide obtained from thermally expanded graphite / E.Yu. Obraztsova, M.N. Barshutina, E.S. Bakunin et al. // *Mendeleev Communications*. – 2020. – V. 30. – I. 2. – P. 174-176. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.03.014.
2. **Fraç, M.** Cement composites with expanded graphite/paraffin as storage heater / M. Fraç, W. Pichór, P. Szoldra, W. Szudek // *Construction and Building Materials*. – 2021. – V. 275. – Art. № 122126. – 10 p. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.122126.
3. **Asaliev, E.** Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch synthesis catalyst / E. Asaliev, L. Sineva, S. Sinichkina et al. // *Applied Catalysis A: General*. – 2020. – V. 601. – Art. № 117639. – 11 p. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117639.
4. **Chriiaa, I.** The performances of expanded graphite on the phase change materials composites for thermal energy storage / I. Chriiaa, M. Karkri, A. Trigui et al. // *Polymer*. – 2021. – V. 212. – Art. № 123128. – 11 p. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.123128.
5. **Dai, C.** Preparation of low-temperature expandable graphite as a novel steam plugging agent in heavy oil reservoirs / C. Dai, C. Gu, B. Liu et al. // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – V. 293. – Art. № 111535. – 9 p. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111535.
6. **Яковлев, А.В.** Терморасширенный графит: синтез, свойства и перспективы применения / А.В. Яковлев, А.И. Финаенов, С.Л. Забудьков, Е.В. Яковлева // *Журнал прикладной химии*. – 2006. – Т. 79. – № 11. – С. 1761-1771.
7. **Nyissanbayeva, G.** Preparation of expanded graphite using a thermal method / G. Nyissanbayeva, K. Kudaibergenov, Y. Ongarbayev, Z. Mansurov, R. Di Capua // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – V. 323. – Art. № 012012. – 6 p. DOI: 10.1088/1757-899X/323/1/012012.
8. **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, A.P. Malakho, V.V. Avdeev // *Materials*

- Letters. – 2018. – V. 228. – P. 403-406. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.06.072.
9. **Ivanov, A.V.** Gas permeability of graphite foil prepared from exfoliated graphite with different microstructures / A.V. Ivanov, N.V. Maksimova, M.S. Manylov et al. // Journal of Materials Science. – 2021. – V. 56. – I. 6. – P. 4197-4211. DOI: 10.1007/s10853-020-05541-2.
10. **Sorokina, N.E.** Different exfoliated graphite as a base of sealing materials / N.E. Sorokina, A.V. Redchitz, S.G. Ionov, V.V. Avdeev // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2006. – V. 67. – I. 5-6. – P. 1202-1204. DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.01.048.
11. **Chen, P.-H.** Viscoelastic behavior of the cell wall of exfoliated graphite / P.-H. Chen, D.D.L. Chung // Carbon. – 2013. – V. 61. – P. 305-312. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.05.009.
12. **Afanasova, I.M.** Graphite structural transformations during intercalation by HNO₃ and exfoliation / I.M. Afanasova, O.N. Shornikova, D.A. Kirilenko et al. // Carbon. – 2010. – V. 48. – I. 6. – P. 1862-1865. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.01.055
13. **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.
14. **Давыдова, А.А.** Малослойные графеновые частицы на основе терморасширенного соинтеркалата нитрата графита с уксусной и муравьиной кислотами / А.А. Давыдова, Е.В. Ракша, О.Н. Осколкова и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 580-590. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.580.
15. **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.
16. **Raksha, E.** Carbon Nanoparticles from Graphite Nitrate Cointercalation Compounds with Carboxylic Acids // E. Raksha, A. Davydova, O. Oskolkova et al. // In book: Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. PHENMA 2021. Springer Proceedings in Materials. – V. 10; ed. by I.A. Parinov, S.H. Chang, Y.H. Kim, N.A. Noda. – Cham: Springer, 2021. – Ch. 4. – P. 37-45. DOI: 10.1007/978-3-030-76481-4_4.
17. **Давыдова, А.А.** Синтез и свойства соединений соинтеркалирования нитрата графита со сложными эфирами карбоновых кислот / А.А. Давыдова, Е.В. Ракша, В.А. Глазунова и др. // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66. – № 3. – С. 336-343. DOI: 10.31857/S0044457X21030065.
18. **Berestneva, Yu.V.** Thermally expanded graphite from graphite nitrate cointercalated with ethyl formate and acetic acid: morphology and physicochemical properties / Yu.V. Berestneva, E.V. Raksha, A.A. Voitash, G.M. Arzumanyan, M.V. Savoskin // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1658. – Art. № 012004. – 10 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012004.
19. **Voitash, A.A.** Thermally expanded graphite: sorption properties and carbon nanoparticles obtaining // A.A. Voitash, E.V. Raksha, A.A. Davydova et al. // Proceedings in Materials. – V. 10; ed. by I.A. Parinov, S.H. Chang, Y.H. Kim, N.A. Noda. – Cham: Springer, 2021. – Ch. 5. – P. 47-52. DOI: 10.1007/978-3-030-76481-4_5.
20. **Берестнева, Ю.В.** Оценка возможности применения терморасширенного графита для очистки загрязненных природных вод / Ю.В. Берестнева, А.А. Войташ, Р.Н. Балкушкин и др. // Химическая безопасность. – 2021. – Т. 5. – № 1. – С. 110-124. DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19007.
21. **Войташ, А.А.** Исследование сорбции ароматических соединений из водных растворов терморасширенным графитом / А.А. Войташ, Ю.В. Берестнева, Е.В. Ракша и др. // Химическая безопасность. – 2020. – Т. 4. – № 1. – С. 144-156. DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17010.
22. **Bourlinos, A.B.** Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized graphenes / A.B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T.A. Steriotis, A.K. Stubos // Small. – 2009. – V. 5. – I. 16. – P. 1841-1845. DOI: 10.1002/sml.200900242.
23. **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. – P. 563-568. DOI: 10.1038/nnano.2008.215.
24. **Li, Zh.** Mechanisms of Liquid-Phase Exfoliation for the Production of Graphene / Zh. Li, R.J. Young, C. Backes et al. // ACS Nano. – 2020. – V. 14. – I. 9. – P. 10976-10985. DOI: 10.1021/acsnano.0c03916.
25. **Tyurnina, A.** Ultrasonic exfoliation of graphene in water: a key parameter study / A. Tyurnina, I. Tzanakis, J. Morton et al. // Carbon. – 2020. – V. 168. – P. 737-747. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.06.029.
26. **Tapia, J.I.** Carbon nano-allotropes produced by ultrasonication of few-layer graphene and fullerene / J.I. Tapia, E. Larios, C. Bittencourt, M.J. Yacamán, Mi. Quintana // Carbon. – 2016. – V. 99. – P. 541-546. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.12.071.
27. **Gomez, K.V.** The liquid exfoliation of grapheme in polar solvents / K.V. Gomez, M. Guevara, T. Tene et al.

// Applied Surface Science. – 2021. – V. 546. – Art. № 149046. – 13 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.149046.

28. **Тapia, J.I.** Chemical manipulation of graphene in dispersions / J.I. Tapia, M. Quintana // In book: Handbook of carbon nano materials. – V. 5-6; ed. by F. D'Souza, K.M. Kadish. – New Jersey: World Scientific Publishing, 2014. – Ch. 3. – P. 185-217. DOI: 10.1142/9789814566704_0003.

References:

1. Obratsova E.Yu., Barshutina M.N., Bakunin E.S. et al. Adsorption characteristics of nanographite oxide obtained from thermally expanded graphite, *Mendelev Communications*, 2020, vol. 30, issue 2, pp. 174-176. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.03.014.
2. Frac M., Pichór W., Szoldra P., Szudek W. Cement composites with expanded graphite/paraffin as storage heater, *Construction and Building Materials*, 2021, vol. 275, art. no. 122126, 10 p. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.122126.
3. Asalieva E., Sineva L., Sinichkina S. et al. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer-Tropsch synthesis catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 2020, vol. 601, art. no. 117639, 11 p. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117639.
4. Chriaa I., Karkri M., Trigui A., Jedidi I., Abdelmouleh M., Boudaya C. The performances of expanded graphite on the phase change materials composites for thermal energy storage, *Polymer*, 2021, vol. 212, art. no. 123128, 11 p. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.123128.
5. Dai C., Gu C., Liu B. et al. Preparation of low-temperature expandable graphite as a novel steam plugging agent in heavy oil reservoirs, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, vol. 293, art. no. 111535, 9 p. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111535.
6. Yakovlev A.V., Finaenov A.I., Zabud'kov S.L., Yakovleva E.V. Thermally expanded graphite: synthesis, properties, and prospects for use, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, vol. 79, issue 11, pp. 1741-1751. DOI: 10.1134/S1070427206110012.
7. Nyssanbayeva G., Kudaibergenov K., Ongarbayev Y., Mansurov Z., Di Capua R. Preparation of expanded graphite using a thermal method, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 323, art. no. 012012, 6 p. DOI: 10.1088/1757-899X/323/1/012012.
8. Ivanov A.V., Maksimova N.V., Kamaev A.O., Malakho A.P., Avdeev V.V. Influence of intercalation and exfoliation conditions on macrostructure and microstructure of exfoliated graphite, *Materials Letters*, 2018, vol. 228, pp. 403-406. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.06.072.
9. Ivanov A.V., Maksimova N.V., Manylov M.S. et al. Gas permeability of graphite foil prepared from exfoliated graphite with different microstructures, *Journal of Materials Science*, 2021, vol. 56, issue 6, pp. 4197-4211. DOI: 10.1007/s10853-020-05541-2.
10. Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. Different exfoliated graphite as a base of sealing materials, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, vol. 67, issue 5-6, pp. 1202-1204. DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.01.048.
11. Chen P.-H., Chung D.D.L. Viscoelastic behavior of the cell wall of exfoliated graphite, *Carbon*, 2013, vol. 61, pp. 305-312. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.05.009.
12. Afanasova I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A. et al. Graphite structural transformations during intercalation by HNO₃ and exfoliation, *Carbon*, 2010, vol. 48, issue 6, pp. 1862-1865. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.01.055.
13. Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Whyman G.E., Mysyk R.D. New graphite nitrate derived intercalation compounds of higher thermal stability, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, vol. 67, issue 5-6, pp. 1127-1131. DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.01.034.
14. Davydova A.A., Raksha E.V., Oskolkova O.N. et al. Maloslojnye grafenovyie chastitsy na osnove termorasshirennogo sointerkalata nitrata grafita s uksusnoj i murav'inoj kislotami [Few-layer graphene particles based on thermally expanded cointercalate of graphite nitrate with acetic and formic acids] *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 580-590. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.580. (In Russian).
15. Raksha E.V., Davydova A.A., Berestneva Yu.V. et al. Morphology and structure of carbon nanoparticles generated from graphite nitrate co-intercalation compound. Effect of sonication regime, *Advanced Materials, Proceedings of the International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications», PHENMA 2019*, vol. 6, ed. by I.A. Parinov, Sh.H. Chang, B.T. Long. Cham, Springer International Publishing, 2020, chapter 4, pp. 41-47. DOI: 10.1007/978-3-030-45120-2_4.
16. Raksha E., Davydova A., Oskolkova O. et al. Carbon nanoparticles from graphite nitrate cointercalation compounds with carboxylic acids, *Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. PHENMA*

2021. *Springer Proceedings in Materials*, vol. 10, ed. by I.A. Parinov, S.H. Chang, Y.H. Kim, N.A. Noda. Cham, Springer, 2021, chapter 4, pp. 37-45. DOI: 10.1007/978-3-030-76481-4_4.
17. Davydova A.A., Raksha E.V., Glazunova V.A. et al. Synthesis and properties of graphite nitrate cointercalation compounds with carboxylic acid esters, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, vol. 66, issue 3, pp. 324-331. DOI: 10.1134/S0036023621030062.
18. Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Voitash A.A., Arzumanyan G.M., Savoskin M.V. Thermally expanded graphite from graphite nitrate cointercalated with ethyl formate and acetic acid: morphology and physicochemical properties, *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, vol. 1658, art. no. 012004, 10 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012004.
19. Voitash A.A., Raksha E.V., Davydova A.A. et al. Thermally expanded graphite: sorption properties and carbon nanoparticles obtaining, *Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. PHENMA 2021. Springer Proceedings in Materials*, vol. 10, ed. by I.A. Parinov, S.H. Chang, Y.H. Kim, N.A. Noda. Cham: Springer, 2021, chapter 5, pp. 47-52. DOI: 10.1007/978-3-030-76481-4_5.
20. Berestneva Yu.V., Voitash A.A., Raksha E.V. et al. Otsenka vozmozhnosti primeneniya termorasshirennogo grafita dlya ochistki zagryaznennykh prirodnykh vod [Assessment of the possibility of thermally expanded graphite application for polluted natural waters purification], *Khimicheskaya Bezopasnost' [Chemical Safety Science]*, 2021, vol. 5, issue 1, pp. 110-124. DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19007. (In Russian)
21. Voitash A.A., Berestneva Yu.V., Raksha E.V. et al. Issledovanie sorbtzii aromatischeskikh soedinenij iz vodnykh rastvorov termorasshirennym grafitom [Study of sorption of aromatic compounds from aqueous solutions by thermally expanded graphite], *Khimicheskaya Bezopasnost' [Chemical Safety Science]*, 2020, vol. 4, issue 1, pp. 144-156. DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19007. (In Russian)
22. Bourlinos A.B., Georgakilas V., Zboril R., Steriotis T.A., Stubos A.K. Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized graphenes, *Small*, 2009, vol. 5, issue 16, pp. 1841-1845. DOI: 10.1002/smll.200900242.
23. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M. et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature Nanotechnology*, 2008, vol. 3, pp. 563-568. DOI: 10.1038/nnano.2008.215.
24. Li Zh., Young R.J., Backes C. et al. Mechanisms of liquid-phase exfoliation for the production of graphene, *ACS Nano*, 2020, vol. 14, issue 9, pp. 10976-10985. DOI: 10.1021/acsnano.0c03916.
25. Tyurnina A., Tzanakis I., Morton J. et al. Ultrasonic exfoliation of graphene in water: a key parameter study, *Carbon*, 2020, vol. 168, pp. 737-747. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.06.029.
26. Tapia J.I., Larios E., Bittencourt C., Yacamán M.J., Quintana M. Carbon nano-allotropes produced by ultrasonication of few-layer graphene and fullerene, *Carbon*, 2016, vol. 99, pp. 541-546. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.12.071.
27. Gomez K.V., Guevara M., Tene T. et al. The liquid exfoliation of grapheme in polar solvents, *Applied Surface Science*, 2021, vol. 546, art. no. 149046, 13 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.149046.
28. Tapia, J.I., Quintana M. Chemical manipulation of graphene in dispersions, *Handbook of carbon nano materials*, vol. 5-6, ed. by F. D'Souza, K.M. Kadish. New Jersey: World Scientific Publishing, 2014, chapter 3, pp. 185-217. DOI: 10.1142/9789814566704_0003.

Original paper

**CARBON NANOPARTICLES BASED ON THERMALLY EXPANDED GRAPHITE:
EFFECT OF THE TEG OBTAINING ROUTE ON THE PARTICLES MORPHOLOGY**

E.V. Raksha¹, V.A. Glazunova², O.N. Oskolkova¹, P.V. Sukhov¹, G.K. Volkova², A.A. Davydova¹,
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 Scientific Centre of Agroecology, Complex Melioration and Protective Afforestation of the
Russian Academy of Sciences, Volgograd, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.777

Abstract: The paper presents the investigation results of the morphology of carbon nanoparticles formed during liquid-phase exfoliation of thermally expanded graphite in tert-butanol. The thermally expanded graphite used in this work was obtained by thermal expansion of graphite nitrate with acetic and formic acids in the thermal shock mode at 500 °C and 900 °C. Initial cointercalate was shown by powder X-ray diffraction analysis to be the mixture of the IInd and the IVth stage intercalation compounds. It has been established by transmission electron microscopy that dispersions of carbon nanoparticles formed during the exfoliation of thermally expanded graphite in tert-butanol via

sonication contain mainly few-layer graphenes, the planar dimensions of which reach 8 μm . The influence of the conditions for thermally expanded graphite obtaining on the morphology of resulting carbon nanoparticles is discussed. Dispersions based on thermally expanded graphite obtained at a lower temperature, in addition to few-layer graphenes, also contain a significant amount of amorphous carbon particles with planar sizes up to 100 nm.

Keywords: few-layer graphenes, liquid-phase exfoliation, graphite nitrate, cointercalation.

Ракша Елена Владимировна – к.х.н., старший 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»

Осколкова Оксана Николаевна – 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»

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Yulia V. Berestneva – Senior Researcher, 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: 02.09.2021; после рецензирования/revised: 07.10.2021; принята/accepted 10.10.2021.