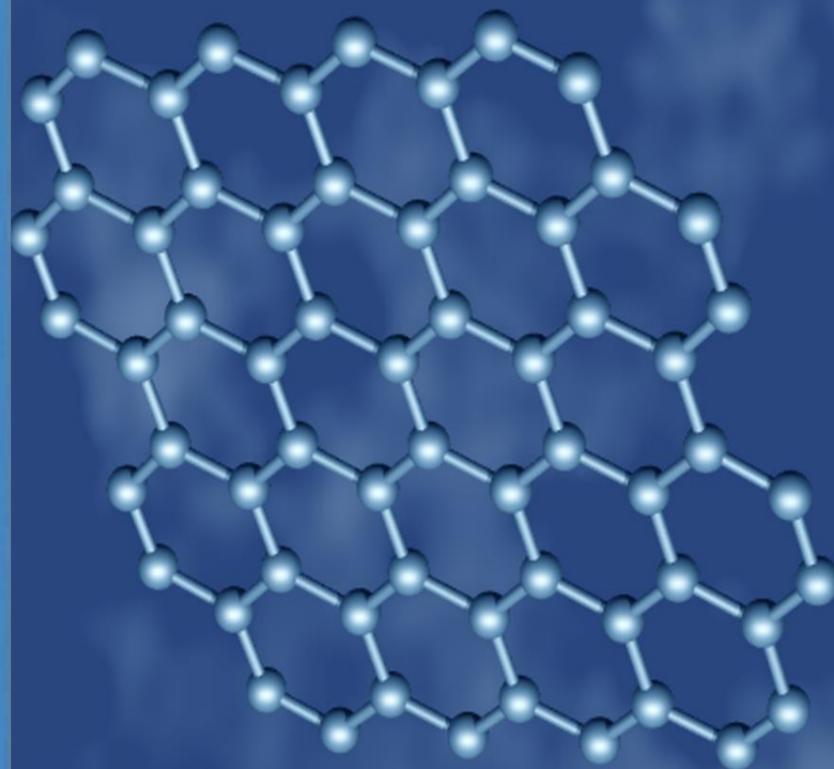


Жангозин Канат Накошевич

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ
ПОРОШКОВОГО ГРАФЕНА
ИНТЕРКАЛЯЦИЕЙ ГРАФИТА
МИКРОКЛАСТЕРНОЙ ВОДОЙ

Монография



ISBN 978-601-7503-54-3



9 786017 503543



ТОО «Научно-Производственный центр «Агроинженерии»

Жангозин Канат Накошевич

**НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВОГО
ГРАФЕНА ИНТЕРКАЛЯЦИЕЙ ГРАФИТА
МИКРОКЛАСТЕРНОЙ ВОДОЙ**

Монография

Алматы - 2023

УДК 546.26-162
ББК 24.5
Ж 27

Рекомендовано к печати Ученым советом
ТОО «Научно-Производственный центр «Агроинженерии»
(протокол № 2 от 15.02.2023г.)

Рецензенты:

Арынгазин А.К. - доктор физико-математических наук,
Председатель правления ТОО «Astana Business Campus»

Жанабергенов Т.К. - кандидат технических наук,
Ведущий научный сотрудник ТОО «НПЦ «Агроинженерии»

Ж 27 Жангозин К.Н. Новый метод получения порошкового графена интеркаляцией графита микрокластерной водой. Монография. – Алматы: «Darkhan» 2023.
-100 стр.

ISBN 978-601-7503-55-0

В книге обосновано применение микрокластерной воды для получения графена путем жидкофазной эксфолиации графита. Представлен обзор литературы с результатами работ, описывающих квантохимические расчёты адсорбции графитом молекул воды и кластеров, состоящих из нескольких молекул воды. Описана кластерная структура воды и обосновано применение микрокластерной воды для интеркаляции графита. Обобщены экспериментальные результаты, подтверждающие эффективную интеркаляцию микрокластерной воды под действием центробежного и электрического полей в межслойное пространство графита. Описаны механизмы проникновения микрокластерной воды в межслойное пространство. Сделан анализ рынка графена и возможный потенциал Казахстана в реализации порошкового графена в ближайшие годы. Оценка возможного рынка Казахстана на начальном этапе вхождения в мировой рынок составит около \$52 миллионов. С учетом перспектив роста, которые мы привели - оценка нашего прогнозного рынка в 2027 году может составить около \$0,4 миллиарда.

Таким образом, работы по созданию нового, недорогого экологически чистого метода производства порошка графена хорошего качества имеют большие перспективы. Результаты исследований могут быть востребованы той части бизнеса Казахстана, которые стремятся производить инновационные продукты.

Предназначено для студентов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в области физики конденсированных сред, материаловедении и нанотехнологиях.

УДК 546.26-162
ББК 24.5

ISBN 978-601-7503-55-0

© Жангозин К.Н., 2023.
©ТОО «НПЦ «Агроинженерии», 2023.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. РЫНОК ГРАФЕНА И ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ	6
2. ГРАФИТ И ОСОБЕННОСТИ ЕГО ИНТЕРКАЛЯЦИИ	
2.1. Графен и методы его получения.....	13
2.2. Структура графита, его модификации и разновидности	15
2.3. Интеркаляция графита сторонними веществами.....	19
2.3.1. Интеркаляция графита щелочными металлами	19
2.3.2. Соединения с галогенами	23
2.3.3. Интеркаляция графита кислотами.....	26
2.4. Механизм интеркаляции графита сторонними веществами.....	28
3. МИКРОКЛАСТЕРНАЯ ВОДА.....	30
3.1. Квантовохимические расчёты адсорбции графеном молекул воды.....	31
3.2. Квантовохимические расчёты кластеров молекул воды, адсорбированных графитом	35
3.3. Особенности кластеризации воды.....	43
4. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И ЕГО РЕЗУЛЬТАТОВ	
4.1. Интеркаляция МКВ в графит в центробежном поле.....	48
4.1.1. Романовская спектроскопия полученных образцов.	51
4.2. Особенности спектров КРС несколькихслойных графенов.	60
4.2.1. Электронная спектроскопия полученных образцов.	67
4.3. Интеркаляция МКВ в графит в электрическом поле	
4.3.1. Описание эксперимента.....	73
4.4. Использование полученного порошка графена в качестве композита	83.
4.5. О механизмах интеркаляции МКВ в графит.....	88
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	92
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	93
ЛИТЕРАТУРА	95

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

TAM -	(Total Addressable Market) — общий объём рынка, на котором можно продать ваш продукт.
SAM -	(Served/Serviceable Available Market) — доступный объём рынка
SOM -	(Serviceable & Obtainable Market) — реально достижимый объём рынка, доля от SAM
PET -	полиэтилентерефталат
PP -	полипропилен
PE -	полиэтилен
PVC -	поливинилхлорид
PS -	полистирол, полистирольные пластики
PUR -	полиуретан
PA -	полиамид
MKB -	микрокластерная вода
ПГ-	природный графит
СГ-	синтетический графит
СЭМ -	сканирующий электронный микроскоп
КРС -	спектр- спектр комбинационного рассеяний света
НГХ -	натуральные графитовые хлопья
ГИС -	графитовые интеркалированные смеси
РГ -	расширенный графит
ТРГ -	терморасширенный графит
ЦФ -	центрифуга
ЯМР -	ядерный магнитный резонанс
ДР -	двойной резонанс
ПАВ -	поверхностно- активные вещества
ЭП -	электрическое поле

ВВЕДЕНИЕ

В 2010 году А.К. Гейму и К.С. Новоселову была присуждена Нобелевская премия за получение мономерного слоя углерода, получившего название графен. После этого фактически складывается целая отрасль по его изготовлению и использованию в различных областях промышленности и техники.

Графен делят на несколько категорий по способу его получения:

- отщеплённый графен;
- химический графен;
- эпитаксиальный графен на металлах или эпитаксиальный графен на SiC;
- CVD графен (на различных подложках-никель, медь).

Одной из разновидностей химического метода получения графена является жидкофазное расслоение графита, предварительно интеркалированного ионами, или молекулами. Именно этот метод получения графена вызвал наш интерес к графиту и постановки опытов по интеркаляции графита. Задача стояла сделать это без применения химикатов простыми методами используя только графит и воду. Для того, чтобы понять путь решения этой задачи рассмотрим подробнее как сам графит, так и воду. Хотя оба этих вещества, казалось бы, очень хорошо известны и изучены, но есть некоторые особенности, которые и позволили решить поставленную задачу.

1. РЫНОК ГРАФЕНА И ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Если на первых этапах развития исследований графена интерес к ним подогревался перспективами его применения, то в настоящее время уже сложился полноценный рынок графена и графеноподобных материалов.

Ниже приведена Таблица 1 из обзора Графенового совета (The Graphene Council). В ней приведены объемы мирового производства различных материалов, применение в которых графена и графеновых материалов показало значительное улучшение потребительских качеств. В первом столбце приведены продукты, потребительские свойства которых графен и графеновые материалы существенно улучшают при добавлении их в качестве состава композитных материалов.

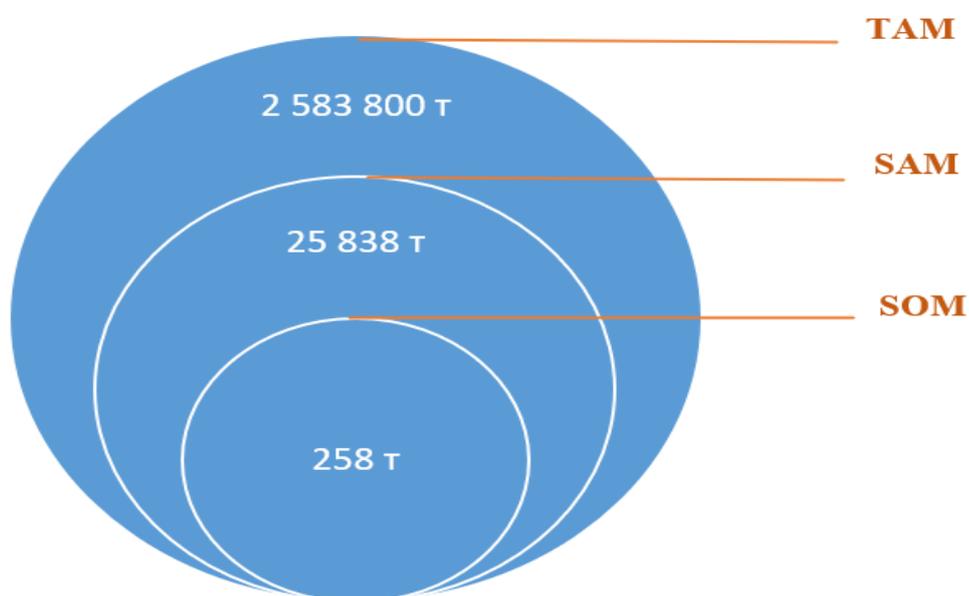
Важно, что промышленные технологии получения графена в настоящее время достаточно хорошо развиты и позволяют получать большие листы этого материала, вплоть до метрового диаметра. Но проблемой, сдерживающей развитие отрасли, остается высокая себестоимость. Усилия исследователей сосредоточены на поиске способов более дешевого получения больших объемов графена. Основные производства графена сконцентрированы сейчас в странах Европы и в США. Также на рынке присутствует большое число компаний малого и среднего бизнеса из стран Юго-Восточной Азии.

В Таблице 2 приведены объёмы производства различных форм графеновых материалов. По ней видно, что многослойный и малослойный графен (суммарно- Multi-layer Graphene (MLG) 5-10 carbon layers, Few Layer Graphene (FL) 2-5 carbon layers, Very Few Layer Graphene (VFL) 1-3 carbon layers и Graphene Nanoplatelets (11 or more carbon layers)) является наиболее востребованной формой графеноподобных материалов. Именно такой тип графена мы и ставили целью получения в наших исследованиях. Интересно было бы оценить каков рынок порошкового графена, исследования синтеза

которого стало объектом данной работы. Было бы интересно оценить, каков, может быть, рынок Казахстана в ближайшие годы, в случае производства порошкового графена.

Оценка показателя рынка TAM-SAM-SOM сделанная на основе анализа Таблицы 1 даёт следующие значения для всех категорий графеновых материалов в весовых показателях: TAM-6 459 350 тонн, SAM-64 594 тонны и SOM-645 тонн.

На основе графика «Типы графена-производство/потребление» приведенного выше можно оценить долю нашего продукта- многослойного графена. Оценка, сделанная по данным Таблицы 2 дает величину их продаж- около 40% от продаж всех видов графеновых материалов. Исходя из этого можно сделать корректировку, и оценка показателей рынка для нашего продукта будет выглядеть таким образом:



Мировое производство продуктов качества, которых улучшает графен	Годовой объем таких продуктов, тонн	Мировая потребность в графене, тонн (TAM)		1% от объема рынка составит, тонн (SAM)	
		графена 0,1%	графена 5%	графена 0,1%	графена 5%
Цемент	4 100 000 000	4 100 000	205 000 000	41 000	2 050 000
Смазки и масла	1 600 000 000	1 600 000	80 000 000	16 000	800 000
Все полимеры	380 000 000	380 000	19 000 000	3 800	190 000
PET	87 000 000	87 000	4 350 000	870	43 500
PP	76 000 000	76 000	3 800 000	760	38 000
PE	72 500 000	72 500	3 625 000	725	36 250
Покрытия	46 600 000	46 600	2 330 000	466	23 300
PVC	27 500 000	27 500	1 375 000	275	13 750
Резина	27 000 000	27 000	1 350 000	270	13 500
PS	18 750 000	18 750	937 500	188	9 375
PUR	17 500 000	17 500	875 000	175	8 750
PA	6 500 000	6 500	325 000	65	3 250
Итого	6 459 350 000	6 459 350	322 967 500	64 594	3 229 675

Таблица 1. Оценка мирового рынка графена и графеновых материалов (по данным The Graphene Council)

Количество функционализированных форм и форм оксида графена значительно возросло за последние годы.

В настоящее время многослойный и малослойный графен остается наиболее преобладающей формой графена по объему производства и продаж.

Типы графена-производство/потребление. По данным Графенового совета (The Graphene Council)

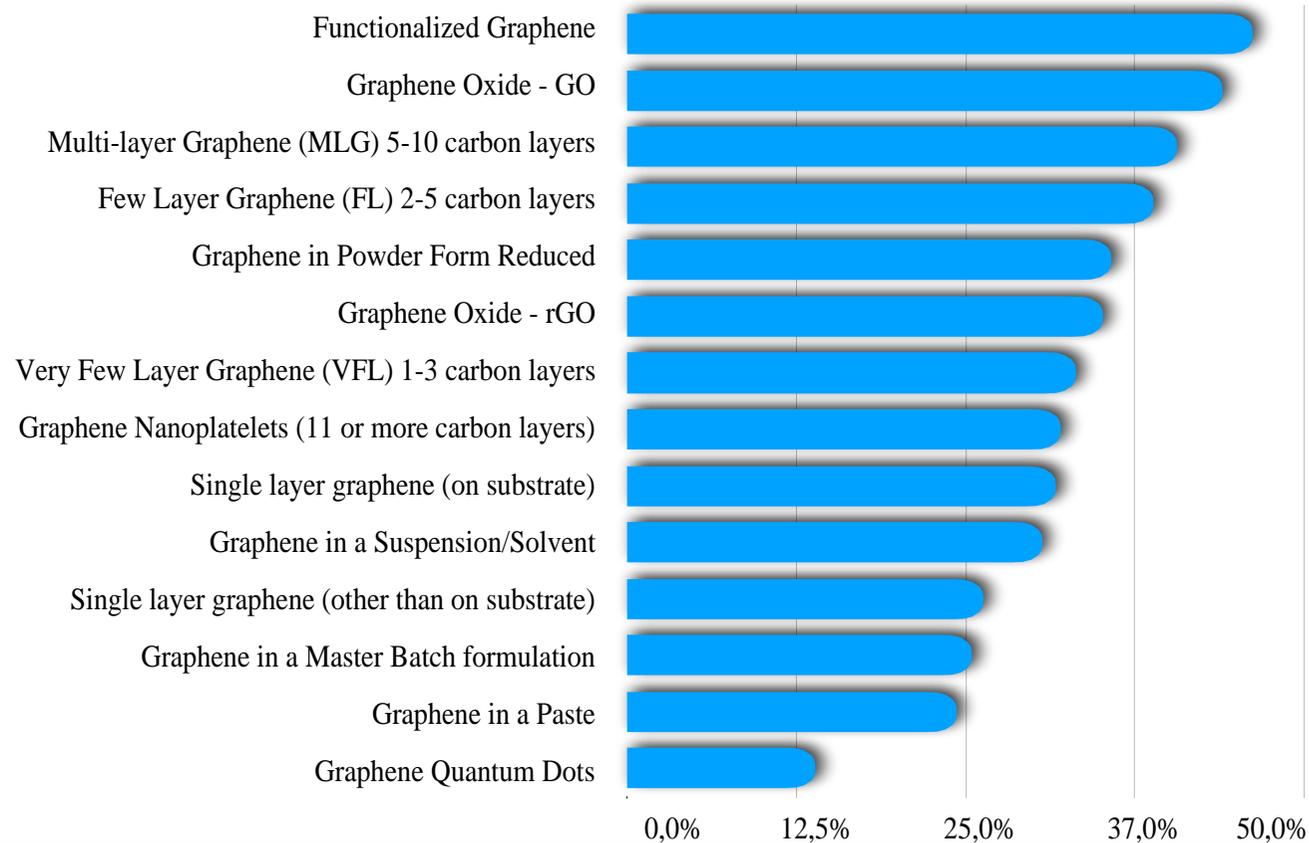


Таблица 2. Производство и потребление графеновых материалов с разбивкой по их видам

Электронная промышленность является одним из крупнейших конечных пользователей рынка графена. Он используется в различных приложениях, таких как аккумуляторы, небьющиеся сенсорные экраны, транзисторы, аккумуляторы с наддувом (литий-ионные аккумуляторы с улучшенными характеристиками), оптическая электроника, печатная электроника и проводящие чернила, среди прочего, в ноутбуках, мобильных телефонах и других подобных электронных устройствах (Диаграмма 1).

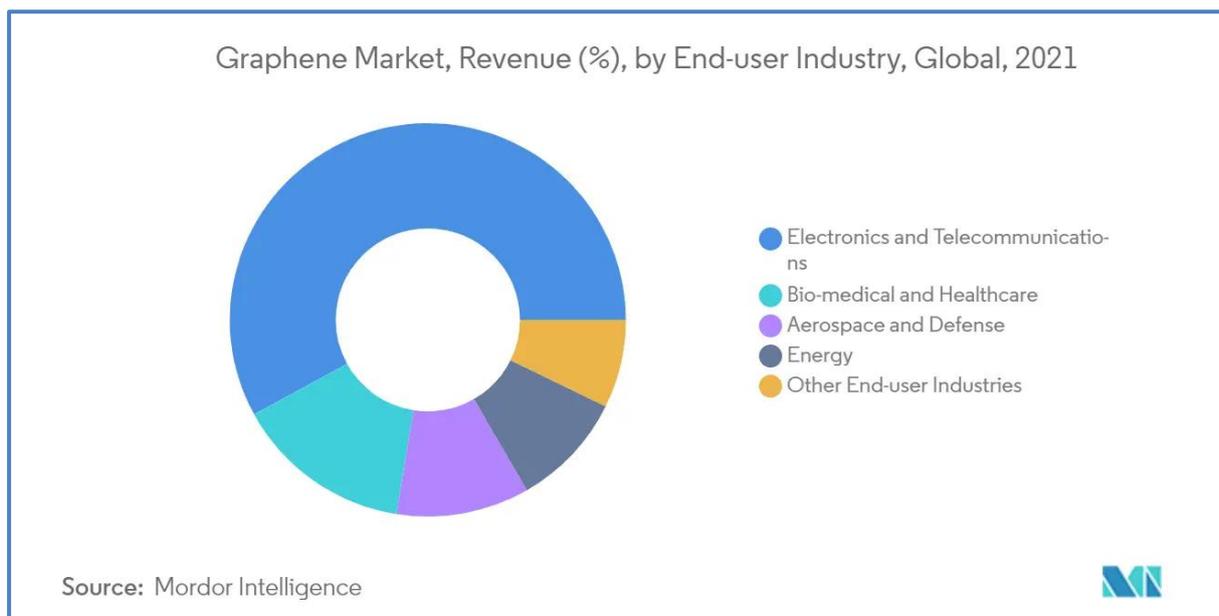


Диаграмма 1. Доля различных областей применения графена [1].

В нашей стране отсутствуют производители графена и графеноподобных материалов. Из стран СНГ производители графена и графеноподобных материалов есть только в России. В России графен и графеноподобные материалы производят «Графенокс» (Черноголовка), «Нанотехцентр» (Тамбов), «Актив-нано» и ПКФ «Альянс» (Санкт-Петербурга), «АкКО Лаб», «Граф-СК», «Графсенсорс» и «Русграфен» (Москва).

OCSiAL имеет мощность производства 80 тонн графеновых нанотрубок в год. В 2023 году OCSiAL запустит первую очередь завода в Люксембурге мощностью до 100 тонн. OCSiAL представлена в России, Люксембурге, США, Корее, Китае, Гонконге, Японии, Малайзии, Израиле, Индии, Мексике, Австралии и Германии. Один из крупных производителей-ООО «Русграфен» ежемесячно производит 10 тонн порошка графена. В Китае более 20 000 производителей графена, 29 промышленных парков 54

графеновых институтов и 8 графеновых инновационных центров. Суммарно китайские компании производят 5 000 тонн графенового порошка в год.

Крупнейшие мировые производители графена:

- 2-DTech Limited
- ACS Material
- Nanoinnova Technologies
- XG Science
- Nano X plore
- Thomas Swan
- Angstrom Materials
- United Nano-Technologies
- Cambridge Nanosystems
- Abalonyx
- Perpetuus Advanced Materials
- Granphenea
- Ning Bo Mo Xi Technology
- The New Hong Mstar
- Sixth Element Technology
- Group Tangshan Jianhua
- Deyang Carbon Technology
- Jining Leader Nano Technology

Сделанная нами пессимистическая оценка возможного рынка Казахстанского порошкового графена- 258 тонн (0,01% всего рынка). Цена его колеблется в достаточно широких пределах, например один из лидеров российских производителей графена- ООО «Русграфен» продаёт порошковый графен по цене около 200 \$/кг, что является средней ценой для порошка графена хорошего качества. Тогда наша оценка возможного рынка Казахстана на 2023 год составит около \$52 миллионов. Рынок графена по данным [1] в период 2023-2027 гг. будет демонстрировать среднегодовой темп роста более 70% (Диаграмма 2). С учетом этого роста оценка прогнозного рынка Казахстанского графена в 2027 году может составить около \$440 миллионов.

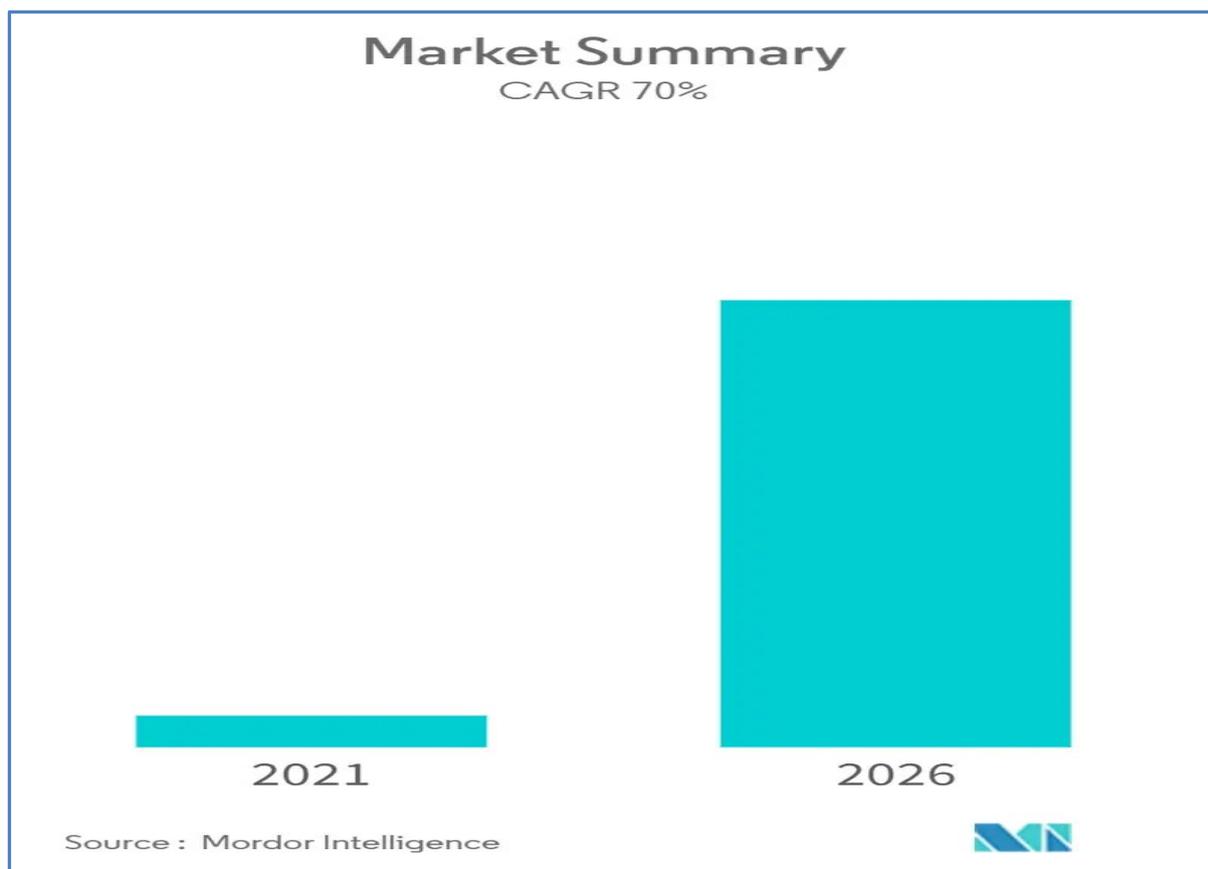


Диаграмма 2. Диаграмма роста рынка графена [1]

Таким образом, работы по созданию нового, недорогого экологически чистого метода производства порошка графена хорошего качества имеют большие перспективы. Результаты исследований могут быть востребованы той части бизнеса Казахстана, которые стремятся производить инновационные продукты.

2. ГРАФИТ И ОСОБЕННОСТИ ЕГО ИНТЕРКАЛЯЦИИ

2.1 Графен и методы его получения

На сегодняшний день предложено много методов получения графена, которые описаны в том числе в обзорах и монографиях, например [2] [3] [4]. Их можно разделить на две большие группы- выделение углеродного монослоя, и его синтез каким- то способом. Первый можно условно делить на две подгруппы:

- по предшественникам- графит (в различных модификациях и фазах подготовки)- натуральный (в свою очередь делится на кристаллический, аморфный графит и натуральные графитовые хлопья (НГХ) [5]), высокоориентированный пиролитический графит, расширенный, или терморасширенный графит, интеркалированные соединения графита, оксид графена, или графита, фториды графена, углеродные нанотрубки и т.п., т.е. те вещества в структуре которых есть графеновые монослои;

- по способу расщепления предшествующего материала и выделения монослоя графена: механическое расщепление (расшелушивание) графита с выделением монослоя графена, эксфолиация в водных, или органических средах с использованием либо ультразвука, поверхностно активных веществ (ПАВ), полимеров. Химическое или сорбционное модифицирование и т.д.

Во вторую группу можно условно объединить:

- восстановление графена из оксида графена, или оксида графита;
- метод CVD- осаждение на подложки из газовой фазы и др.

При всех достоинствах второй группы получения графена, они обладают существенным недостатком- достаточно трудоёмки и сильно загрязняют окружающую среду. Поэтому нас интересовали методы получения графена входящие в первую группу. Одни из них- методы

механического расщепления слоев графита. Их можно разделить на два-микромеханическое расшелушивание, или «метод скотча», или метод Новоселова- способ, который применили А. Новоселов и К. Гейм. Он малопроизводительный, хотя и позволяет получать качественный графен, но в промышленных масштабах неосуществим. Второй- метод жидкофазной сдвиговой эксфолиации [6], который состоит в том, что водную суспензию исходного графита помещают между неподвижным статором и ротором, снабженным лопастями. В зазоре между статором и вращающейся лопастью происходит эксфолиация графита с образованием малослойного графена. Этот метод тоже малопроизводителен и достаточно трудоемкий, необходимо останавливать процесс, проводить центрифугирование полученной суспензии, для отделения осадка и определения концентрации графена в оставшейся суспензии. Затем суспензию с графеном пускают на повторную стадию, чтобы увеличить концентрацию графена. Процесс повторяют до тех пор, пока концентрация графена не достигает некоторого предельного значения.

Нас заинтересовал метод жидкофазной эксфолиации графита с применением интеркаляции сторонних атомов и молекул. Есть большое разнообразие методов получения графеновых суспензий: в ионных жидкостях, органических растворителях, водных растворах в присутствии ПАВ. Главное преимущество методов жидкофазной эксфолиации такого типа является возможность получения малослойного графена относительно несложными технологиями и легко осуществимых в промышленных масштабах. Как правило все эти методы при всём их разнообразии обладают существенным недостатком- они требуют применения химических веществ, как правило достаточно вредных и трудно удаляемых из получаемого продукта. Мы постарались устранить эти недостатки сохранив их преимущество в простоте технологий и возможность реализации в промышленных масштабах.

2.2. Структура графита, его модификации и разновидности

Графит имеет слоистую структуру, расстояние между слоями углерода около $3,35 \text{ \AA}$ ($0,34 \text{ нм}$) (Рисунок 1), внутри слоя атомы углерода связаны за счет sp^2 гибридованных σ - связей с тремя соседними атомами углерода. Эти ковалентные связи с энергией около 256 кДж/моль ($2,65 \text{ эВ}$ на атом) значительно превышают энергию связи между слоями углерода, которые связаны за счет слабого Ван-дер-Ваальсового взаимодействия, имеющего величину 16 кДж/моль ($0,17 \text{ эВ}$ на атом). Делокализованные π – связи, возникающие при sp^2 гибридизации объясняют высокую проводимость графита в плоскости слоев.

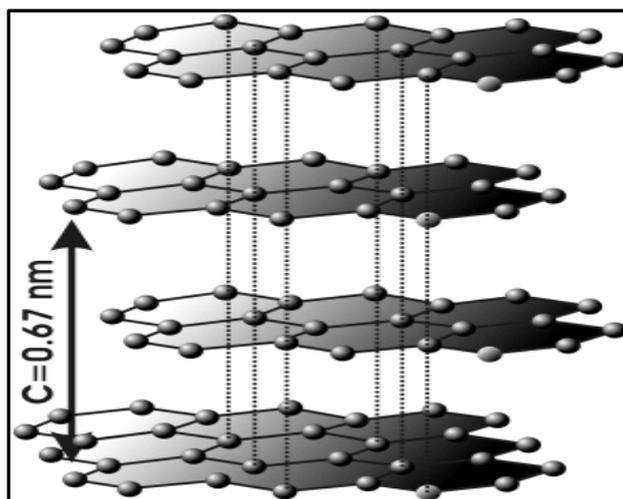


Рисунок 1. Кристаллическая решетка графита.

Графен — химически инертный материал. Он представляет собой бесконечную сетку атомов углерода, соединенных между собой σ -связями образованных p_x и p_y орбиталями соседних атомов. p_z орбитали образуют единую для слоя π - систему. Собственно графит представляет из себя графеновые слои, ориентированные определенным образом.

В обычном графите соседние слои расположены так, что атом углерода верхнего слоя расположен над центром ячейки нижнего слоя и над атомом углерода последующего слоя (АБАБ-тип укладки слоёв). Таким

образом, расстояние между одинаково расположенными, абсолютно идентичными слоями равно $6,7 \text{ \AA}$ ($0,67 \text{ нм}$), что видно на Рисунке 1. Это одна из политипной модификации графита- гексагональная с пространственной группой симметрии $R\bar{3}m$ с четырьмя атомами в элементарной ячейке. Вторая модификация графита- ромбоэдрическая с пространственной группой симметрий $R\bar{3}m$ с шестью атомами углерода в элементарной ячейке (тип укладки АБСАБСА- т.е. каждый четвертый слой совпадает с первым-Рисунок 2). Однако чередование слоёв может нарушаться, в этом случае графит называют турбостратным.

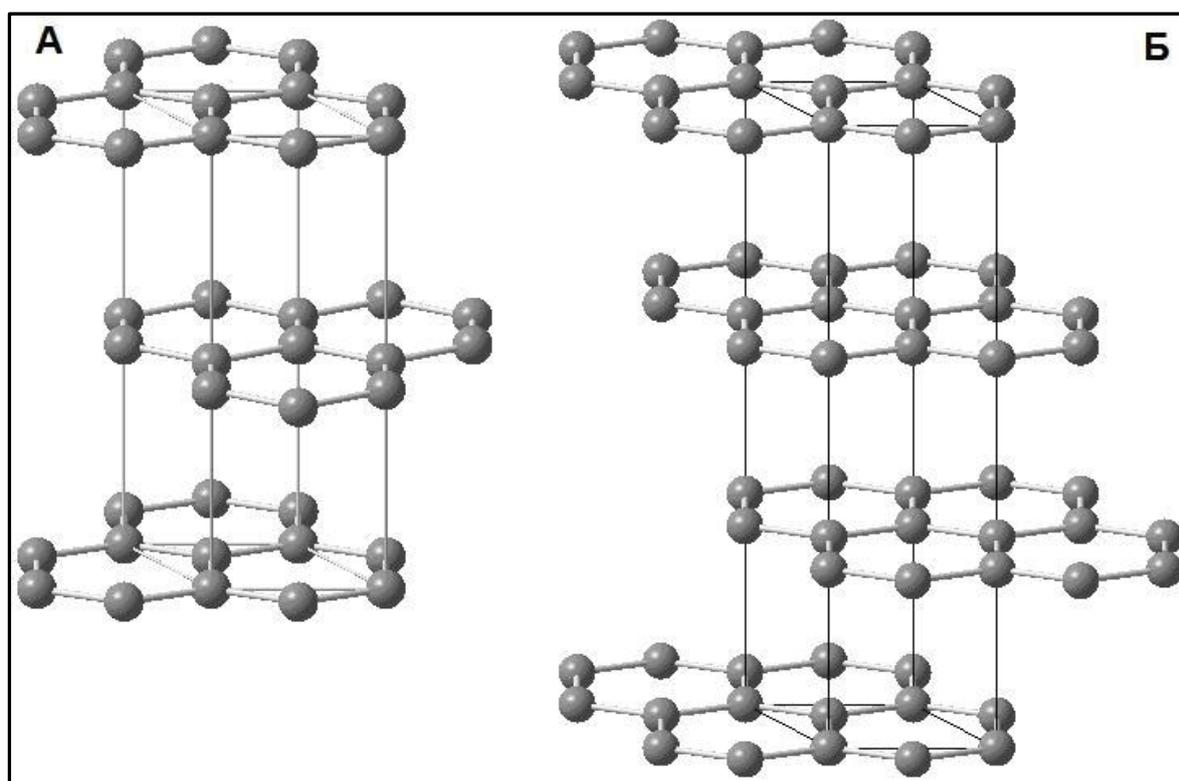


Рисунок 2. Кристаллическая структура гексагонального (а) и ромбоэдрического (б) графита

Слабые межслойные взаимодействия дают возможность интеркалировать определенные атомы, молекулы, ионы в межслойное пространство, образуя при этом графитовые интеркалированные смеси (ГИС). Размещение посторонних атомов и молекул приводит к увеличению

расстояния между слоями. В результате становится возможным дальнейшее расслоение графитовых слоев углерода при механическом, термическом, и других воздействиях на интеркалированный графит. При воздействии на ГИС термического шока интеркалированные вещества испаряются, раздвигая слои графита вдоль оси с. В результате образуется вспученный материал с низкой плотностью, который называется расширенным графитом (РГ). Слоистая структура изначального графита остается, но объём по сравнению с ГИС увеличивается в 200-300 раз [5]. Это даёт возможность приготовления на базе РГ полимерно-графитовых полимерных нанокомпозитов различными методами интеркаляционными методами, такими как интеркаляция полимера в расплаве, полимеризация, адсорбционное расщелушивание и др.

Интересная структура у НГХ, которая по причинам, которые будут понятны ниже вызывают у нас интерес, поскольку представляются очень перспективными для интеркаляции микрокластерной водой.

Как видно из Рисунка 3 НГХ состоит из графитовых слоев, толщиной менее 100 нм [5].

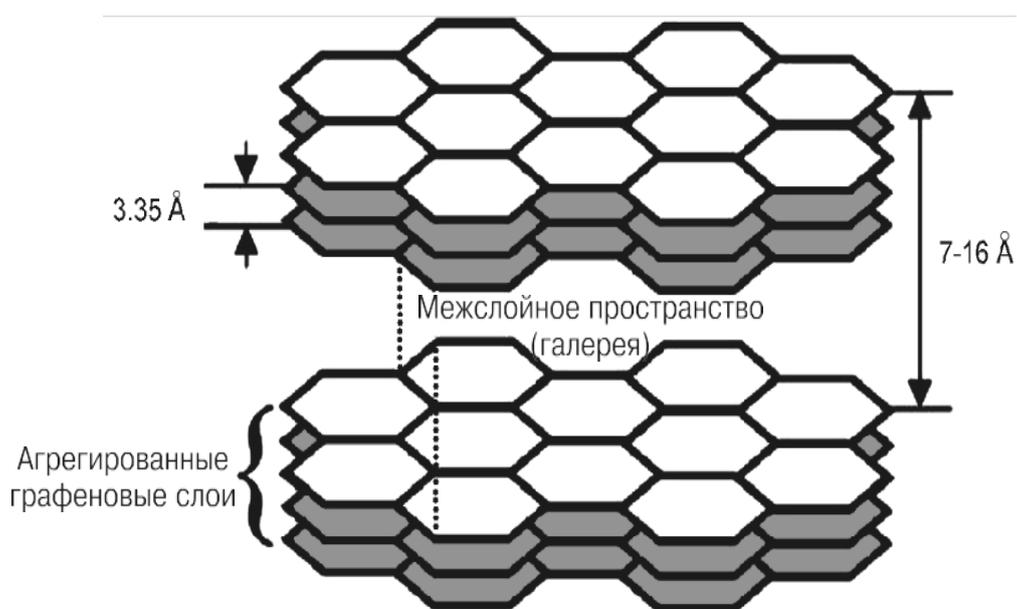


Рисунок 3. Схематическое изображение структуры НГХ.

Углеродные слои имеют расстояние между собой $3,35 \text{ \AA}$ (Рисунок 3) как и на Рисунке 1. Микроструктура графитовых слоёв приведена на Рисунке 4. Каждый графитовый слой может быть разделён на агрегаты и несколько графитовых нанослоёв, толщина которых достигает 2-8 нм. Агрегатные структуры имеют постоянную кристаллической решётки в диапазоне от 7 \AA до 16 \AA . Они состоят из нескольких графеновых слоёв толщиной в один вандерваальсовский диаметр углерода - $3,35 \text{ \AA}$ (Рисунок 3 и 4). Каждый углеродный слой имеет гексагонально упорядоченную структуру атомов углерода, связанных sp^2 гибридизованными σ - связями с тремя соседними атомами углерода.

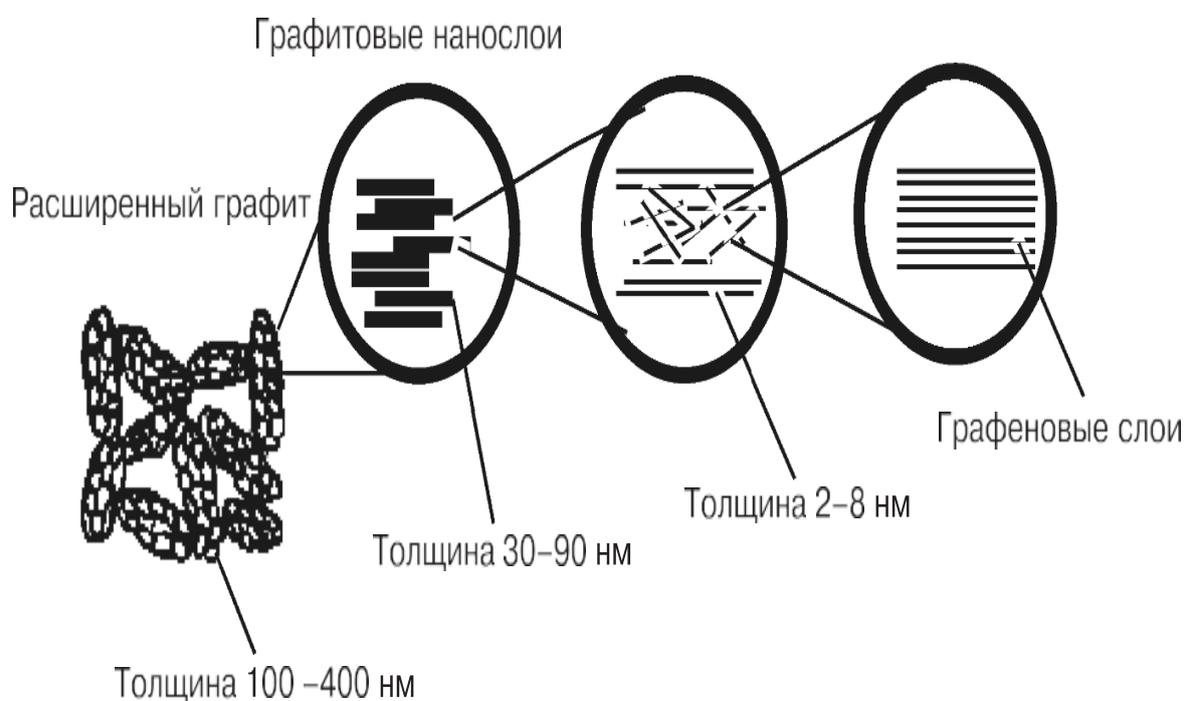


Рисунок 4. Схематическое изображение структуры РГ, состоящего из графитовых нанослоёв и графеновых слоёв. [5]

2.3. Интеркаляция графита сторонними веществами

2.3.1. Интеркаляция графита щелочными металлами

Установлена возможность интеркаляции графита различными веществами, например с помощью щелочных металлов. Например, калий может проникать в межслойное пространство графита, давая ряд составов, называемых стадиями (Рисунок 5). На Рисунке 5 показаны две схемы формирования ГИС. Они отличаются в зависимости от числа графеновых слоёв, заключённых между внедрёнными молекулами, или атомами. Первая стадия имеет орторомбическую ориентацию ($КС_8$) и межслойное пространство d увеличенное от $3,35 \text{ \AA}$ до $5,41 \text{ \AA}$. Вторая стадия ($КС_{24}$), когда межслойное пространство составляет $8,72 \text{ \AA}$. Стадия n может определяться уравнением:

$$N = (I_c - d_1) / C_0 + 1$$

Где $d_1 = d_n + C_0$, I_c - повторяющееся значение пика 001 на кривой рентгенолучевого дифракционного анализа (РЛДА), где d_1 является толщиной интеркалированного вещества, а C_0 - начальное расстояние между слоями ($3,35 \text{ \AA}$).

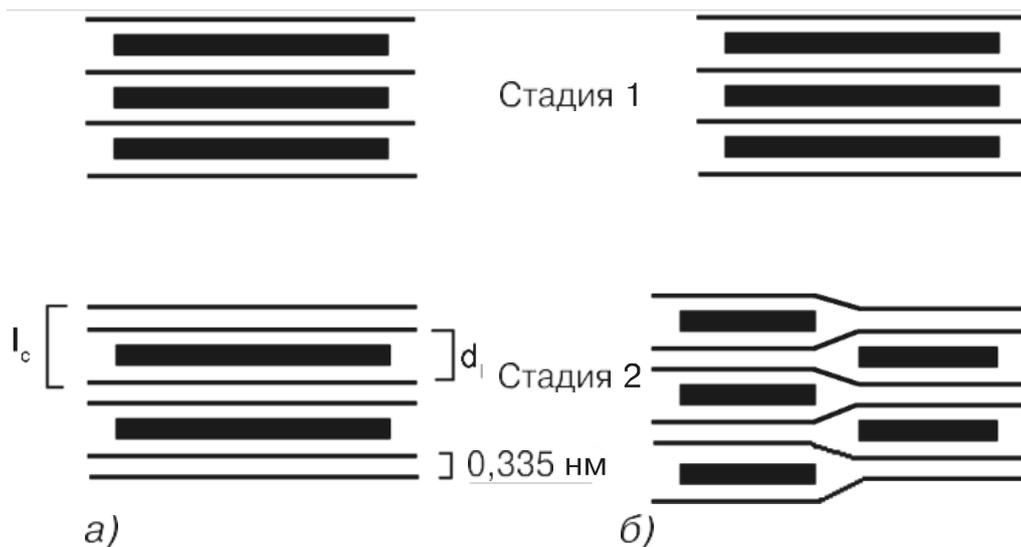


Рисунок 5. Схематическое изображение двух стадий изменения структуры интеркаляции графита. Жирные линии: графитовый слой; тонкая линия- интеркалированное вещество.

Упрощенную схему интеркаляции калия и последующего расшелушивания можно изобразить в таком виде- Рисунок 6. Процесс включает следующую реакцию:



Выделяющийся в результате реакции газ способствует расшелушиванию графитовых слоёв ГИС на нанослои, с толщиной 40-55 графеновых слоёв. Следует отметить, что из-за неполного расшелушивания однослойный графен не образуется. [5]

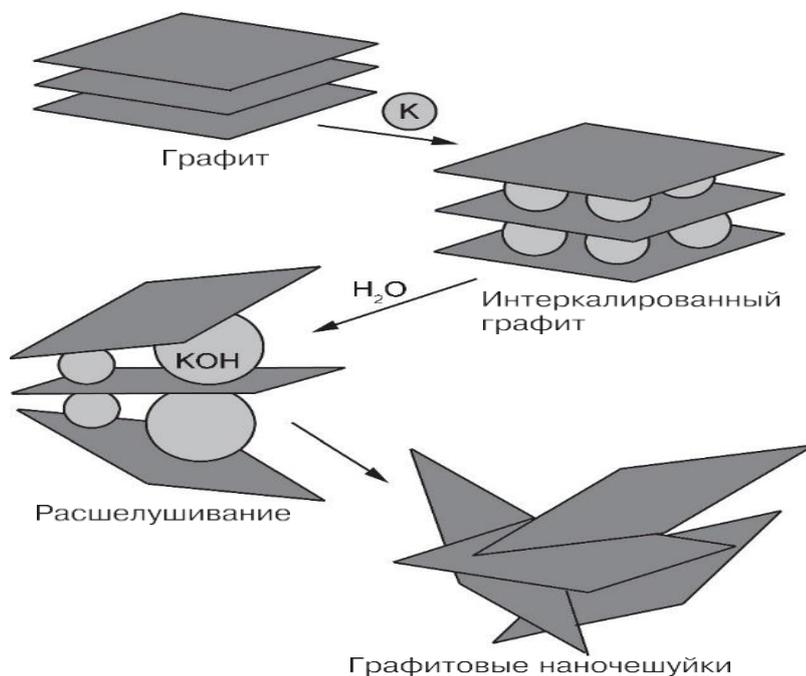


Рисунок 6. Упрощенная схема интеркаляции графита и его расшелушивания. Калий интеркалируется в графит и образуется интеркалированная смесь 1-й стадии KC_8 , далее она расшелушивается в водном растворе до получения графитовых нанослоёв, состоящих из 40-55 графеновых слоёв.

Структурные исследования показали, что при внедрении атомов металла (М) слои графита раздвигаются (от 3,35 Å в графите до 5,40 Å (К), 5,65 Å (Rb) и 5,95 Å (Cs)) и смещаются таким образом, что становятся точно друг под другом (чередование АМАМА...). [7]. Гостевые атомы располагаются не беспорядочно, а как показано на Рисунке 7, на одинаковом расстоянии (4,91 Å) друг от друга. Стехиометрия при таком расположении атомов, как видно из Рисунка составляет MC_8 . Металл внедряется в виде

иона, отдавая свой электрон в графитовый слой, что видно из данных по межслоевым расстояниям (Рисунок 8). Графит в случае щелочных металлов таким образом, является макроанионом. При понижении концентрации металла в исходной реакционной смеси снижается и его содержание в соединении за счет как понижения концентрации в слое (убирается каждый третий атом металла, сетка расположения ионов из треугольной становится гексагональной, и стехиометрия в слое становится MC_{12}), так и за счет появления незаполненных слоев. Если слои металла отделены друг от друга двумя (тремя, четырьмя и т.д.) слоями графита, то соединение называется соединением второй, третьей, четвертой, и т.д. ступени ($n=1,2,3,4$, соответственно). При этом стехиометрия для соединения II ступени будет MC_{24} , для III ступени будет MC_{36} , для IV ступени будет MC_{48} и т.д. Чередование для соединения II ступени будет: АМАВМВАМА, - через слой металла слои графита располагаются одинаково, а граничащие друг с другом смещены как в графите. Нетрудно видеть, что период идентичности вдоль оси $c = (n-1) * 3,35 \text{ \AA}$. Встречаются соединения и дробных ступеней, например соединение степени $3/2$, в котором чередование слоев таково: АМАВМВМВМВА..., то есть как бы сочетаются в соотношении 1:1 соединения первой и второй ступеней [8].

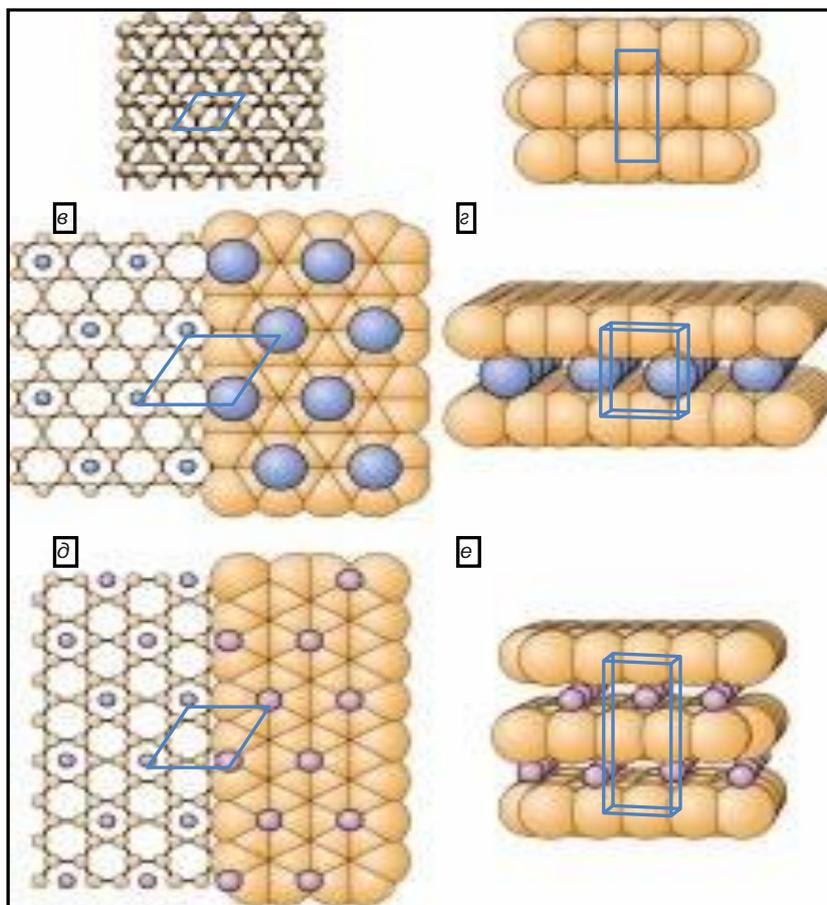


Рисунок 7. Структура графита (а, б) и его соединений с калием (в, г) и литием (д, е). Вид сбоку дан в ван-дер-ваальсовых радиусах для углерода и в ионных радиусах для металлов. Вид сверху для графита (а) дан в модели шарик (атом) и палочка (связь). Из рисунка видно, что атомы верхнего слоя чередуются со слоем через один (желтый цвет). Для соединений включения вид сверху (в, д) дан слева в модели шарик (атом) – палочка (связь) и справа в ван-дер-ваальсовых радиусах. Вид сбоку (г, е) дан в ван-дер-ваальсовых радиусах. [8]

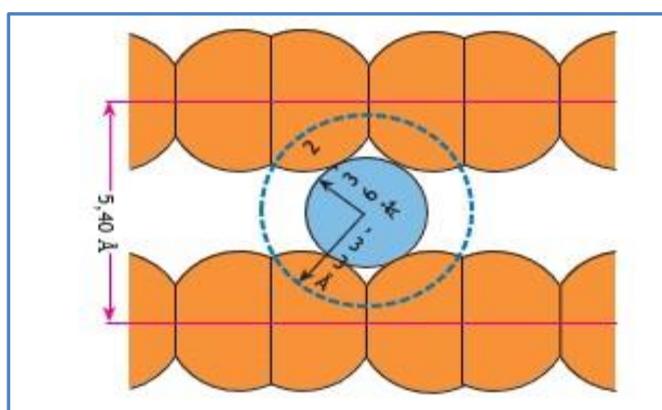


Рисунок 8. Сечение структуры графита, перпендикулярное плоскости слоя вдоль длинной диагонали ромба (рис. 1, в), показывающее, что калий внедряется в межслоевое пространство графита в виде иона (ионный радиус $R_i = 1,33 \text{ \AA}$), а не атома ($R_a = 2,36 \text{ \AA}$)

2.3.2. Соединения с галогенами

При контакте графита с газообразным или жидким бромом легко образуется соединение, состав которого можно передать формулой C_8Br . В этом соединении графит выступает в роли донора электронов. Поэтому формула $C_{48}^+ \cdot 3Br_2^-$ более правильна [5], так как указывает на то, что в межслоевое пространство включается молекулярный бром с переносом одного электрона примерно на каждые три молекулы брома. Казалось бы, хлор как более электроотрицательный элемент должен образовывать еще более прочное соединение. Но аналогичное соединение с хлором крайне неустойчиво и существует при очень низких температурах ($-78^\circ C$). Иод вообще не образует соединений с графитом, фтор хотя и взаимодействует с графитом, но внедряется не молекула, тогда как молекулы ICl и IBr внедряются в межслоевое пространство графита даже лучше, чем бром. Очевидно, что не химическая природа галогена определяет его реакционную способность в данном случае. Авторы [8] объясняют это тем, что расстояния между впадинами в центре гексагонов графитового слоя равно $2,46 \text{ \AA}$, расстояния между атомами в Br_2 , ICl и IBr равны $2,27 \text{ \AA}$; $2,40 \text{ \AA}$ и $2,49 \text{ \AA}$, тогда как в молекулах F_2 , Cl_2 и I_2 межатомные расстояния $1,42 \text{ \AA}$; $1,99 \text{ \AA}$ и $2,67 \text{ \AA}$ соответственно, то есть либо слишком малы, либо слишком велики для удобного расположения молекулы гостя между слоями графита. Более того, молекула брома даже несколько растягивается при интеркаляции (расстояние между атомами в молекуле брома увеличивается на $0,04 \text{ \AA}$), приспособиваясь таким образом к геометрии межслоевого пространства.

Как было отмечено, непосредственно фтор не взаимодействует с графитом при обычных условиях. Но при повышенных температурах ($350\text{--}630^\circ C$) образуются нестехиометрические соединения валового состава C_xF ($0,8 < x < 2$). Цвет изменяется от черного через разные тона коричневого и

желтого к белому по мере увеличения содержания фтора в соединении. Эти так называемые высокотемпературные фториды графита разделяют на два типа нестехиометрических соединений: полифториддиуглерод, у которого состав близок к C_2F , и полифторидмоноуглерод – CF [3]. Первый получается в интервале температур $350\text{--}400^\circ\text{C}$, второй – $400\text{--}600^\circ\text{C}$. Интересно, что если уж получен полифториддиуглерод, то он не переходит в полифторидмоноуглерод даже за 120 ч при температуре 600°C . В этих соединениях между углеродом и фтором образуются связи в значительной степени ковалентные. В результате этого графитовый слой теряет свою индивидуальность, угол $C\text{--}C\text{--}C$ в соединении становится меньше 120° , а углеродный слой – не плоским, а складчатым, длина связи $C\text{--}C$ увеличивается, существенно уменьшается электропроводность и CF является изолятором. Строение рассмотренных соединений, по данным их первооткрывателя японского исследователя Н. Ватанабэ, представлено на Рисунке 9, из которого видно, что каждый атом углерода имеет четыре ковалентные связи. В случае CF к каждому атому углерода поочередно с одной и другой стороны слоя присоединяется по атому фтора, а в случае C_2F атомы углерода поочередно связаны с атомами фтора с одной, а с атомами углерода соседнего слоя с другой стороны. Для этих соединений не характерно образование интеркалантов. Другое дело – фториды графита, получаемые при низких температурах ($15\text{--}100^\circ\text{C}$) с помощью катализаторов (HF , AgF и т.д.). При таком осторожном фторировании дело не доходит до образования ковалентных связей $C\text{--}F$, и так называемые низкотемпературные фториды графита – неплохие проводники электрического тока и весьма склонны к образованию соединений включения. Их состав C_xF , где $2 < x < 24$. Здесь, как и в рассмотренном выше случае, выделяются несколько доминирующих составов с $x \sim 2, 4$ и 6 .

Соединение C_6F является соединением включения ионов фтора в графит, матрица которого выполняет роль макрокатиона (Рисунок 9, в). В

соединениях C_4F и C_2F графитовый слой остается плоским, связь в значительной мере сохраняет свой характер, они достаточно хорошо проводят электрический ток и легко образуют соединения включения с неорганическими (например, ClF_3 , N_2O_4) и органическими (ацетон, бензол, толуол) молекулами. Синтезированное при низких температурах соединение C_2F имеет приблизительно тот же интервал составов, что и высокотемпературная модификация C_2F , о которой речь шла выше, но существенно отличается строением и свойствами. В отличие от высокотемпературной модификации в низкотемпературной C_2F (как и в C_4F) графитовый слой одинарный с расположением фтора по обе стороны. Фтор достаточно прочно удерживается в отличие от упомянутых только что гостевых органических и неорганических молекул, которые относительно легко могут быть удалены при нагревании или замещены другими гостевыми молекулами обменными реакциями, что позволяет говорить о фторграфитовой матрице и фтор, расположенный в межслоевом пространстве, относить к хозяину, а не к гостю. Подобные фторграфитовые матрицы кроме прямого фторирования графита могут быть получены из слоистых соединений графита с фторирующими агентами, такими, как XeF_2 в HF , ClF_3 и др.

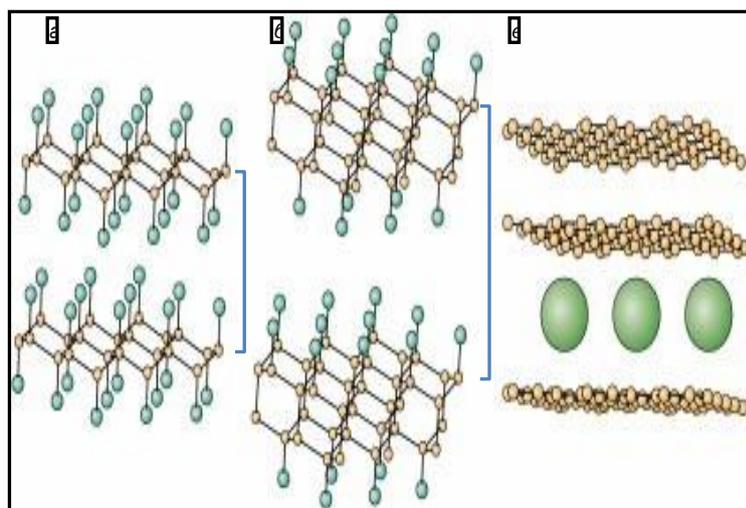


Рисунок 9. Вид сбоку на структуры некоторых фторидов графита: высокотемпературные фториды CF (а), C_2F (б) и низко- температурная форма C_6F (в) [8]

2.3.3. Интеркаляция графита кислотами

В работе [9], трифторидом хлора [10] интеркаляцию графита проводили серной кислоты в присутствии окислителя. На Рисунке 10 приведен снимок электронного микроскопа торца интеркалированного графита [9], на котором хорошо видны разрывы кристаллитов графита в базальной плоскости. На Рисунке 11 показаны эти же разрывы в увеличении.

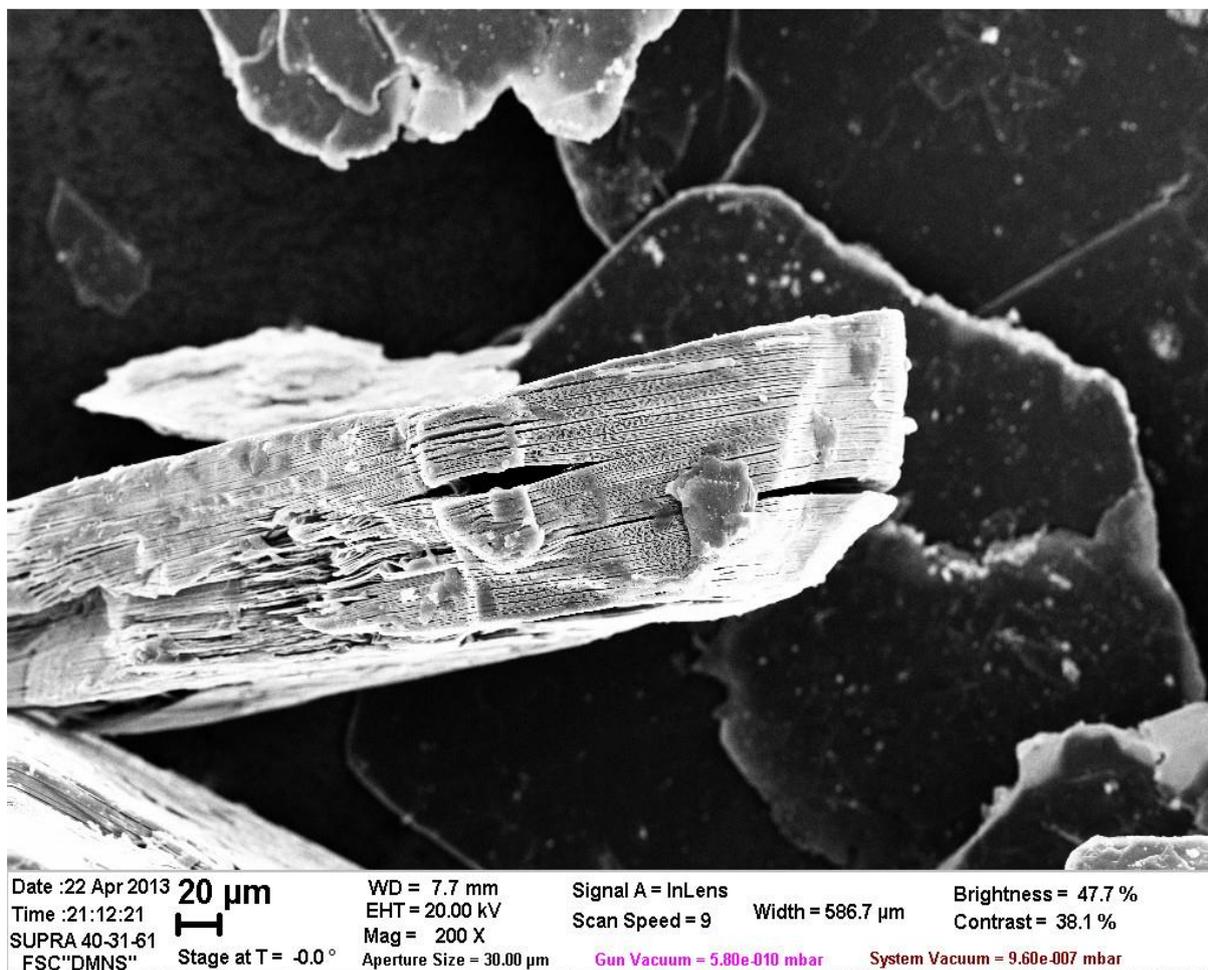


Рисунок 10. Интеркалированный графит Graft EG-35 (КНР) (торец) [9].

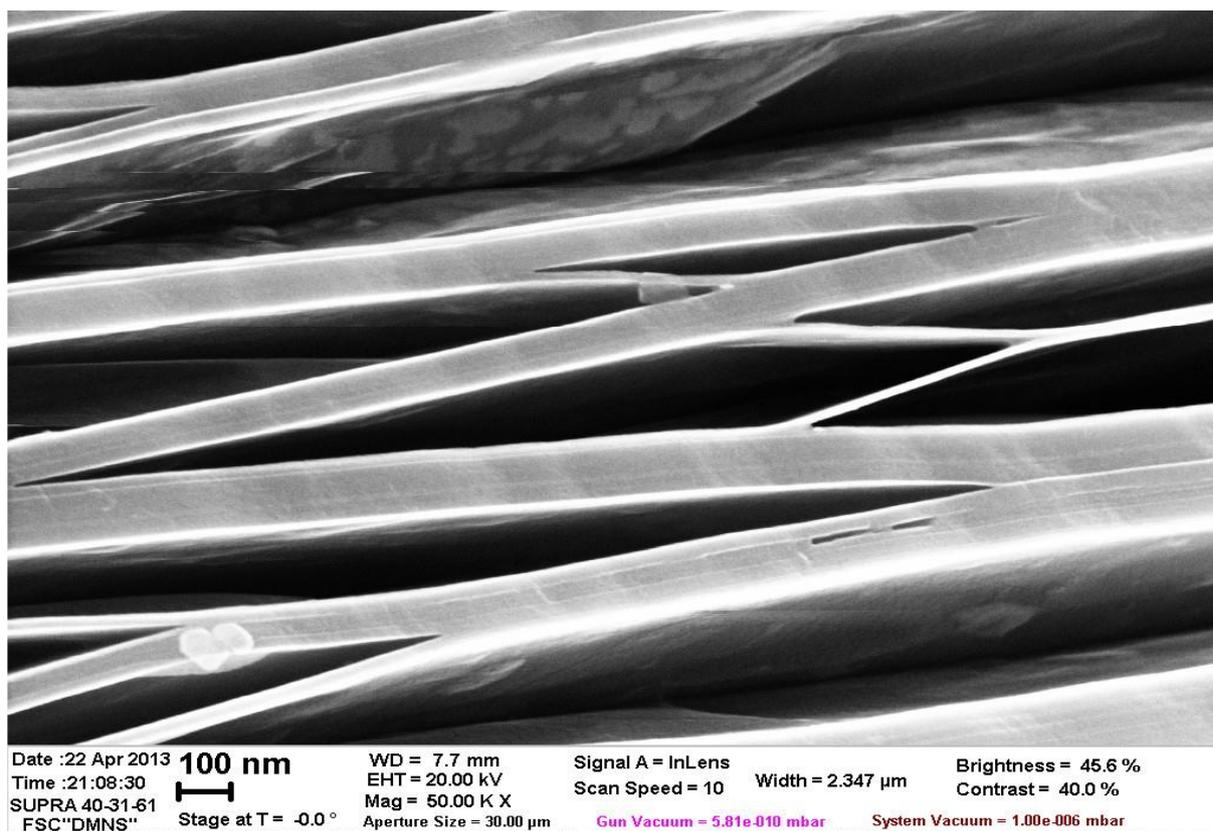


Рисунок 11. Разрывы кристаллитов графита в увеличенном виде [9].

Для адсорбции сторонних атомов на поверхность графита его π -система должна быть или сильно искажена, или вообще разрушена. Слабость молекулярной связи π -орбиталей, их «рыхлость» способствуют адсорбции как «богатых» электронами атомов, например щелочных металлов, так и интеркалантов с сильно выраженными акцепторными свойствами, например молекул кислот, фторидами, хлоридами и бромиды металлов, и галогенами.

2.4. Механизм интеркаляции графита сторонними веществами

В настоящее время имеется понимание того, как частицы интеркалируются в графит [7] [11] [12]. Процесс интеркаляции происходит в определенной последовательности. Сначала происходит адсорбция интеркалированных частиц на внешней плоскости графита, что сопровождается переносом заряда от плоскости углерода к адсорбированной частице. В результате вблизи интеркалированных частиц на слое графита образуется локальный избыточный заряд [7]. Зависимость энергии от плотности заряда графитовых π -орбиталей вблизи уровня Ферми носит линейный характер, из-за чего экранирование графита отличается от металлического и локальный избыточный заряд «переносится» на соседние плоскости. Установлено, что локальная избыточная плотность заряда ρ на графитовых слоях зависит от расстояния z от интеркалированного слоя $\rho \sim (1+z/c_0)^{-4}$, здесь c_0 - расстояние между соседними слоями в графите [12]. Таким образом, вблизи соседних слоев графита появляются локальные заряды одного знака, что приводит к их отталкиванию за счет кулоновского отталкивания [11] [12]. Первыми открываются для интеркаляции слои, прилегающие к внешней поверхности; их заполнение приводит к раскрытию соседних слоев и заполнению их интеркалянтами. Те. интеркаляция — это поэтапный процесс, который происходит по нормали к базовой плоскости графита.

Акцепторные соединения образуют интеркалянты, в которых углеродные сетки получают положительный заряд и представляют собой макрокатионы $+C_n$, где n - количество атомов углерода, у которых появляется локальный положительный заряд. К этой группе относятся соединения с кислотами (серной, азотной и др. [9]), с фторидами, хлоридами и бромиды металлов (фториды сурьмы и мышьяка, хлориды и бромиды алюминия и др.) и соединений с галогенами [10].

Донорные соединения, где интеркалант выступает донором электронов, а графитовые слои являются макроанионами - C_n^- . К этой группе относятся соединения с щелочными и щелочноземельными металлами. Можно выделить группу соединений графита, интеркалированных переходными металлами. В этих соединениях атомы переходных металлов образуют π -комплексы с углеродной сеткой графита. В таких комплексах π -электроны углеродных слоев взаимодействуют с d -орбиталями атомов переходных металлов [7]. Состав таких соединений можно передать формулами типа CM_n , где n - число углеродных атомов, приходящихся на одну молекулу M интеркаланта. Структуру интеркалированных соединений характеризуют стадией внедрения - числом углеродных слоев, находящихся между слоями внедренного интеркаланта.

То, что углеродные слои в графите связаны за счёт Ван-дер-Ваальсового взаимодействия является общепризнанным мнением. Однако есть и работы [13], где считают, что связь осуществляется за счет π -орбиталей соседних слоев графита, т.е. за счёт слабой ковалентной связи. По видимому такой тип связи соседних слоёв мог бы дать механизм появления у соседнего слоя локального изменения заряда одинакового по знаку с верхним слоем, которому интеркалант передал какой-то заряд.

3. МИКРОКЛАСТЕРНАЯ ВОДА

В работе [14] сделали квантовые расчеты энергии взаимодействия молекулы воды с графеновой плоскостью при различных ориентациях молекул, из которых следует, что минимумы потенциальной энергии находятся на расстояниях от 2,25 Å (когда один из атомов водорода направлен в сторону графенового слоя) до 3 Å (во всех остальных ориентациях молекулы воды), величина минимума энергии лежит в диапазоне от 0,086 эВ до 0,14 эВ. Таким образом, при приближении молекулы воды на такие расстояния происходит адсорбция на графеновую поверхность. По данным квантовых расчетов [15] для кластеров из 6 молекул возможна адсорбция на поверхность графита, причем энергия связи в случае кластера из 6 молекул достигает 0,03 эВ, т.е. примерно в 5,5 раз слабее энергии связи между слоями в графите. Ниже, в разделе 3.1. подробно рассмотрены особенности адсорбции молекулы воды, а в разделе 3.2. проанализированы квантовохимические расчёты сделанные [15] для кластеров из молекул воды.

3.1. Квантовохимические расчёты адсорбции графеном молекул воды

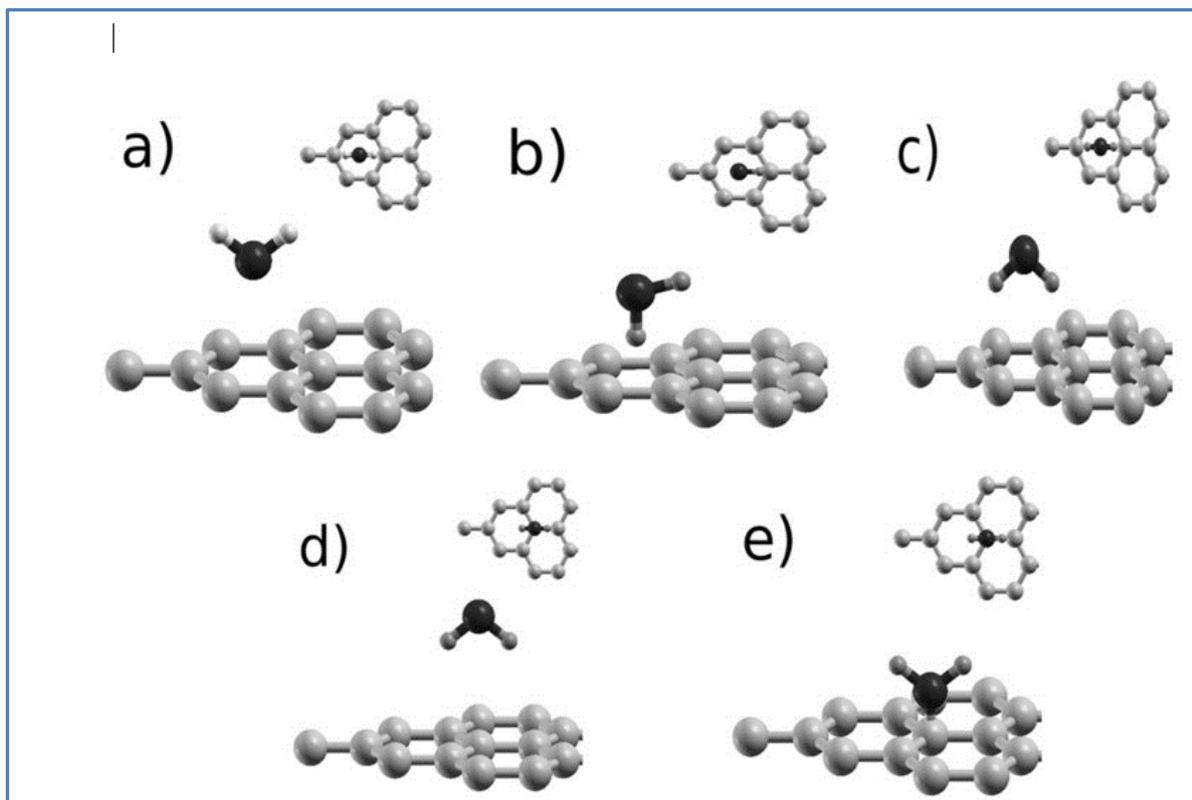


Рисунок 12. Конфигурации молекулы воды над слоем графена. Межслоевое расстояние 35 а.е. В конфигурациях а., б. и в. атом кислорода находится над гексагональной полостью, образованной атомами углерода. Атом кислорода находится чуть выше атома углерода в конфигурациях d и e.

На Рисунке 12 приведены конфигурации молекулы воды над графитовой плоскостью, для которых были рассчитаны различные параметры [14]. Для моделирования взаимодействия молекулы воды со слоем графена использовалась гексагональная, бесконечная и периодическая ячейка, образованная 18 атомами углерода. Параметры ячейки: $a = b = 7,31 \text{ \AA}$, $a_c = 18,52 \text{ \AA}$. Расстояние между двумя соседними молекулами воды равно $7,31 \text{ \AA}$.

Расстояния даны от атома кислорода до атома кислорода каждой молекулы. Эти значения гарантируют отсутствие взаимодействия между соседними молекулами воды. На первом этапе были выполнены статические расчеты для пяти различных ориентаций молекулы по

отношению к графеновому слою. Эти ориентации или конфигурации показаны на Рисунке 12. Они обозначены a, b, c, d и e соответственно. Для случаев a, b и c атом кислорода находится над центром шестиугольной ячейки. На панелях d и e атом кислорода находится над атомом углерода графенового слоя. Кривые полной потенциальной энергии были получены для каждой из этих ориентаций. Для построения энергетической кривой расстояние (H_2O -графеновый слой) менялось несколько раз без изменения ни ориентации молекулы, ни длины НО, ни угла НОН.

На Рисунке 13 показаны пять энергетических кривых. Они имеют одинаковое поведение и сходятся на расстояниях свыше 4 Å и соответствуют каждой из ориентаций молекулы воды, показанных на Рисунке 8. Молекула воды адсорбируется вблизи 3,1 Å над гексагональной полостью, образованной атомами углерода, причем атомы водорода немного ближе к графеновому слою, чем атом кислорода. Минимум кривой энергии соответствует расстоянию около 2,25 Å для ориентации b и около 3,25 Å для ориентации e. Это означает, что при полной релаксации молекулы в области между 2,25 Å и 3,25 Å над слоем графена молекула воды может легко изменить свою ориентацию и конфигурацию, чтобы достичь конфигурации с минимальной энергией.

По геометрическим соображениям молекула воды могла бы проникать между слоями графита (расстояние между слоями $\sim 3,44$ Å, а диаметр атома кислорода $\sim 0,48$ Å) и расстояние от центра молекулы воды до углеродного слоя было бы 1,68 Å. Однако из Рисунка 13 видно, что при таком расстоянии между молекулой воды и углеродным слоем было бы отталкивание с энергией $\sim 0,08$ эВ. Надо иметь ввиду, что все расчеты делались в пренебрежении краевыми эффектами, поэтому её величина не отражает величину энергетического барьера, необходимого для внедрения молекулы воды в межслоевое пространства графита. Но из этих данных

можно ожидать наличие такого энергетического барьера для интеркаляции как одиночной молекулы воды, так и кластеров, например из 6 молекул.

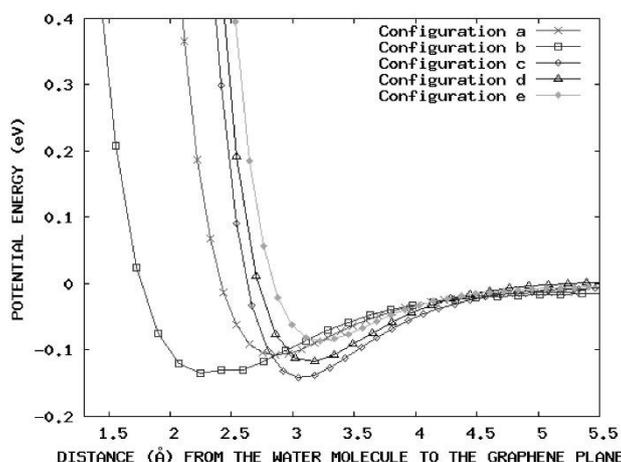


Рисунок 13. Полная потенциальная энергия (эВ) молекулы воды над графеновым слоем для пяти конфигураций, расположения молекулы H₂O над плоскостью графена. Расстояние (Å) измеряется от молекулы воды до графенового слоя [14].

На Рисунке 14 показана разность плотности заряда в плоскости, перпендикулярной графеновому слою. Расположения молекулы воды выбраны с точки зрения минимума полных потенциальных энергий конфигураций, обозначенных буквами а и б соответственно на Рисунке 12. Атом кислорода на Рисунке 14а расположен на расстоянии 2,88 Å выше плоскости графена. Над атомом кислорода наблюдается дефицит электронного заряда с объёмной плотностью $2,6 \times 10^{-3} \text{ e}/(\text{Å})^3$. Эта зона положительного заряда. Напротив, область А, близкая к графеновому слою, имеет избыток электронного заряда объёмная плотность которого $4,7 \times 10^{-3} \text{ e}/(\text{Å})^3$. Происходит электронный перенос заряда от молекулы воды к графеновому слою. Напротив, на Рисунке 10 б для ориентации б молекулы воды наблюдается избыток электронного заряда сразу под атомом кислорода. Разность плотностей заряда становится положительной в области А этой фигуры на $2,5 \times 10^{-4} \text{ e}/(\text{Å})^3$ выше гексагонального кольца, образованного атомами углерода графенового слоя. В этом, случае имеет

место чистый перенос электронного заряда с π - орбиталей атомов углерода на атом водорода молекулы воды непосредственно над гексагональным кольцом графенового слоя.

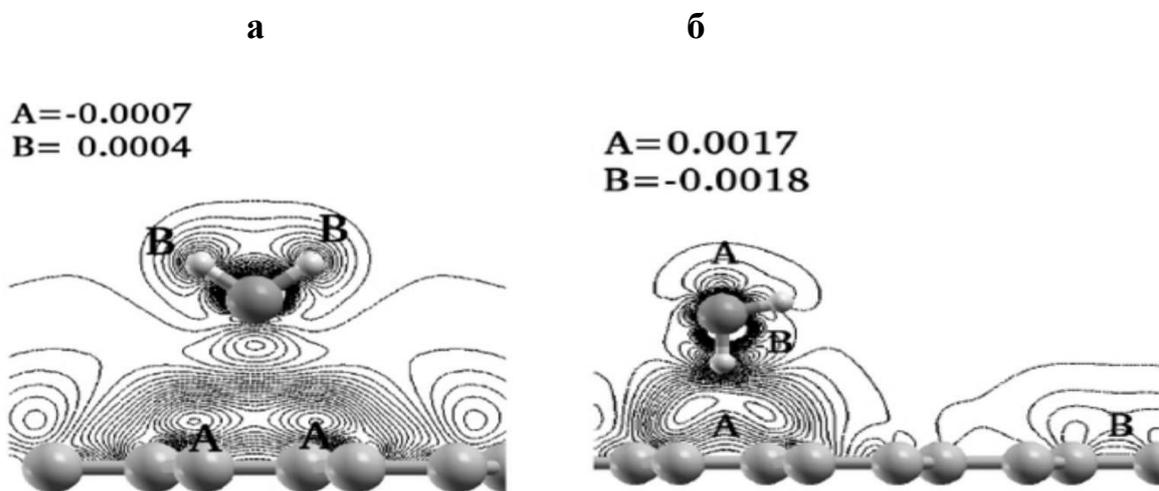


Рисунок 14. Разность плотностей заряда для системы, образованной графеновым слоем плюс молекула воды в равновесной конфигурации. Геометрии соответствуют соответственно равновесным конфигурациям, а (верхний рисунок) и б (нижний рисунок) на Рисунке 12.

Поскольку, с точки зрения минимизации энергии наиболее вероятный сценарий, соответствующий конфигурации 10б, то при адсорбции молекулы воды реализуется перенос электронного заряда с π - орбиталей атомов углерода на атом водорода молекулы воды, при этом образуется локальный положительный заряд под молекулой воды.

3.2. Квантовохимические расчёты кластеров молекул воды, адсорбированных графитом

Нами в экспериментах использовалась микрокластерная вода, состоящая из 5-6 молекул, о чём подробнее опишем ниже в разделе 3.3. Поэтому нас интересовали результаты опубликованных квантовохимических расчётов кластеров, особенно из 5-6 молекул, адсорбируемых на поверхность графита.

В работе [15] проведены квантовомеханические расчёты для адсорбции не отдельной молекулы, а кластеров, состоящих из двух, трёх, четырёх, пяти и шести молекул.

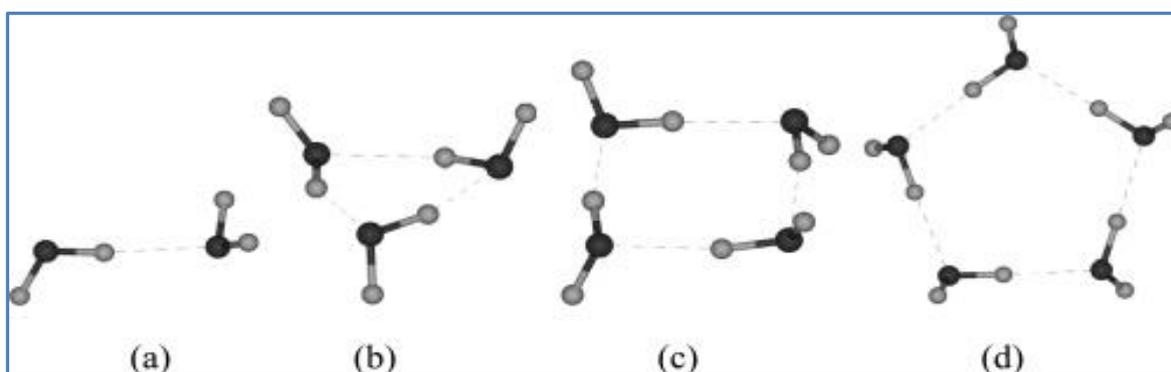


Рисунок 15. Наиболее энергетически выгодные конфигурации для кластеров: (а) димер, (б) тример, (с) тетрамер, и (г) пентамер. По данным [15].

В таблице 3 приведены энергии связи между молекулами воды и геометрические параметры для структур, приведенных на Рисунке 15- димеры, тримеры, тетрамеры и пентамеры. Также приведены результаты расчётов для случая $(\text{H}_2\text{O})_6$ - гексагонального кольца.

	димер	тример	тетрамер	пентамер	гексагон
$R_{O-O}, \text{Å}$	2,868	2,789	2,763	2,764	2,763
$E, \text{кДж/моль}$	0,811	0,783	1,088	1,138	1,158

Таблица 3. Равновесное расстояние между молекулами воды в кластерах (через расстояние между атомами кислорода R_{O-O} в Å) и энергия связи между ними E . [15]

Расстояние между одним из атомов кислорода димера воды и поверхностью графита составляет 2,938 Å, а другим — 3,120 Å, что показывает, что линейный димер почти параллелен поверхности графита (Рисунок 16). Длина водородной связи между двумя молекулами воды составляет 2,858 Å, что на 0,01 Å короче длины связи изолированного димера воды. Оптимизированная структура $(C)_n-(H_2O)_2$ показывает, что только одна связь ОН направлена на поверхность графита [15].

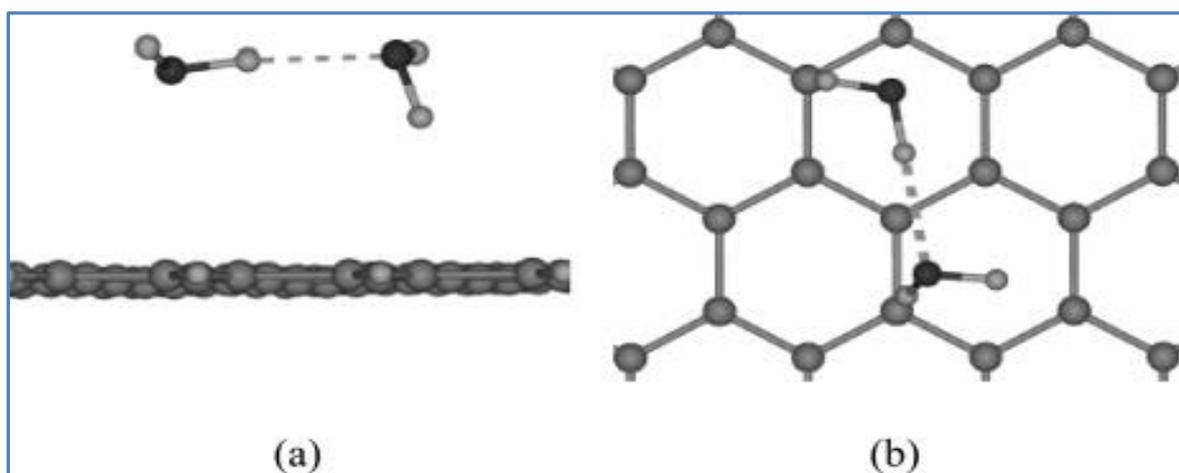


Рисунок 16. Расположение димера по отношению к графеновому слою, а- вид сбоку, б-вид сверху.

Геометрическая структура одной молекулы воды, взаимодействующей с графеном, интенсивно изучалась различными методами. Энергия связи молекулы воды с графеном полученная в [15] 0,54 кДж/моль, хорошо согласуется с экспериментальными данными: 0,53 кДж/моль. Равновесная геометрическая структура представлена на Рисунке 17. Как экспериментальные, так и теоретические результаты показывают, что одна из водородно-кислородных связей молекулы воды направлена на атом углерода графена, а другая водородно-кислородная связь практически параллельна графену. Расстояние от кислорода до графена, рассчитанная в [15] составляет 3,257 Å, хорошо согласуются с экспериментальным значением 3,347 Å [15].

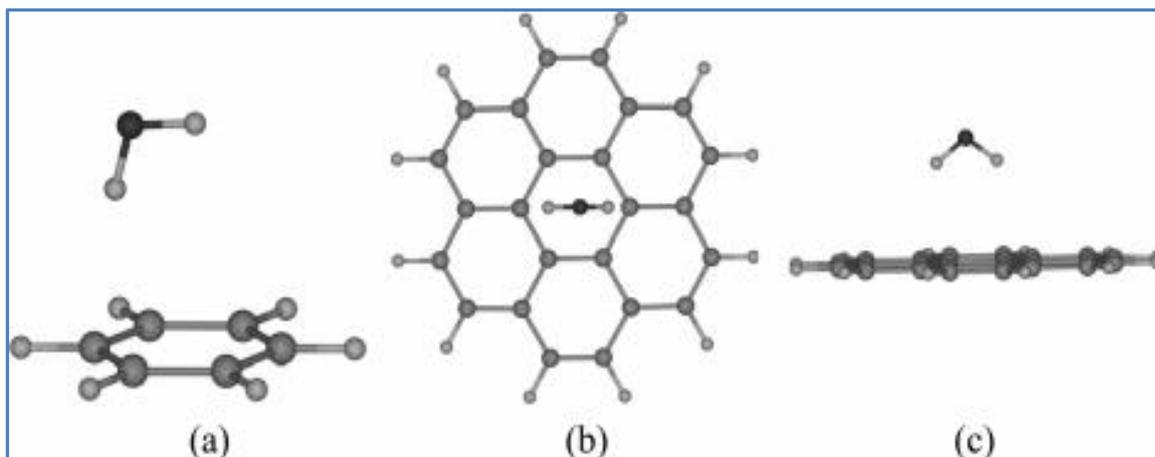


Рисунок 17. Структура графен-Н₂О. а-общий вид, б-вид сверху, в-вид сбоку.

По мере увеличения размера кластера воды от мономера к гексамеру энергия связи (Н₂О) *n* с поверхностью графита монотонно возрастает (Таблица 4).

	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6
E_a , кДж/моль	-0,69	-1,23	-1,74	-2,37	-2,77	-3,27
$R_{O-graphen}$	3,043	3,029	3,076	3,026	3,007	3,010

*Таблица 4. Энергия адсорбции E_a , кДж/моль и расстояние кислород-графен в Å для системы (Н₂О)_{*n*} над графеном.*

На Рисунке 18 приведены результаты расчётов различными методами, для различных конфигураций кластера из 6 молекул воды [15]. Как показали расчёты при приближении такого кластера взаимодействие между водным гексамером и графитом более сложное, чем с меньшим кластером, из-за присутствия пяти энергетически конкурентоспособных кластерных структур и ориентаций между кластером и графитовым листом. Для гексамер циклического типа с симметрией S₆, когда исходная ориентация плоскости кислорода расположена параллельно графитовому листу, оптимизированная структура такая, что кластеры воды с тремя атомами водорода, направлены вниз к поверхности графита, а остальные три направлены вверх. Однако, когда исходная кислородная плоскость

гексамера помещается перпендикулярно поверхности графита одна пара атомов кислорода в положении напротив друг другу в шестиугольнике, сближаются друг к другу, в результате чего образуется «книжная» структура (Рисунок 19).

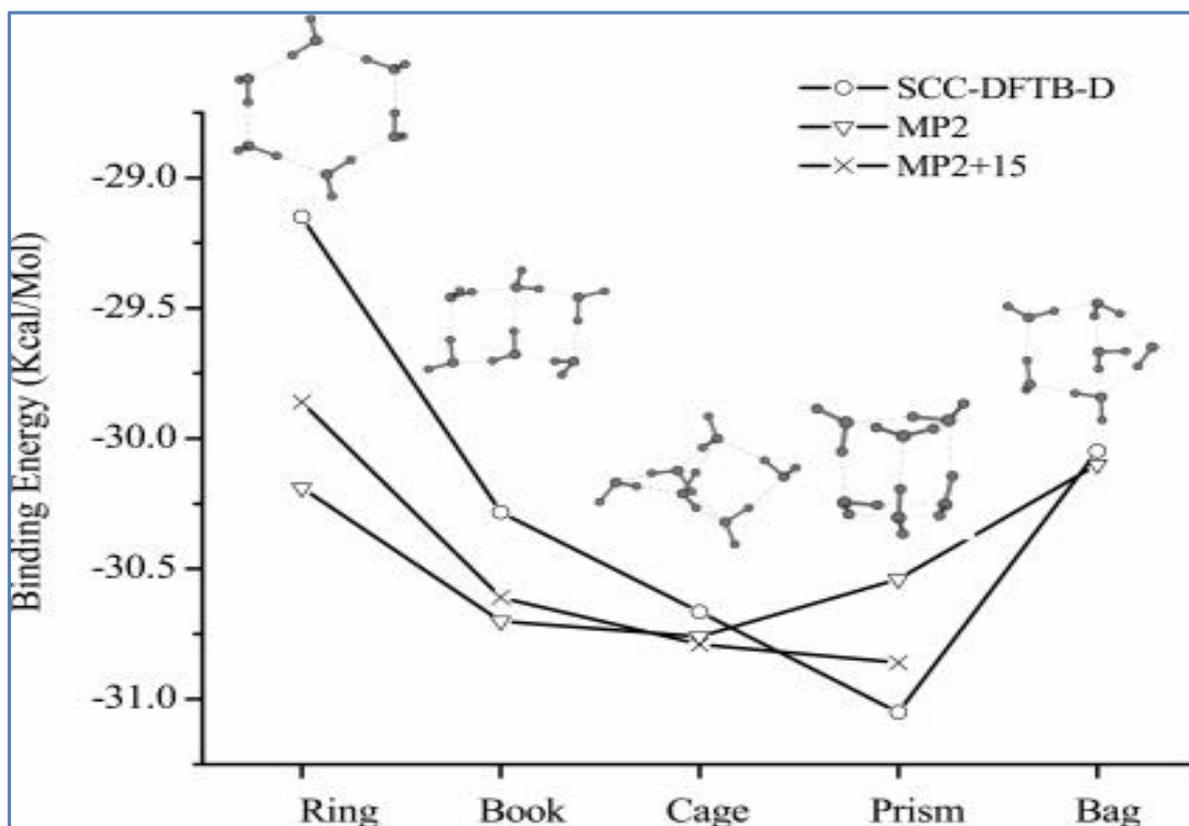


Рисунок 18. Энергия связи кластера из 6 молекул воды с графеновым слоем, рассчитанных различными методами [15]

По сравнению с изолированной конфигурацией книжной структуры (Рисунок 19а), адсорбированная книжная структура более плоская и почти параллельна графитовой поверхности.

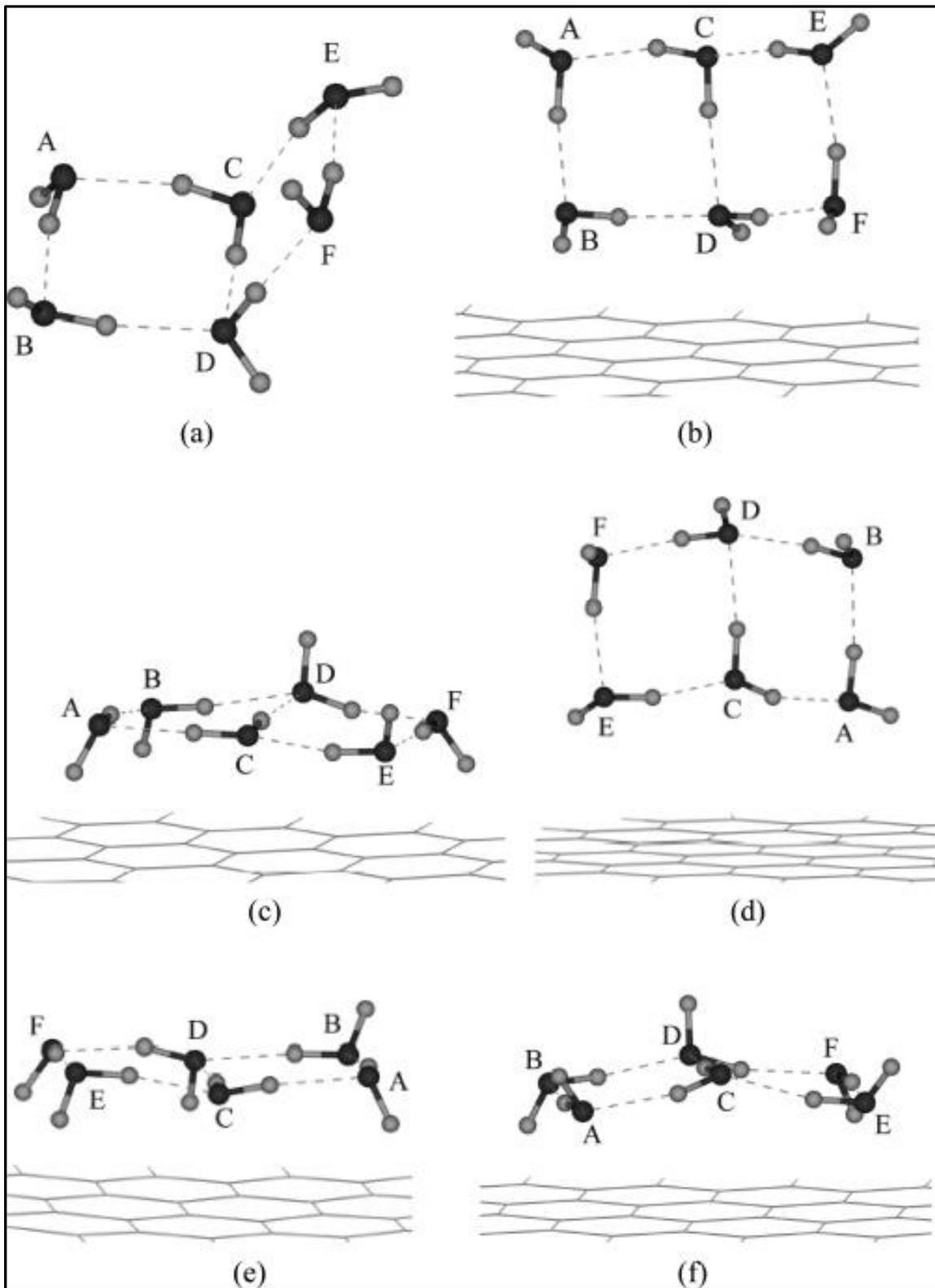


Рисунок 19. Геометрические структуры изолированного книжного гексамера воды (а) и различной ориентации (б, г) на поверхности графита, а также оптимизированные адсорбционные структуры (в, д и е).

В книжной структуре есть два типа молекул воды в зависимости от особенностей их связи. Одним из них молекула воды обозначенные ABDEF (Рисунок 19a), которая использует одну связь ОН для образования водородных связей с соседней водой, оставляя другую связь ОН свободной. Второй тип — молекула вода С, в которой используются обе её связи ОН для образования водородных связей с соседними молекулами воды А и D, как показано на Рисунке 19b. Свободные связи ОН молекул воды В и F направлены в одном направлении, а воды А, Е и D направлены в противоположном направлении. Есть три свободных ОН-связи книжного края BDF и два ACE. Если мы предположим, что первоначальная структура похожа на книгу и что она стоит перпендикулярно поверхности графита с кромкой BDF направленной вверх (Рисунок 19b) в окончательной конструкции (Рисунок 19f), водный кластер по-прежнему сохраняет основной характер книжной структуры. Но адсорбированная книжная структура более плоская, чем в изолированном состоянии.

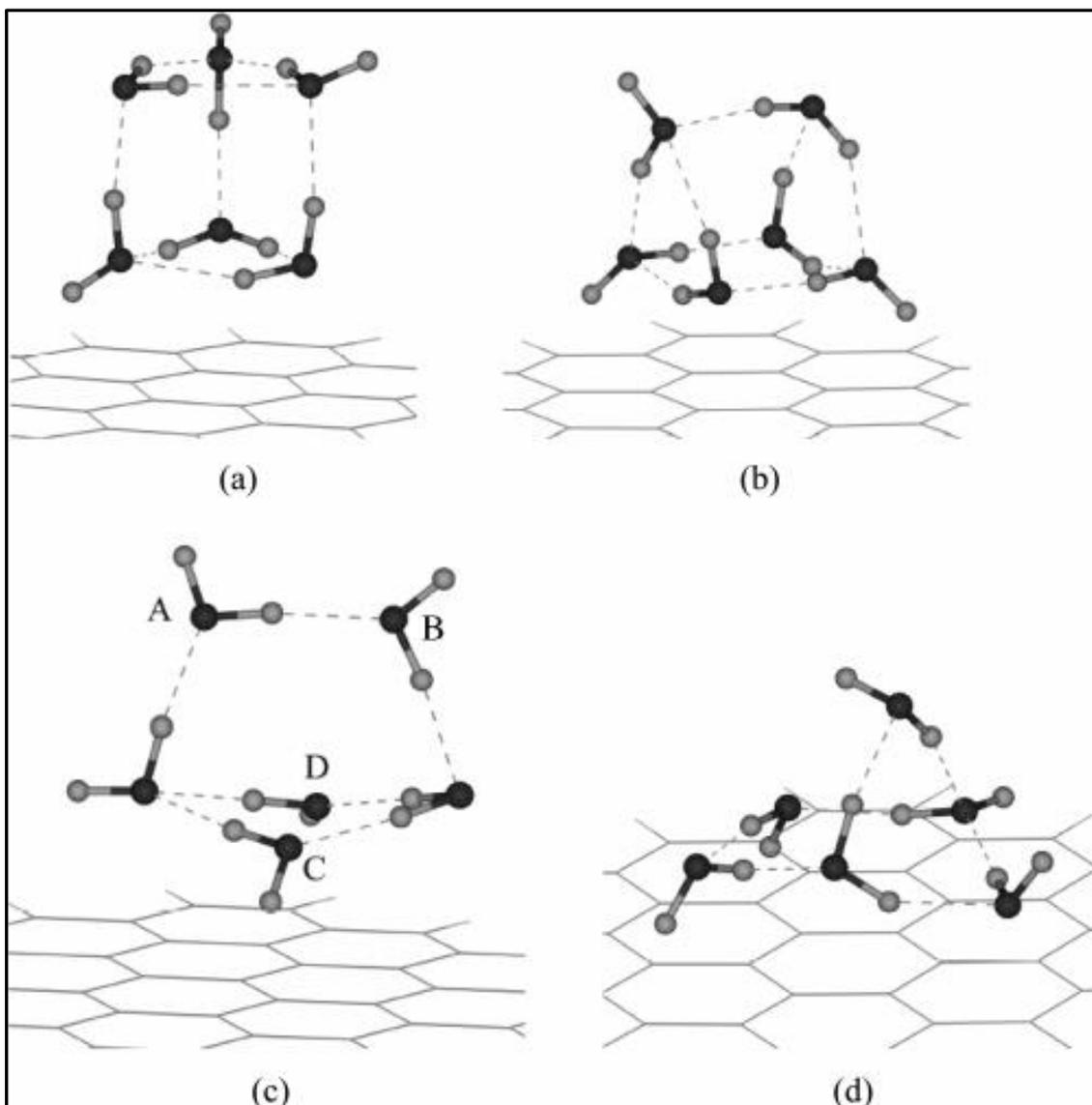


Рисунок 20. Геометрические структуры водный гексамер в виде сумочки (a,b) и призматического водного гексамера (c,d), адсорбированные на поверхности графита.

Помимо книжной структуры кластера были исследованы другие возможные структуры соединения молекул воды. Окончательная оптимизированная структура оказывается призматическая структура (Рисунок 20d). Исходная структура сумки 20a, приведет к более плотной структуре связанной с графитом, как показано на рисунке 20b. Его энергия связи сравнима с энергией пентамера, так как он также содержит только пять молекул воды вблизи поверхности графита. Энергия связи в основном зависит от количества молекул воды, которые близки к поверхности

графита (см. Таблицу 5) и не зависит размера водного кластера. Таким образом наиболее энергетически выгодная структура при адсорбции кластера из 6 молекул воды, это структура практически плоского гексоганального строения (19f).

	гексогон	книга	клетка	призма	сумка
E_a кДж/моль	-3,26	-2,72	-2,21	-1,60	-2,54

Таблица 5. Энергия адсорбции E_a для адсорбированных кластеров из 6 молекул с различной конфигурацией.

Рассчитанное равновесное расстояние от кластера из 6 молекул да графитового слоя оказалось 3,01 Å. Это означает, что если бы применив стороннее воздействие удалось бы интеркалировать этот кластер, расстояние между слоями графита должны увеличиться от 3,44 Å до 6 Å.

3.3. Особенности кластеризации воды

Одной из особенностей молекулы воды является слабые связи, обусловленные электростатическими силами и донорно - акцепторными взаимодействиями между соседними атомами водорода и кислорода. Эти особенности химического строения молекулы воды делают возможными образование направленных межмолекулярных водородных связей через цепочку О-Н-О-.....-О с соседними молекулами воды. Такие образования, пространственные ассоциаты, можно выразить общей формулой $(H_2O)_n$.

Молекулы воды в жидком состоянии в нормальных условиях подвижны и способны совершать различные колебательные движения, также вращения вокруг своей оси и хаотические и направленные перемещения, за счет чего отдельные молекулы могут «перескакивать» из одного места в другое в объеме воды за счет кооперативных взаимодействий. В результате в водных растворах возможен отрыв протона H^+ от одной молекулы воды и последующим перемещением с дальнейшим присоединением H^+ к соседней молекуле воды с образованием ионов гидроксония состава: H_3O^+ , H_5O^{2+} , H_7O^{3+} и т.п. Таким образом, вода должна рассматриваться как некая ассоциированная жидкость состоящая не из отдельных молекул H_2O , а кластеров, соединённых водородными связями и слабыми межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми силами [16]. Если сравнить воду, считая ее гидридом кислорода- H_2O с ее аналогами по 6 группе Периодической системе Менделеева гидридами серы, селена и теллура: H_2S , H_2Se , H_2Te , рассматривая их как мономолекулярные соединения, то в жидком состоянии вода существовала бы в диапазоне температур от $-90^\circ C$ до $-70^\circ C$. Однако, у воды из-за наличия водородных связей между молекулами воды этот диапазон совсем другой. При рассмотрении воды как простой совокупности одиночных молекул H_2O её плотность должна быть $1,84 \text{ г/см}^3$, а температура кипения $63,5 \text{ }^\circ C$. Как

известно при нормальных условиях эти параметры составляют 1 г/см³ и 100 °С, соответственно.

Распределение молекул в малой окрестности молекулы воды имеет определенную упорядоченность, немного напоминающую кристаллическую, хотя и более размытую. По этой причине структура жидкости можно назвать квазикристаллической, кристаллоподобной, или кластерной, т. е. обладающей небольшой симметрией и наличием слабой упорядоченности во взаимном расположении атомов или молекул.

Изучение строения таких кластеров, из которых фактически состоит вода затруднено, поскольку вода это смесь нейтральных кластеров $(H_2O)_n$, и сочетания положительно и отрицательно заряженных ионов $[(H_2O)_n]H^+$ и $[(H_2O)_n]OH^-$, находящихся в динамическом равновесии между собой со временем релаксации 10^{-12} сек. Сталкиваясь друг с другом, кластеры могут переходить один в другой, разрушаться и образовываться снова [16]. Как показали эксперименты в дистиллированной воде кластеры практически электрически нейтральны [16]. Процессами кластеризации можно управлять с помощью внешних факторов (давление, температура и прочее).

Методами ИК и фемтосекундной лазерной спектроскопии и масс-спектрометрии показано, что наиболее устойчивые кластерные ионы вида $(H_2O)_{20}H_3O^+$ или $(H_2O)_{21}H^+$, которые образуются из 20 молекул H_2O и протона в составе иона гидроксония H_3O^+ . [17] [18]

Американские ученые [19] [20] [21] найдя удачное сочетание воздействия температурных, механических и магнитных воздействий получили устойчивые кластеры из шести молекул H_2O . Причем молекулы создают плоский кластер гексагональной формы, назовем его «микрочластер». По их данным получаемые при их методе «микрочластеры» имеют заряд. Хотя, видимо всё же более верным было бы говорить о дипольном моменте «микрочластеров». В работе [22] экспериментально показано, что кластеры воды, содержащие от 3 до 18

молекул, обладают большим дипольным моментом, создавая вокруг электрическое поле. Нами была использована такая вода, и наш эксперимент заключается в попытке разделения слоев графена в графите с использованием такой, будем ее так в дальнейшем называть «микрокластерной» воды (сокращенно МКВ).

«Микрокластерность» воды её авторы определяют по спектру ЯМР на изотопе кислорода ^{17}O записывается спектр ЯМР воды, в котором микрокластеры дают сигнал ЯМР ^{17}O шириной менее 115 Гц, в основном 25- 70 Гц. Эталонная вода МКВ, согласно патентам [21] [20] дает полуширину 60-70 Гц (Рисунок 21). По амплитуде и ширине сигнала ЯМР с помощью компьютерной программы оценивается содержание микрокластеров в воде.

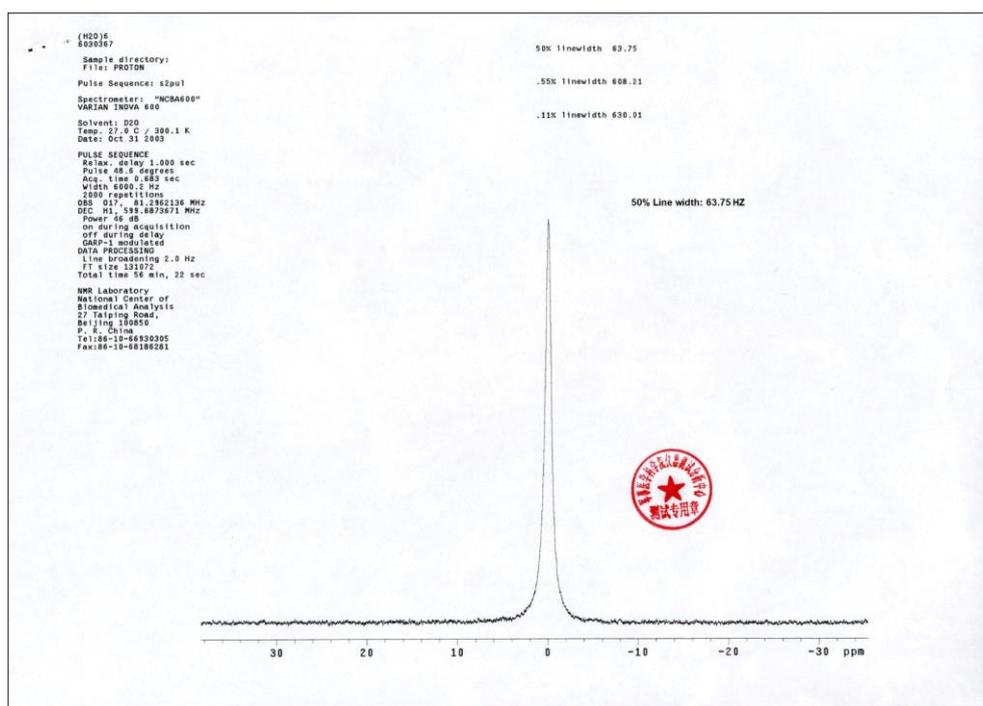


Рисунок 21. Спектр ЯМР МКВ [19]

Авторы патента [23] провели анализ зависимости полуширины сигнала ЯМР от размера кластеров в воде, в Таблице 6 приведены их данные.

Количество молекул воды в кластере	Ширина линии ЯМР ^{17}O , Гц	Амплитуда сигнала ЯМР ^{17}O , Гц
5	35	100
7	70	95
15	160	80
70	600	35
500	2 000	5,5

Таблица 6. Зависимость параметров сигнала ЯМР от количества молекул воды в кластерах

Нами были измерены сигналы ЯМР изотопа ^{17}O использованной нами МКВ (Рисунок 22). Измерения были проведены в научной лаборатории Кокшетауского университета. На Рисунке 23 приведен спектр ЯМР с подсчетами полуширины пика. Полученный сигнал в МКВ имеет полуширину 12,4 Гц, что говорит о том, что в ней большое количество «микрочластеров» с количеством молекул воды не больше 5.

В работе [24] нами было предложено использовать МКВ для эксфолиации графита с применением центробежного поля. В данной работе проведены эксперименты с применением центрифуги. Как будет показано при 4 000 оборотах в минуту происходит интеркаляция «микрочластеров» и расщепление части слоев графита с образованием графеновых наноструктур.

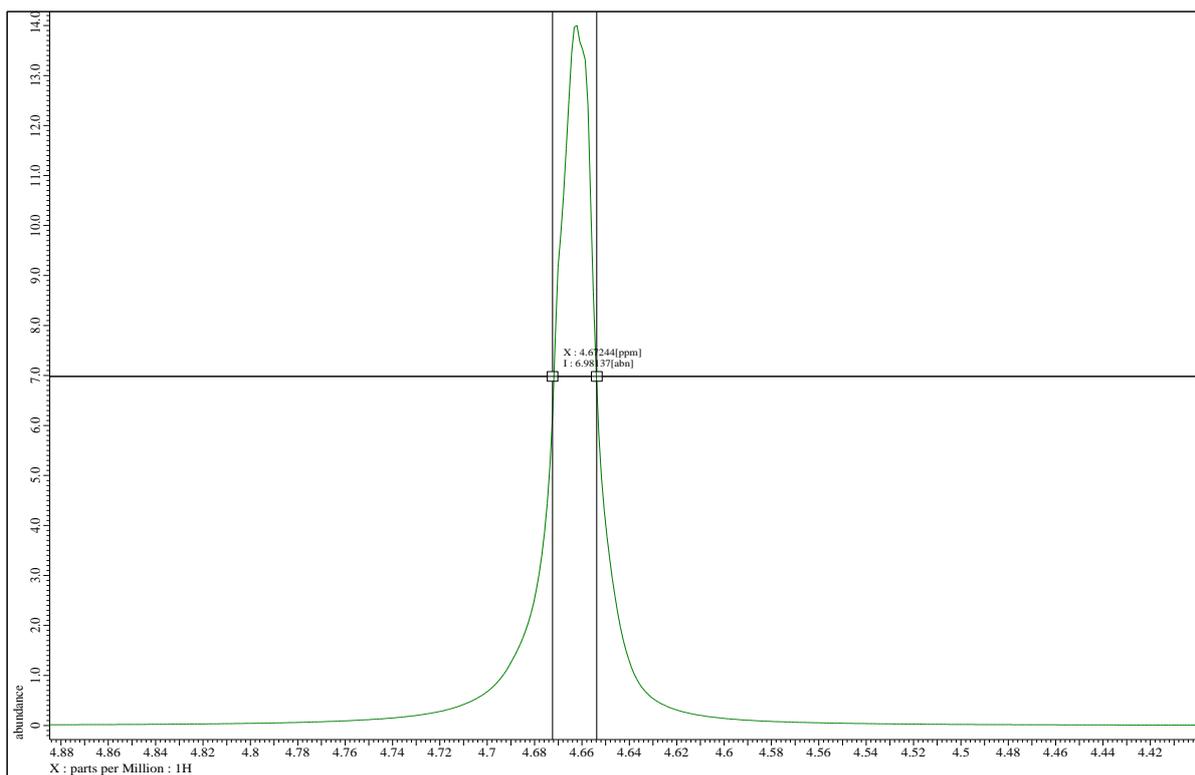


Рисунок 22. Спектр ЯМР нашей МКВ

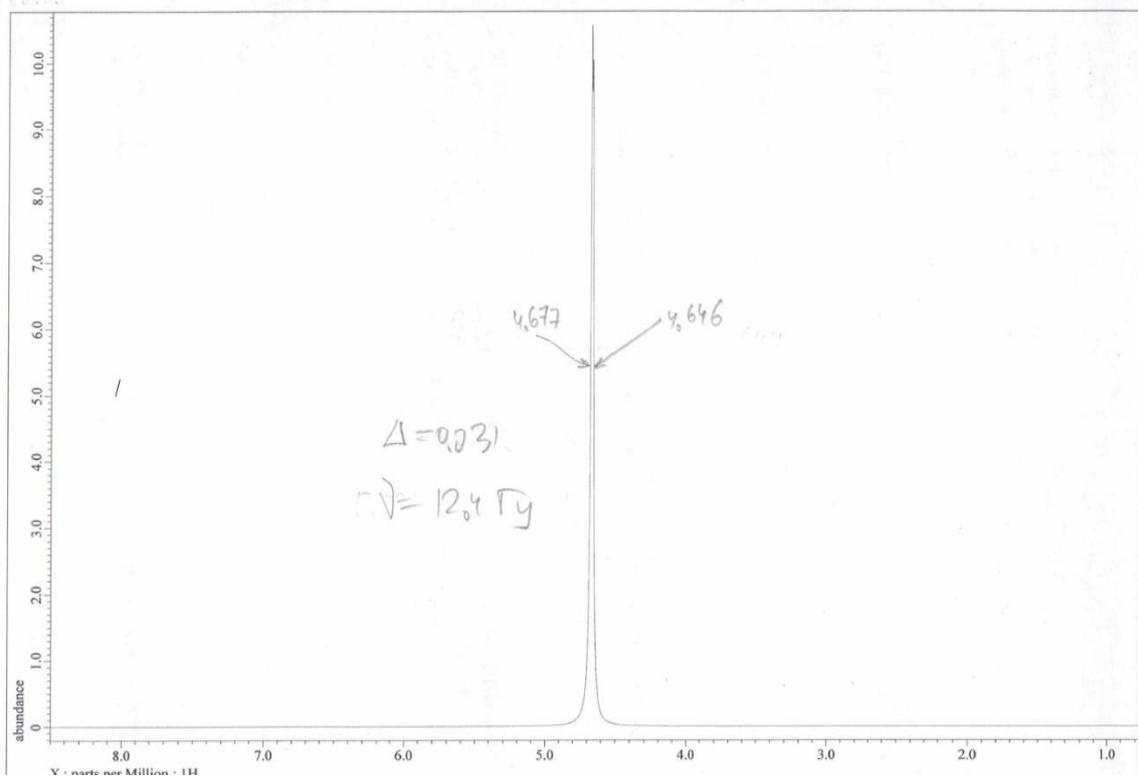


Рисунок 23. Спектр ЯМР нашей МКВ.

4. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И ЕГО РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Интеркаляция МКВ в графит в центробежном поле

Задача состояла во внедрении МКВ в межслойное пространство графита, имея целью последующее их расслоение и получение графена. Для решения данной задачи было использовано центробежное поле, создаваемое при вращении образцов с графитом в МКВ в центрифуге.

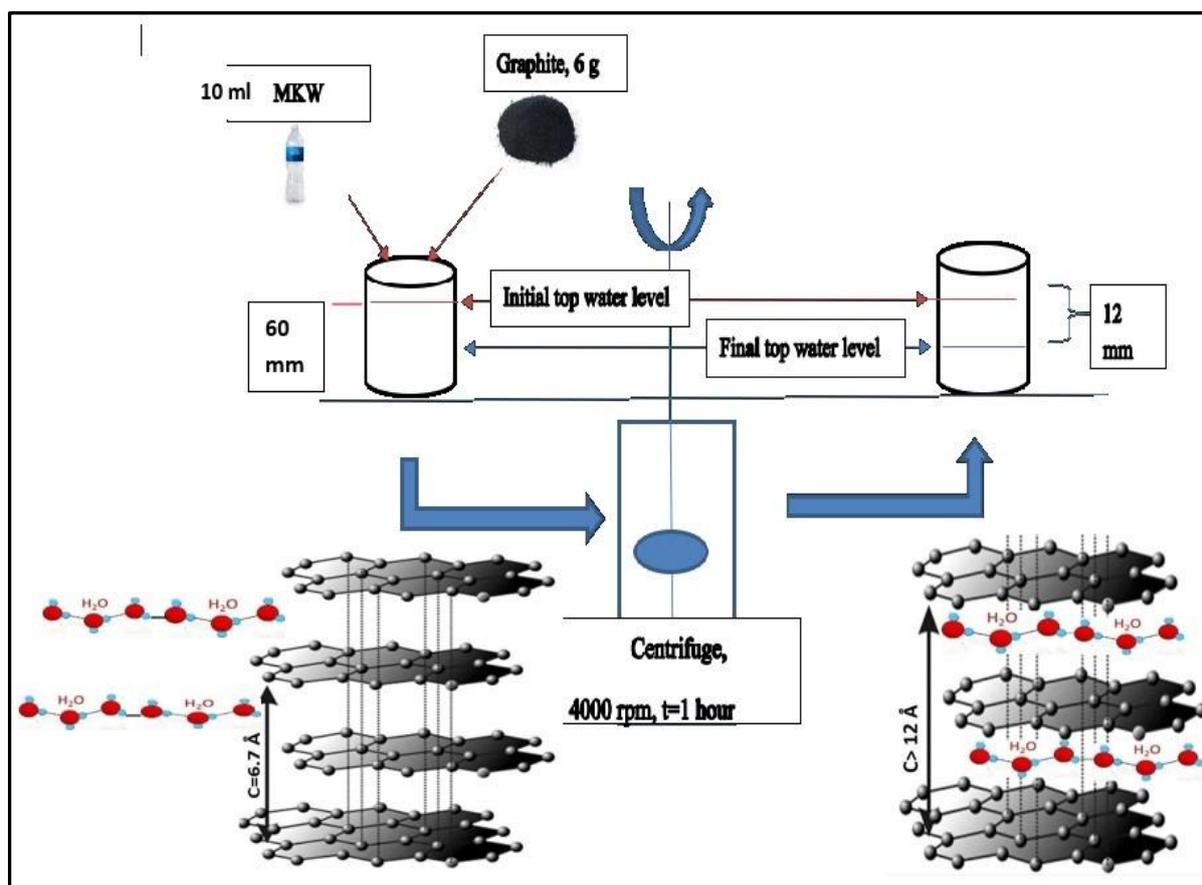


Рисунок 24. Схема проведения эксперимента с центрифугой

Эксперимент (Рисунок 24) состоял в центрифугировании образцов при частоте 4 000 оборотов в минуту. В оба сосуда засыпался порошок графита (природный графит марки ГЛ-1) (далее будем называть его ПГ) массой 6 г, в один сосуд заливалась МКВ, во второй сосуд – дистиллированная. Уровень в обоих сосудах был одинаковый. На

фотографии 1 показаны два сосуда после небольшой встряски, видно, что наблюдается незначительное снижение уровня воды в сосуде с МКВ. В левом сосуде находится МКВ, в правом - дистиллированная.



*Фотография 1. Сосуды с графитом до центрифуги.
Слева находится МКВ, справа- дистиллированная.*

Как было отмечено в разделе 3.2. наиболее стабильные кластеры в воде состоят из 20 молекул воды. В отличие от обычной воды в МКВ появляются стабильные «микрочластеры» из 6 молекул, которые по своим геометрическим размерам могут проникать в межслойное пространство графита (интеркалироваться). Посчитаем количество «микрочластеров» способных вследствие теплового движения преодолеть энергию связи между слоями графита (0,17 эВ).

Используем для анализа распределения энергии атомов Максвелловское распределение по энергии:

$$f = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} x^{1/2} e^{-x/(kT)} \quad (1)$$

Тогда количество микрочластеров, имеющих энергию выше энергии Ван-дер-Ваальсовской связи слоев графена $\epsilon = 0,17$ эВ будет определяться интегралом

$$n = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \int_{\epsilon}^{\infty} x^{1/2} e^{-x/(kT)} dx \quad (2)$$

Для вычисления определенного интеграла (2) воспользуемся методом Монте-Карло. Расчеты с использованием набора 500 000 случайных чисел показывают, что только около 0,2% микрокластеров имеют энергию превышающую энергию Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия.

Если еще учесть, что часть «микрокластеров» сможет адсорбироваться на поверхность графита, то становится понятным небольшое увеличение уровня МКВ при встряхивании (Фото1).

После центрифугирования в течение 60 минут происходит уменьшение уровня МКВ. На Фотографии 2 показаны сосуды после центрифугирования. Видно, что уровень МКВ уменьшился существенно, до 12 мм.

Согласно данным [7], [11], [12] процесс интеркаляции происходит в определенной последовательности. Вначале происходит адсорбция интеркалируемых частиц на внешнюю плоскость графита, которая сопровождается переносом заряда от углеродной плоскости к адсорбированной частице. Первыми открываются для интеркаляции слои, прилегающие к внешней поверхности, их заполнение приводит к открыванию соседних слоев и заполнению их интеркалянтами. Т.е. интеркаляция стадийный процесс, который происходит по нормали к базовой плоскости графита.



Фотография 2. Сосуды с графитом после центрифугирования 4 000 об/мин, 60 минут. Слева с МКВ, справа дистиллированная.

Как было сказано выше, действительно результаты квантовомеханических расчётов [14] [15] указывают на то, что на поверхности графита происходит адсорбция «микрочластеров» на поверхность графита. В этой же работе квантовомеханические расчёты показывают, что происходит перенос электронного заряда с π - орбиталей атомов углерода на атом водорода молекулы воды, при этом образуется локальный положительный заряд под молекулой воды. Таким образом, есть все необходимые условия для стадийного процесса интеркаляции МКВ в межслойное пространство графита, центрифугирование этот процесс интеркаляции ускоряет.

4.1.1. Рамановская спектроскопия полученных образцов

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС), или рамановская спектроскопия наиболее чувствительна к высокосимметричным ковалентным связям с маленьким или отсутствующим дипольным моментом. Углерод-углеродные связи полностью соответствуют этому критерию, поэтому спектроскопия КР способна обнаруживать мельчайшие изменения в структуре материала, что делает ее чрезвычайно ценным методом исследования. Есть определенные черты, которые роднят все разнообразные углеродные наноструктуры. Они построены исключительно из атомов углерода и могут считаться аллотропными модификациями. В их число входят не только широко распространенные алмаз и графит, но и фуллерены, графен и более сложные структуры, такие как нанотрубки. Все эти материалы образованы исключительно связями углерод-углерод, пространственная ориентация этих связей различна в разных материалах, поэтому для контроля необходим метод, чувствительный к небольшим изменениям ориентации неполярных связей. Спектроскопия КРС прекрасно

подходит для исследования строения углеродных материалов. Каждая полоса в спектре соответствует определенному колебанию молекулы, причем ее частота чрезвычайно чувствительна к пространственной ориентации связей и массе атомов. При сравнении спектров различных аллотропных модификаций углерода также видна существенная разница в спектрах КРС. Так, если наиболее интенсивная полоса в спектре КРС у алмаза – 1332 см^{-1} , то в спектре графита она смещена к 1582 см^{-1} (Рисунок 25). Полоса КРС графита 1582 см^{-1} обычно называется полосой G (от Graphite); полоса алмаза – полосой D (от Diamond). Полоса G смещена, поскольку она относится к углероду в состоянии sp^2 , имеющему более высокую энергию, чем sp^3 -состояние в структуре алмаза. Дополнительные полосы в спектре графита указывают на наличие в его структуре различных углерод-углеродных связей. В графите также присутствует пик 2D который является обертоном пика D и расположен при 2740 см^{-1} .

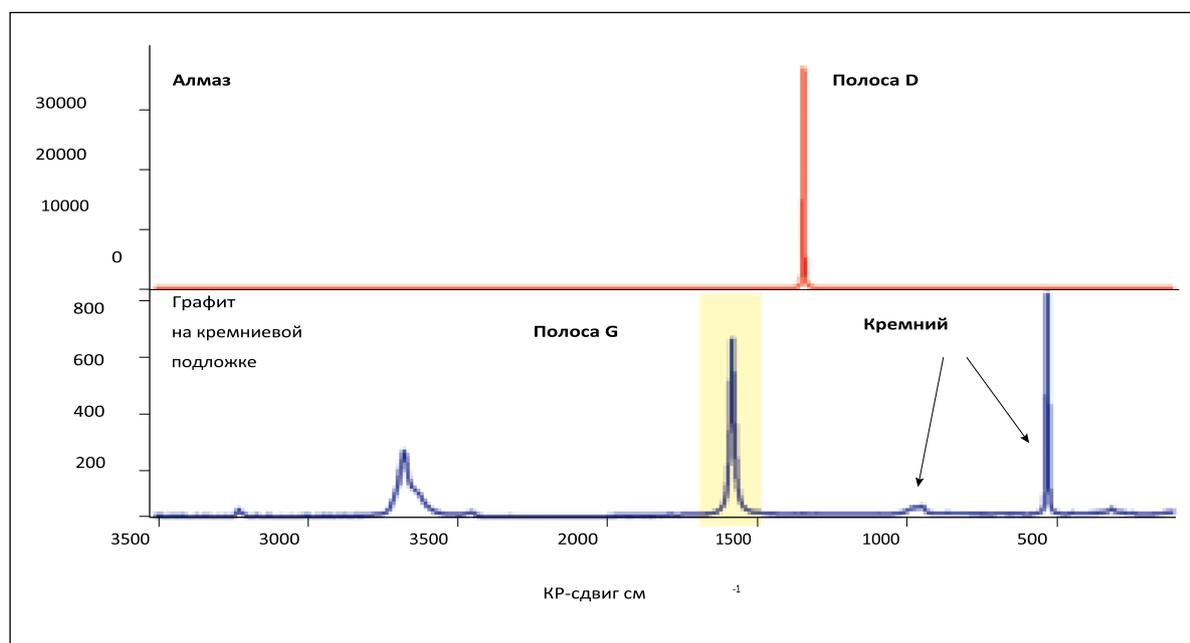


Рисунок 25. Спектры КРС алмаза и графита на наличие углерода в sp^2 -состоянии, обусловленном поверхностными дефектами [25].

Графен можно назвать "строительным элементом" многих других углеродных материалов, включая графит. Графит, по сути, это стопка плоских листов графена с sp^2 -гибридизацией. На первый взгляд, спектры КР графита и графена весьма похожи, что неудивительно, учитывая особенности этих структур. Однако в них имеются и существенные различия (Рисунки 26 и 27).

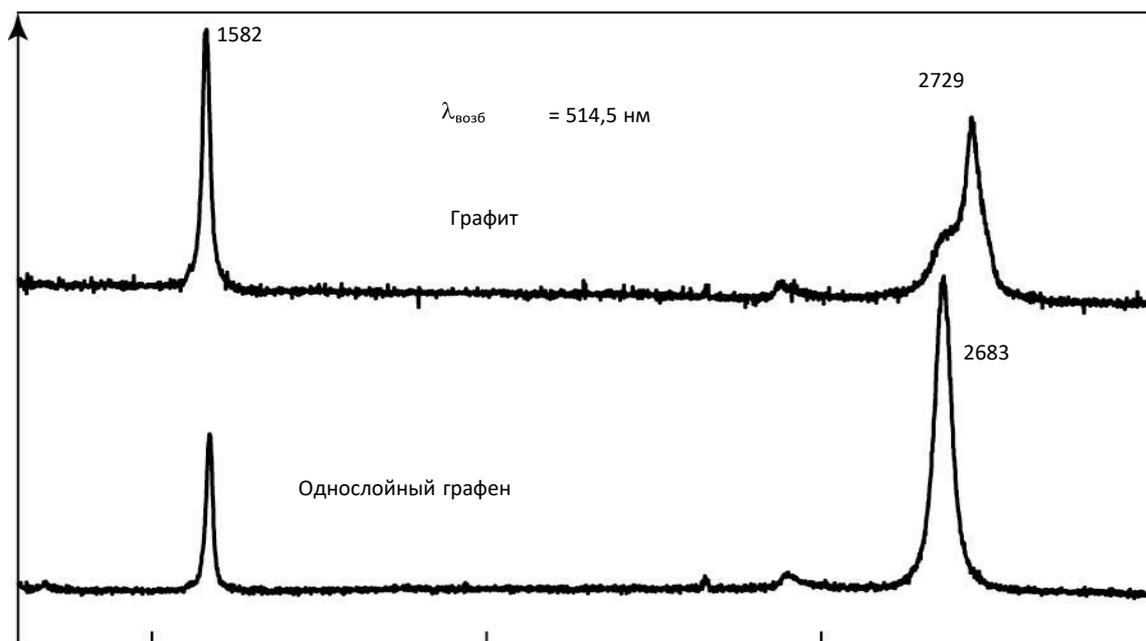


Рисунок 26. Спектры КРС графита и графена. [4]

Наиболее очевидно отличие в интенсивности 2D-полосой $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$, которая в графене превышает по интенсивности полосу G, а в графите это соотношение меняется на обратное. На Рисунке 20 показаны отличия в форме и положении 2D-полосы графена и графита. Сдвиг полосы по частоте в графите – это результат взаимодействия между слоями, которое повышает частоту колебания. Более детально отличие спектров КРС графита и графена приведены ниже.

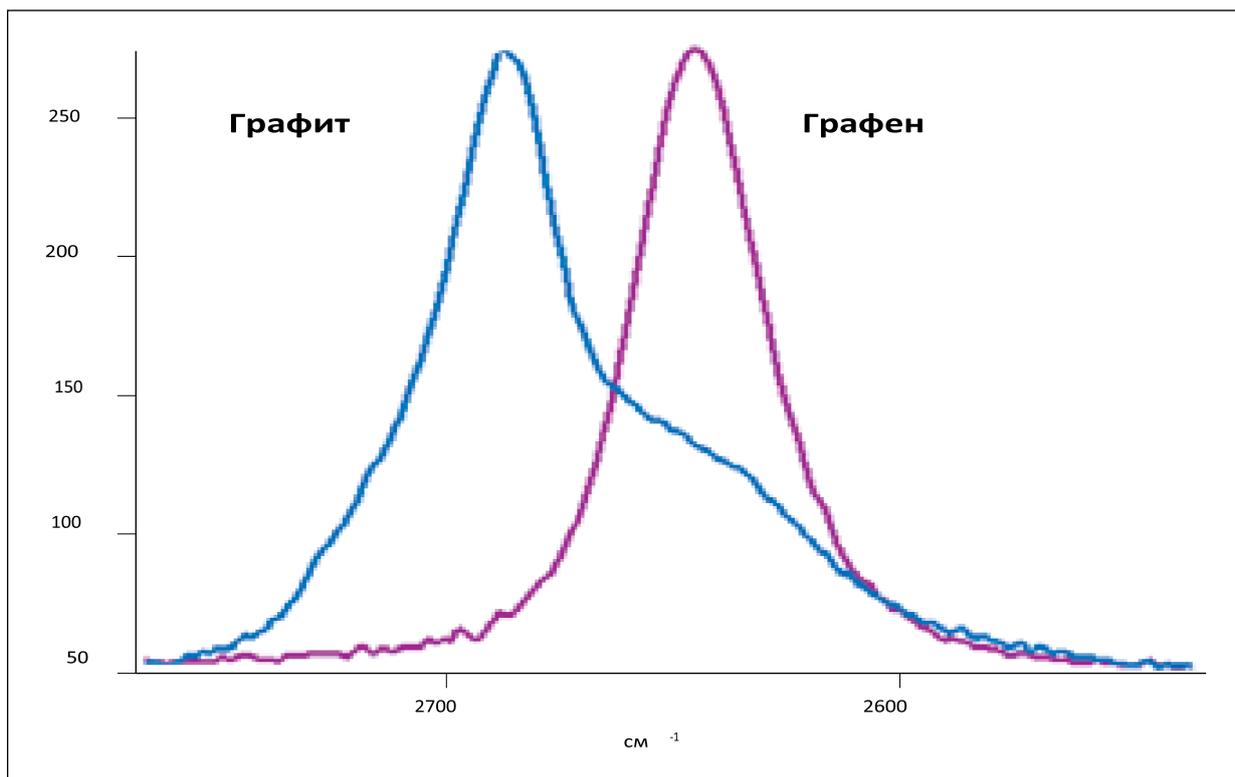


Рисунок 27. Сравнение полосы 2D графена и графита [25]

На Рисунке 28 приведен спектр КРС исходного ПГ, а на Рисунке 29 – нормированный спектр КРС исходного графита ПГ. Видно, что Пик 2D расположен при 2741 см^{-1} , полуширина пика $\Delta = 46 \text{ см}^{-1}$, отношение пиков 2D/G равно 0,31. Видна структура пика 2D- слева от пика видно плечо.

Спектры снимались на приборе Solver Spectrum (NT-MDT).

На Рисунке 30 и 31 приведены спектр КРС и нормированный спектр ПГ интеркалированного МКВ в ЦФ.

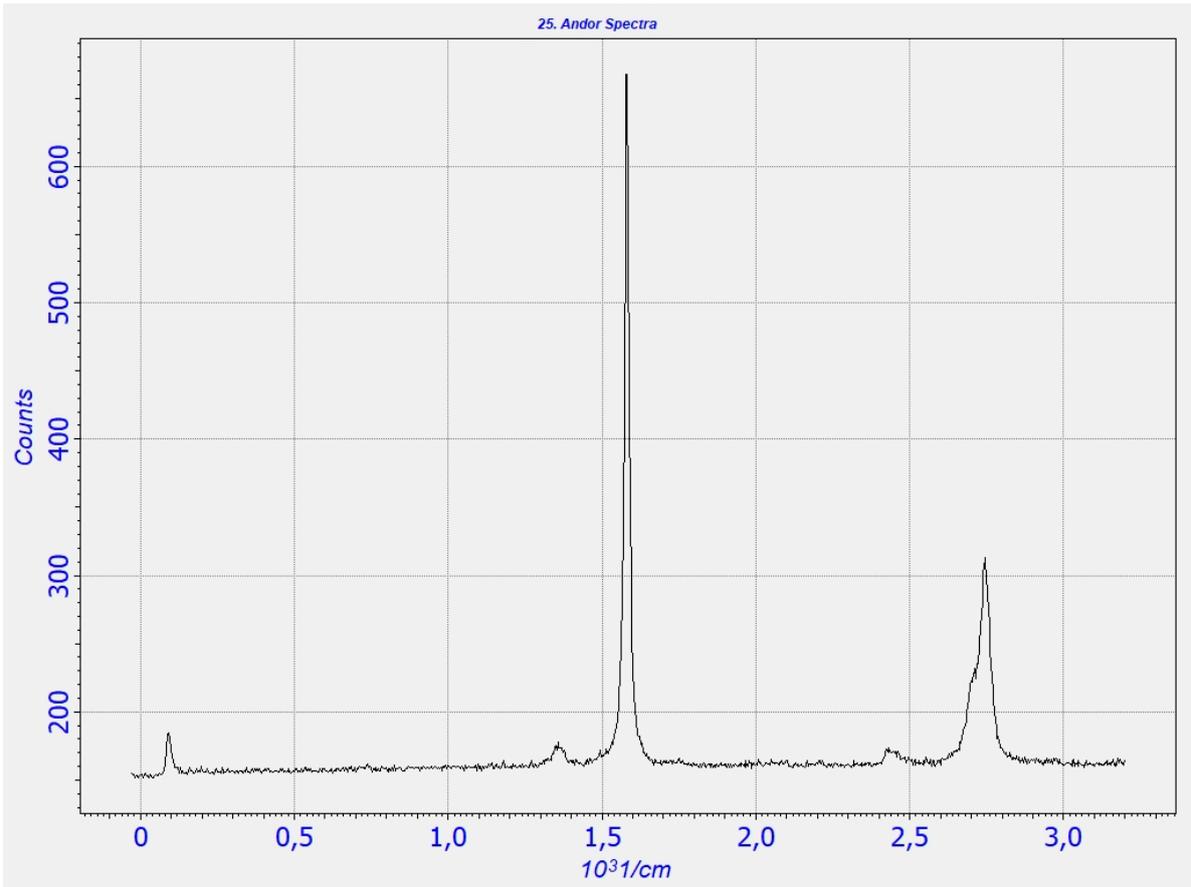


Рисунок 28. Спектр КРС исходного графита ПГ.

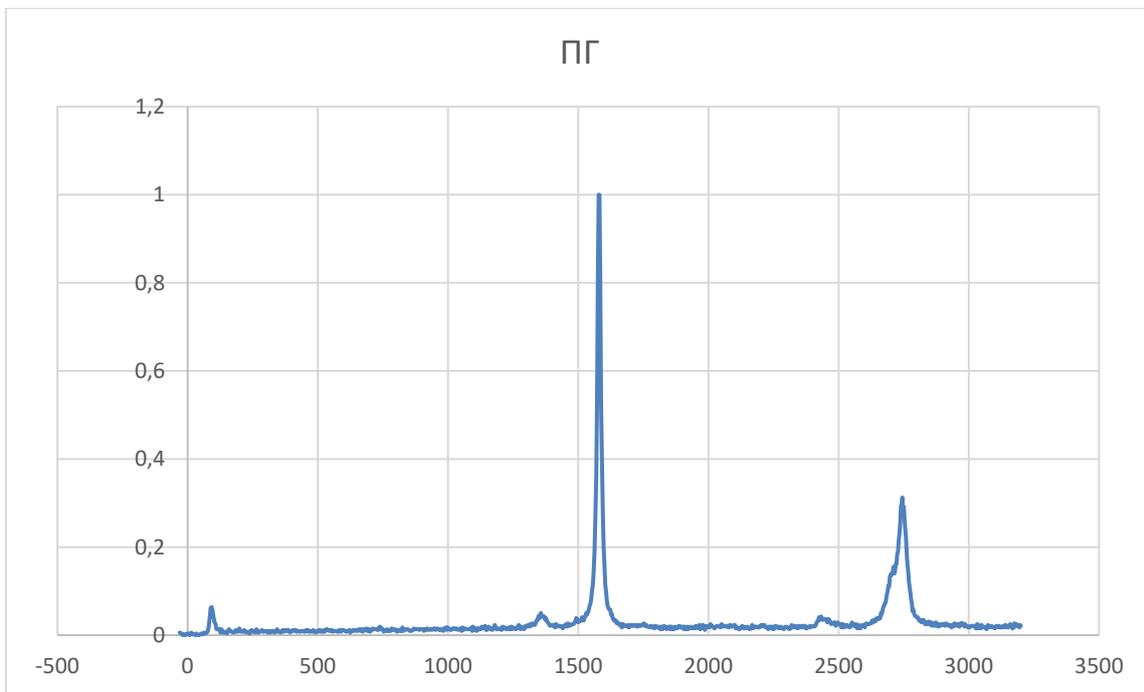


Рисунок 29. Нормированный спектр КРС исходного графита ПГ

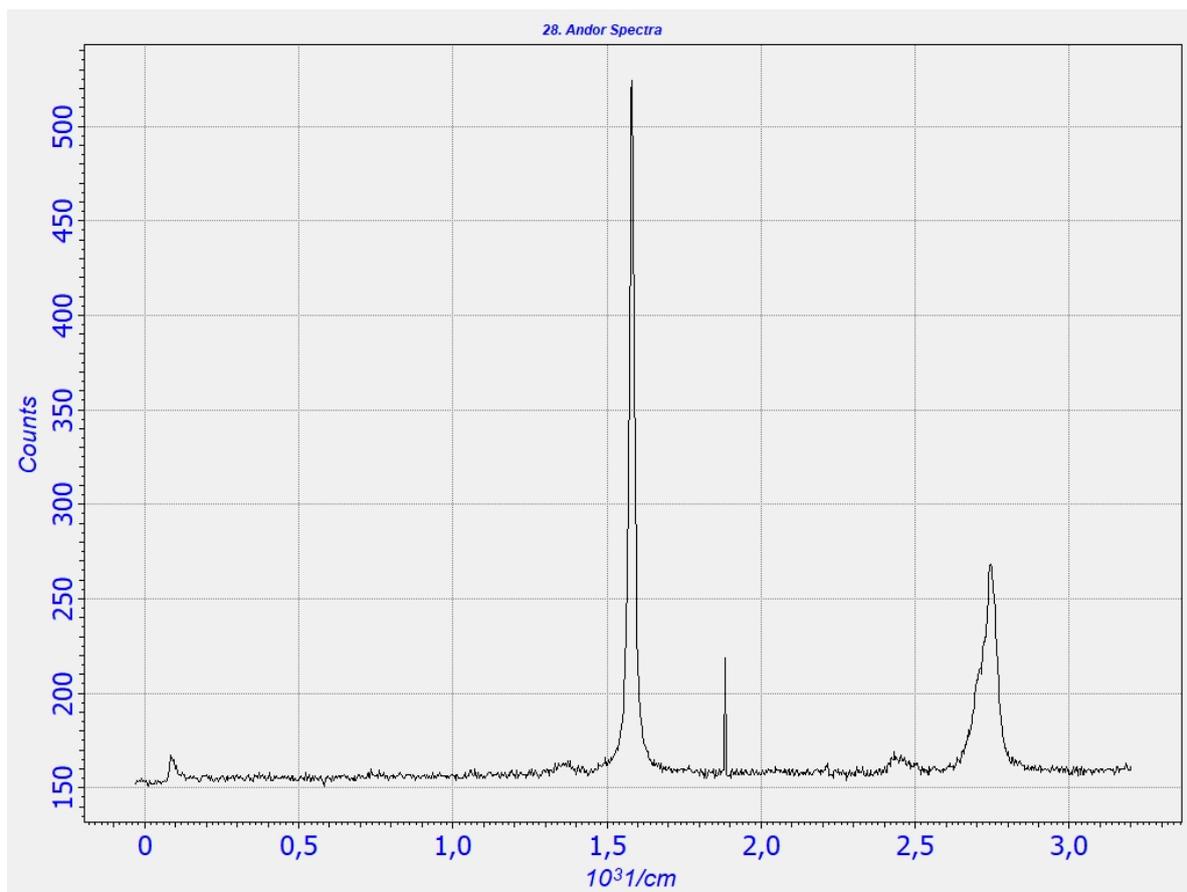


Рисунок 30. Спектр ПГ интеркалированного МКВ в ЦФ



Рисунок 31. Нормированный спектр ПГ интеркалированного МКВ в ЦФ

Ниже приведены усредненные параметры спектров КРС для исходного ПГ и интеркалированного в МКВ (Таблица 7).

Образец	Δ -полуширина пика 2D, см^{-1}	L- размеры кристаллитов, нм	Положение пика 2D, см^{-1}
Исходный ПГ	73	196	2743
ПГ интеркалированный МКВ в ЦФ	73	244	2742

Таблица 7. Параметры спектров КРС образцов

В разделе 4.1.2. проанализированы особенности спектров КРС несколькослойного графена по данным различных авторов. Согласно их исследованиям, спектр КРС начиная с пятислойного графена практически не отличается от спектра графита. Поэтому в совокупности с данными электронной микроскопии, приведенных в разделе 4.1.3. мы считаем, что, применяя метод интеркаляции графита микрокластерной водой мы получаем пятислойный графен.

Высокие значения отношения пиков I_D/I_G соответствуют большому количеству графеновых частиц малого размера [26]. В наших образцах получились отношения $I_D/I_G=0,02$ (Рис.5). Полученные в работе [27] значения $I_D/I_G=0,4$ со ссылкой на мнение других ученых авторы считают показателем наличия большого количества малослойных графеновых частиц, полученных в виде суспензий. При применении нашей методики, получаются отношения $I_{2D}/I_G=0,38$. Более высокие значения I_{2D}/I_G получаются только на графене, полученном микромеханическим путем, или выращенных в газовой фазе [27].

В работе [28] через отношение I_D/I_G находят размеры графеновых кристаллитов в базисной плоскости:

$$L=(2,4*10^{-10}) *\lambda^4*(I_D/I_G)^{-1} \quad (3).$$

Где λ -длина волны возбуждающего лазера (в наших опытах 473 нм), L получается тоже в нм. Подставляя найденное значение $I_D/I_G=0,02$ в формулу (3), находим $L=600$ нм.

Таким образом, при применении МКВ графеновые частицы получают менее дефектными, чем полученные, например, при интеркаляции в графит трифторида хлора и восстановленных из оксида графена, значения которых в работе [9] были 10 нм и 6,9 нм, соответственно. Дефектность полученных графеновых наноструктур авторы связывают с особенностью получения графена – при удалении четырех атомов фтора, углеродная матрица теряет один атом углерода в случае с трифторида хлора и при удалении четырех атомов кислорода теряется от двух до четырех атомов углерода в случае с восстановленного из оксида графена. При нашем методе деформация углеродных слоев не происходит, дефектность графеновых наноструктур объясняется дефектностью слоев исходного графита, поскольку в нем отношение I_D/I_G имеет такой же порядок, как и полученных графеновых наноструктур.

По формуле

$$\Delta\nu \text{ (см}^{-1}\text{)} = (\lambda_0^{-1} - \lambda_1^{-1}) * 10^7 \text{ (нм/см)} \quad (4)$$

(где λ_0 - длина волны возбуждающего лазера в нм, λ_1 - длина волны рамановского спектра в нм) можно посчитать для нашего случая: $\lambda_0=473$ нм и для 2D пика $\Delta\nu=2727 \text{ см}^{-1}$, получаем $\lambda_1= 543$ нм. Если будем возбуждать лазером с 514 нм, то тот же пик 2727 см^{-1} , будет соответствовать длине волны 599 нм. Если посчитать из формулы $\nu=\nu_0 - \Delta E/h$ величину энергии колебательного уровня, то она будет равна $\Delta E=5,28*10^{-20}$ Дж для обоих лазерных возбуждений.

$\Delta E=h*(\nu_0-\nu)$, т.к. $\nu=c/\lambda$, то $\Delta E=h*c*(1/\lambda_0 - 1/\lambda)$. Подставляя (1), получим

$$\Delta E= h*c*\Delta\nu \text{ (см}^{-1}\text{)} / 10^7 \text{ (нм/см)}. \text{ Теперь хитрость в размерности.}$$

Длины волн были в нм, но поскольку они сократились, то их размерность не

играет роли, 10^7 , очевидно превратится в системе СИ в $10^7 * 10^{-9}$, т.е. в 10^{-2} . Тогда окончательно

$$\Delta E = h * c * \Delta \nu (\text{см}^{-1}) * 10^{-9} = 1,98 * 10^{-23} * \Delta \nu (\text{см}^{-1}) \text{ Дж, или}$$

$$\Delta E = 1,23 * 10^{-4} * \Delta \nu (\text{см}^{-1}) \text{ эВ} \quad (5).$$

Для 2D пика при 2720 см^{-1} , получим $0,33 \text{ эВ}$.

Отношение $E_{el}: E_k: E_r = 1:(m/M)^{1/2}:(m/M)$, где соответственно $E_{el}: E_k: E_r$ - отношение энергии электронного, колебательного и вращательного движения молекул. Где m - масса электрона и M - масса ядер молекул, примерно $m/M \sim 10^{-3} - 10^{-5}$. Если E_{el} порядка эВ, то $E_k \sim 10^{-1} - 10^{-2}$ эВ, $E_r \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ эВ.

Энергия фотона лазера при 473 нм будет равна $E = h * \nu = h * (c/\lambda) = 4,1 * 10^{-19} \text{ Дж}$, или $2,6 \text{ эВ}$. Энергия конечного фотона при 543 нм будет $3,63 * 10^{-19} \text{ Дж}$, или $2,27 \text{ эВ}$, при 633 нм - $1,95 \text{ эВ}$. Разница между энергией испущенного фотона и возбуждающего фотона равна $0,33 \text{ эВ}$, что мы и получили выше.

Таким образом, формула (5) может быть использована для перевода величины романовского сдвига в см^{-1} в энергию колебательного уровня в эВ. Полученная энергия для 2D полосы в спектре графена соответствует колебательной энергии атомов углерода в $0,33 \text{ эВ}$. Для G- полосы колебательной энергии $0,193 \text{ эВ}$ и для D- полосы – колебательной энергии $0,166 \text{ эВ}$.

4.2. Особенности спектров КРС несколькихслойных графенов

В работе [26] были проведены исследования однослойного, двухслойного и многослойного графена, полученного на подложках кремния и окиси кремния. Были измерены спектры КРС для всех образцов при длине волны света 514 и 633 нм. На рисунке 32 приведены интенсивность пика 2D для графита и графена, спектры масштабированы, чтобы пики 2D имели одинаковую интенсивность.

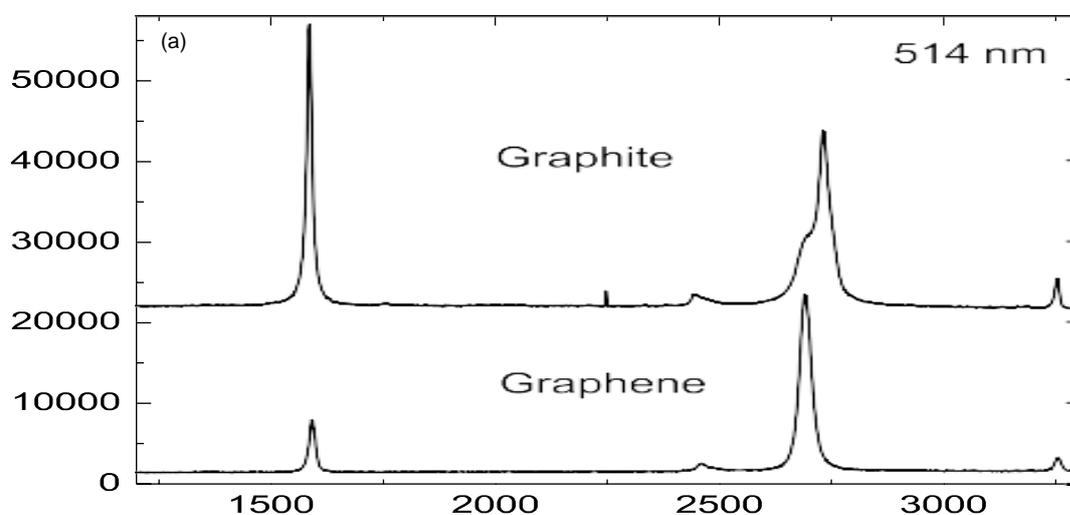


Рисунок 32. Сравнение спектров КРС графита и графена [26].

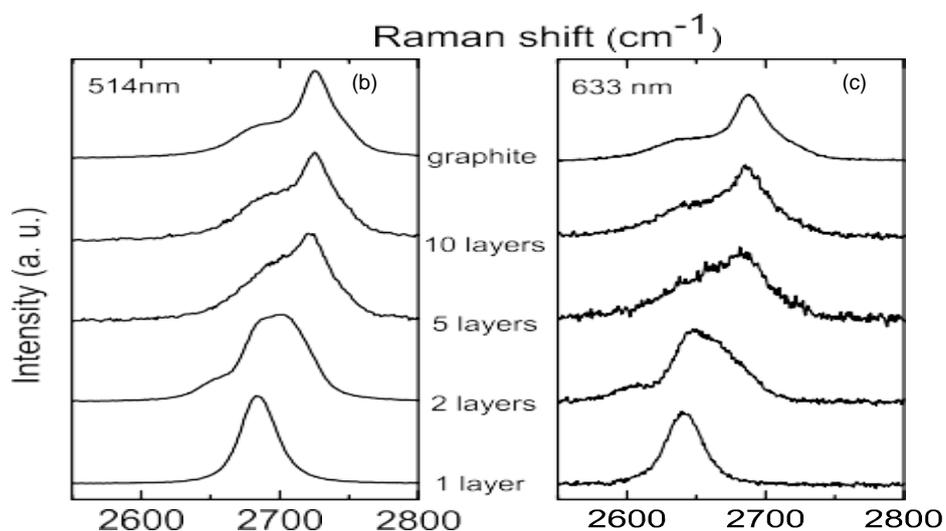


Рисунок 33. Эволюция пика 2D для графита, одно-, двух- и многослойного графена при длинах волн возбуждающего света 514 и 633 нм [26]

На рисунке 33 приведены изменения пика 2D спектров КРС графита и графена одно-, двух- и многослойного графена для длин волн возбуждающего света 514 и 633 нм. На Рисунке 32 видно значительное изменение формы и интенсивности 2D-пика графена по сравнению с объемным графитом. 2D-пик в объемном графите состоит из двух компонентов 2D1 и 2D2, примерно 1:4 и 1:2 высоты G-пика соответственно. Видно, что острый 2D-пик графена, примерно в 4 раза более интенсивный, чем пик G. То, что интенсивность пика G однослойного графена и объемного графита сопоставимы связано с тем, что Рисунок 32 масштабирован, чтобы показать аналогичную интенсивность в 2D. Положение G однослойного графена на 3–5 см^{-1} левее, чем у объемного графита. На Рисунке 33 изображена эволюция 2D-полосы в зависимости от количества слоёв графена для возбуждений 514,5 и 633 нм. Можно отметить, что бислой имеет гораздо более широкую и смещенную вверх двумерную полосу по отношению к графену. Эта полоса также сильно отличается от объемного графита. Он состоит из 4 компонентов (Рисунок 34): 2D1B, 2D1A, 2D2A, 2D2B; два из которых, 2D1A и 2D2A, имеют более высокую относительную интенсивность, чем два других. На Рисунке 33 видно, что дальнейшее увеличение слоев приводит к значительному уменьшению относительной интенсивности пиков 2D1. При наличии более 5 слоев спектр комбинационного рассеяния становится едва отличимым от спектра объемного графита. Таким образом, романовская спектроскопия позволяет четко различать один слой, бислой и несколько (менее 5) слоев. Это также объясняет, почему эксперименты с нанографитами, но не с одно- или двухслойным графеном, не выявили этих особенностей. В частности, в исследованиях было отмечено, что турбостратный графит имеет единственный двумерный пик [26] [29]. Однако его полная ширина на половине высоты составляет 50 см^{-1} , что почти вдвое больше, чем у 2D-пика

графена, и смещена вверх на 20 cm^{-1} . Турбостратный графит также часто имеет D-пик первого порядка [28].

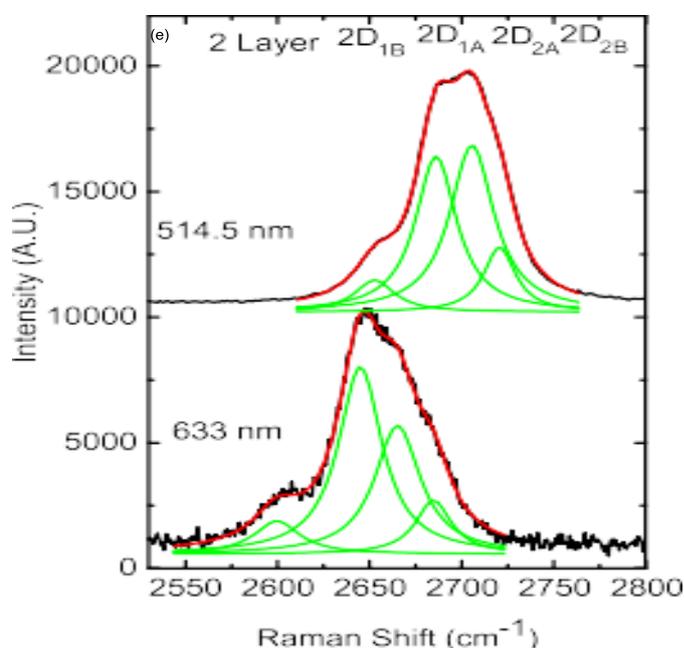


Рисунок 34. Четыре компоненты пика 2D в двухслойном графене при длине возбуждающего света 514 and 633 нм. Видно, что чем меньше длина волны лазера, тем пик правее и четко проявляется структура – плечо слева.

Авторы [26], дают объяснение почему графен имеет один двумерный пик и почему он разделяется на четыре компонента в двухслойном графене. Несколько авторов ранее пытались объяснить двойную структуру 2D-пика в графите, однако всегда пренебрегали эволюцией электронных зон с числом слоев, что, наоборот, является ключевым фактом. Двумерный пик в графене обусловлен двумя фононами с противоположными импульсами в высшей оптической ветви вблизи К (симметрия A'_1 при К) [26]. На Рисунке 31 видно, что этот пик меняет положение при изменении энергии возбуждения. Это связано с процессом двойного резонанса (ДР), который связывает волновые векторы фононов с электронной зонной структурой [26].

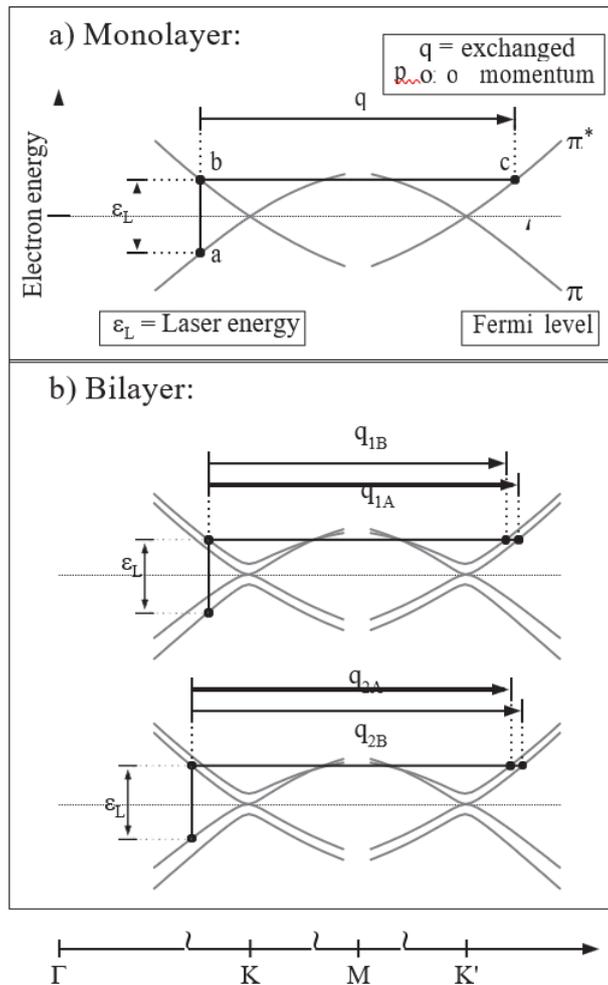


Рисунок 35. Двойной резонанс (ДР) при рамановском рассеянии в однослойном графене (а) и двухслойном графене (б) [26].

В рамках ДР комбинационное рассеяние света представляет собой процесс четвертого порядка, включающий четыре виртуальных перехода: (i) лазерное возбуждение электронно-дырочной пары (вертикальный переход $a \rightarrow b$ на Рисунке 35); (ii) электрон-фононное рассеяние с обменным импульсом q , близким к K ($b \rightarrow c$); (iii) электрон-фононное рассеяние с обменным импульсом q ($c \rightarrow b$); (iv) электронно-дырочная рекомбинация ($b \rightarrow a$). Условие ДР достигается при сохранении энергии в этих переходах. Результирующая двумерная рамановская частота в два раза превышает частоту рассеивающего фонона, при этом q определяется условием ДР. Для простоты на Рисунках 35(а) и 10(б) пренебрегают энергией фононов и не показывают эквивалентных процессов для дырочно-фононного рассеяния.

Кроме того, рассматриваются только дисперсии вдоль Γ -К-М-К'- Γ . Переходы в пределах этой линии соответствуют пикам в фононном распределении, выполняющем ДР, если учесть тригональное искривление [16].

Ниже приведена кристаллическая решетка графена и специальные точки, вдоль которых рассматривалась дисперсия фононов (Рисунок 36).

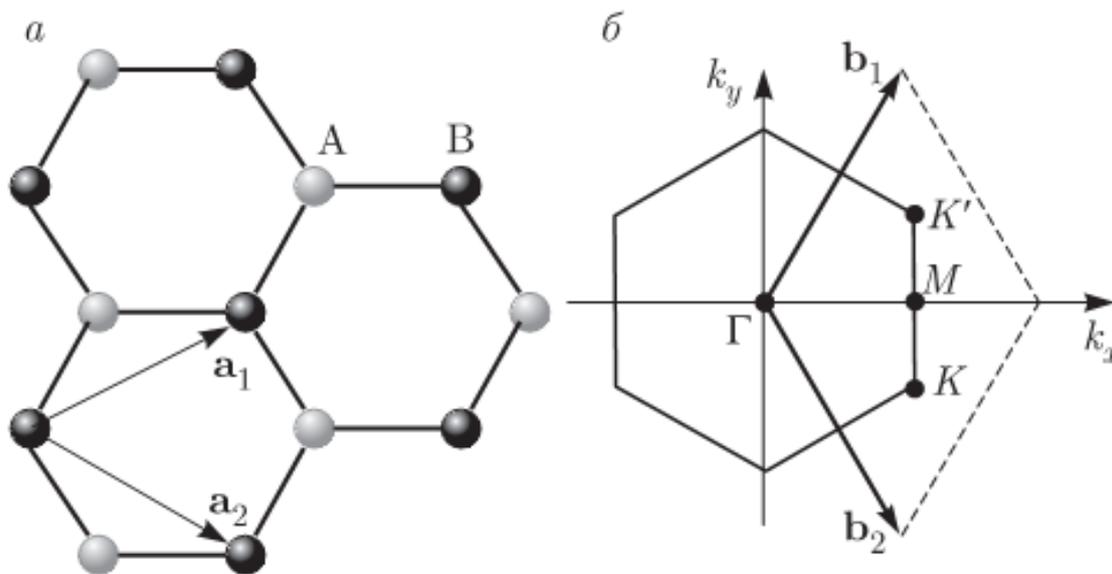


Рисунок 36. Кристаллическая решетка графена; подрешетки A и B – соответственно светлые и темные кружки; б) обратная решетка и некоторые специальные точки в зоне Бриллюэна. a_1 , a_2 и b_1 , b_2 – векторы соответственно прямой и обратной решеток.

В статье [28] также анализируют спектры КРС для несколькихслойного графена. Параметры однофононной полосы G спектра КР несколькихслойного графена слабочувствительны к его строению так же, как в графене, они не зависят от энергии возбуждения лазера, а контур полосы хорошо аппроксимируется единственным лоренцианом с центром при $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$. Двухфононная полоса 2D в несколькихслойном графене демонстрирует существенно иные свойства: она не аппроксимируется отдельным лоренцианом, ее характеристики зависят от энергии возбуждения лазера, как уже отмечалось выше и чувствительны к числу слоев и типу их укладки. Например, в двухслойном графене с АВ-типом

упаковки слоев ее можно представить в виде суммы четырех лоренцианов (Рисунок 34), каждый из которых связан с одним из четырех возможных процессов двухфононного комбинационного рассеяния (Рисунок 35). Согласно результатам теоретического анализа зонной структуры трехслойного графена с АВ-типом упаковки слоев, в его спектре КР полоса 2D должна содержать уже 15 лоренцианов [28]. При большем числе слоев ожидаемое число компонент рассматриваемой полосы будет еще больше. Однако их реально наблюдаемое число, как правило, меньше ожидаемого из теории, в том числе из-за вырождения определенных зон и наложения некоторых из компонент. По этой причине в трех- и четырехслойном графенах полосу 2D удается хорошо аппроксимировать соответственно шестью и восемью лоренцианами (Рисунок 37), имеющими разные интенсивности, но одинаковую ширину, равную 24 см^{-1} . В несколькослойных графенах с турбостратной упаковкой слоев полоса 2D, так же, как и в турбостратных графитах, не имеет структуры. Таким образом, анализ структуры полосы 2D позволяет четко отличить графен от несколькослойных графенов, различить несколькослойные графены с турбостратной и упорядоченной укладкой слоев и определить число слоев в последних.

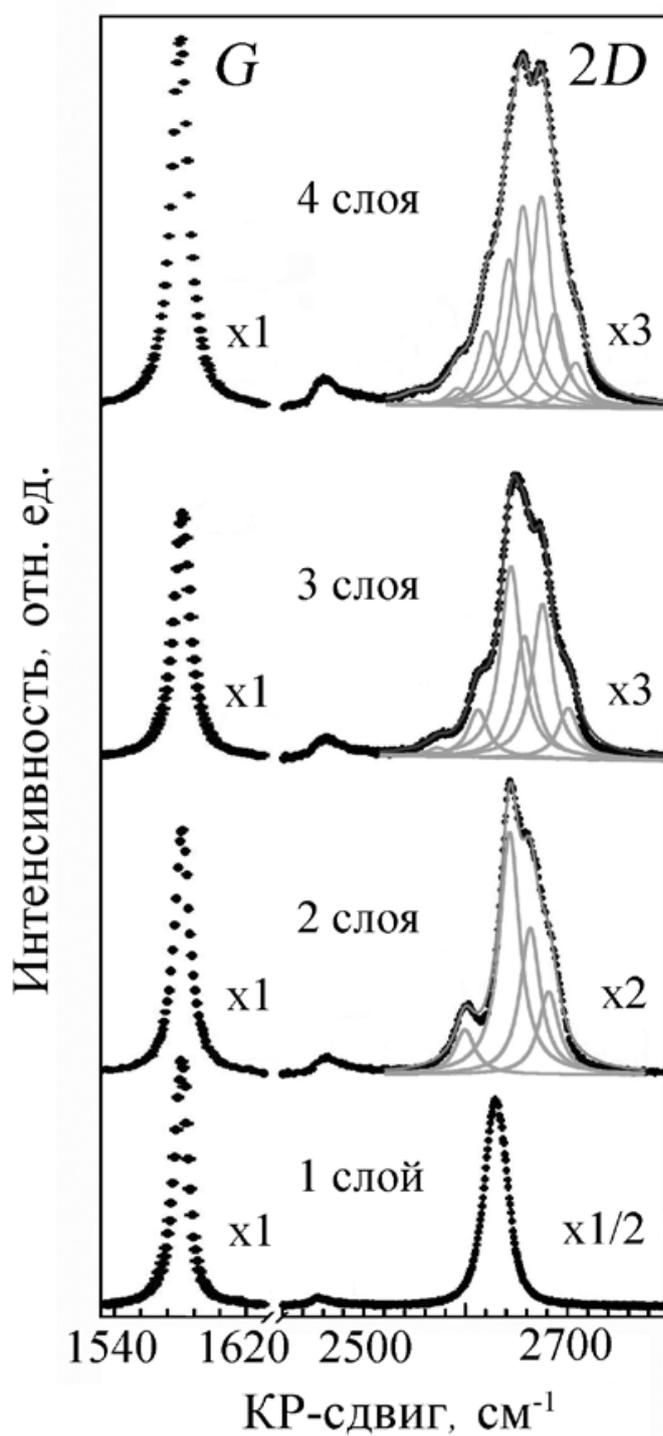
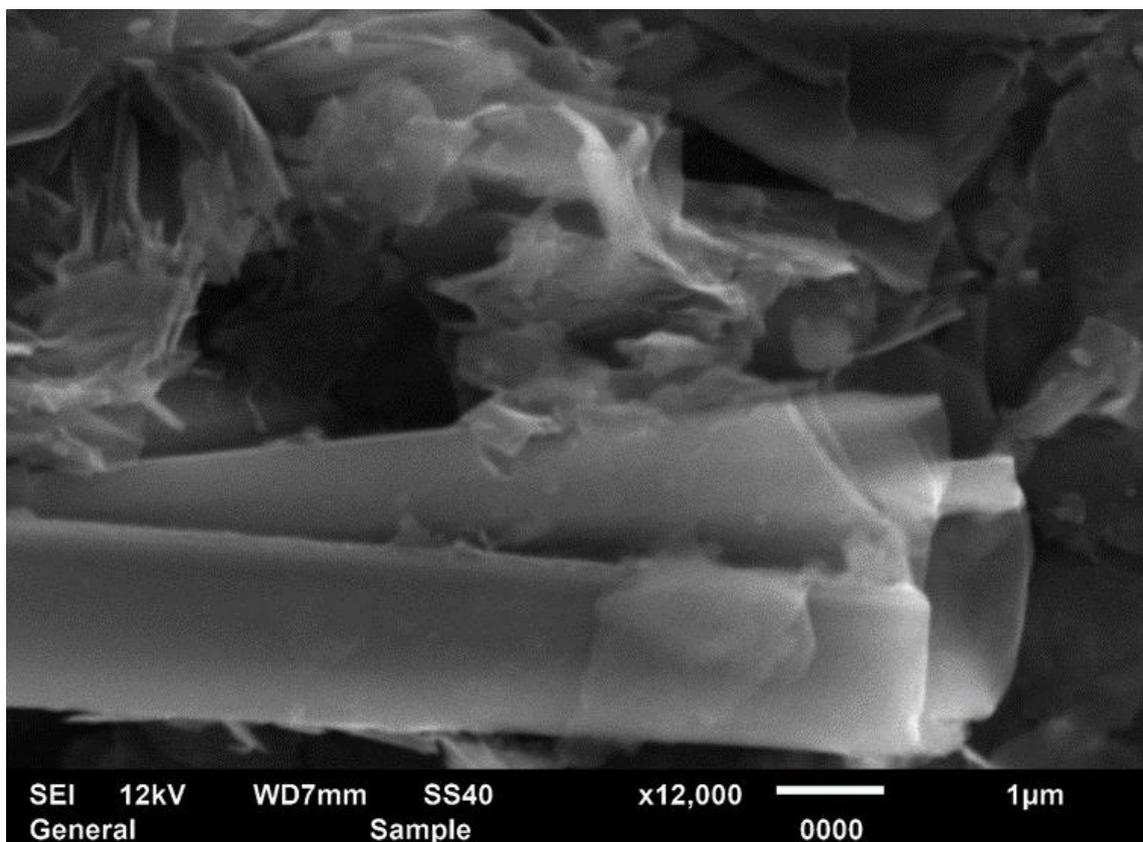


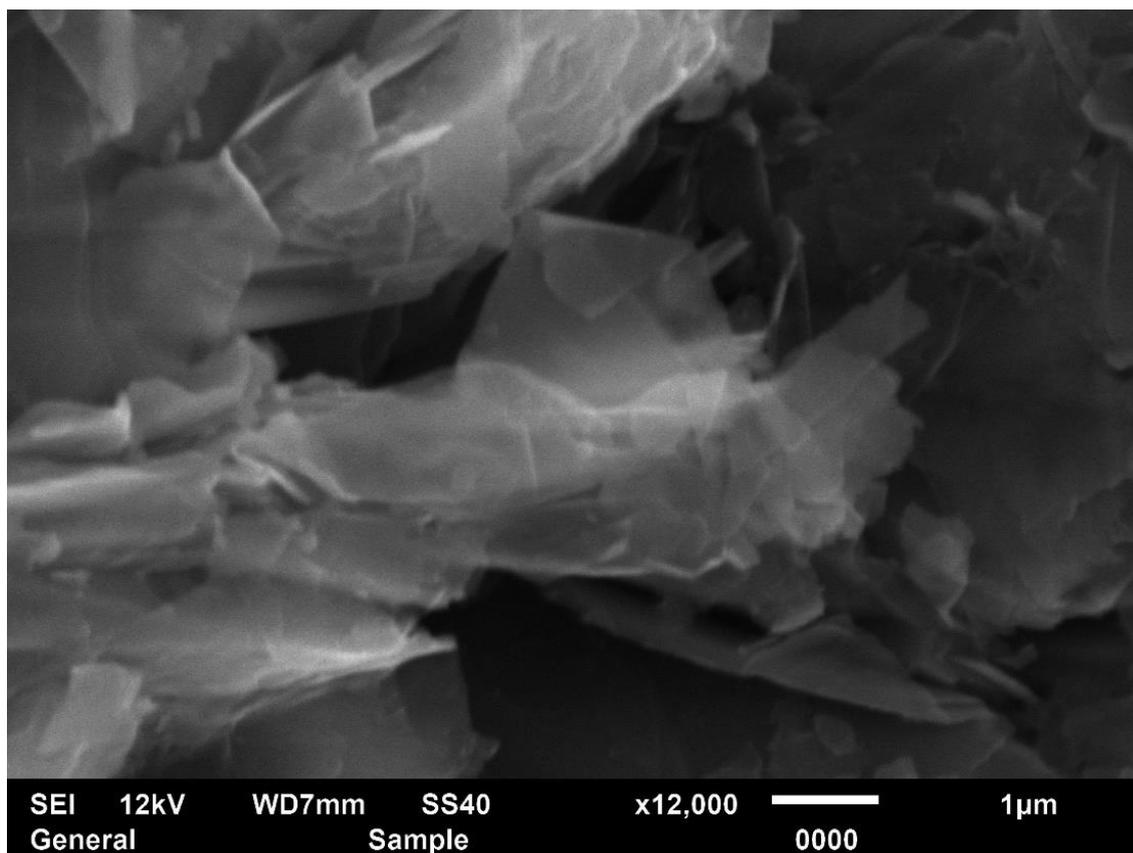
Рисунок 37. Экспериментальные G и 2D полосы спектров КР одно- и многослойных графенов (точечные линии) и аппроксимация 2D полос лоренцианами (серые линии). Сплошные линии – суммы всех компонент разложения полосы 2D. Энергия возбуждающего света = 1,96 эВ [28].

4.2.1. Электронная спектроскопия полученных образцов

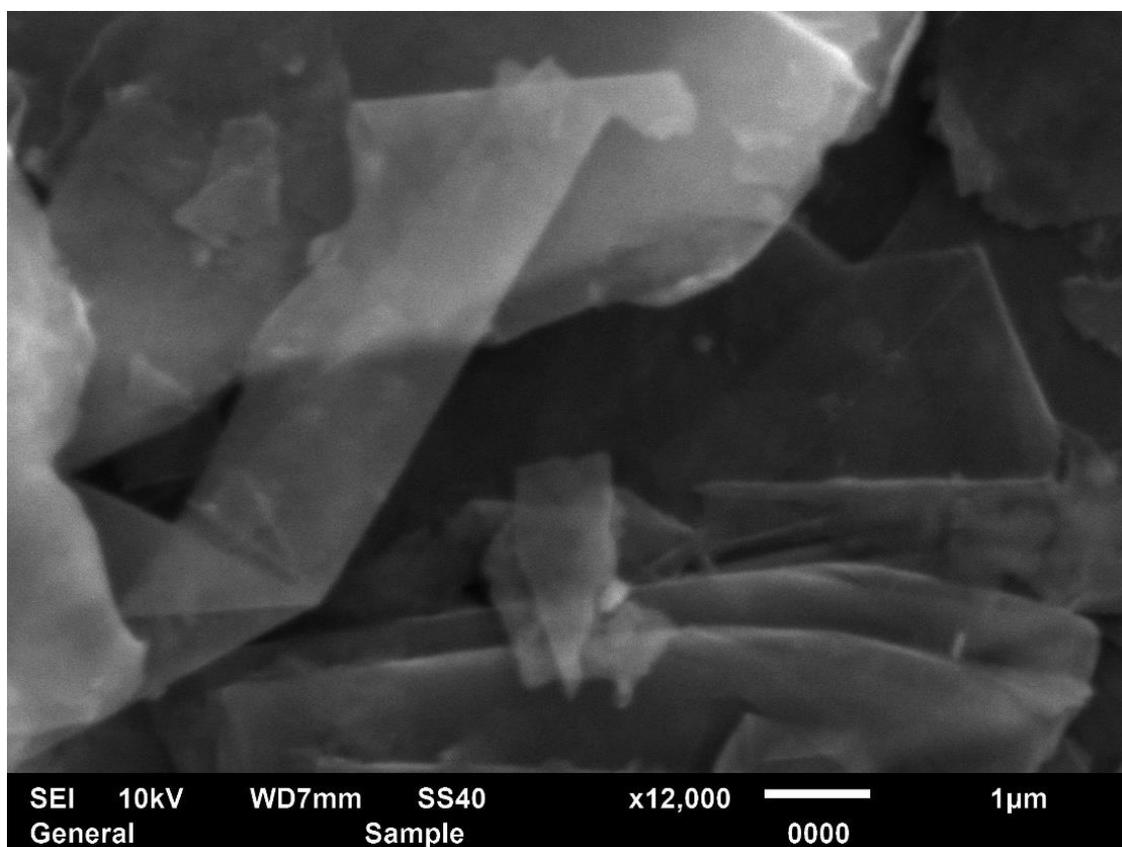


Фотография 3. СЭМ снимок образца после центрифугирования

Для микроструктурного анализа образцов был использован универсальный сканирующий (растровый) электронный микроскоп JSM-6510 JEOL (Япония). На Фотографиях 3-6 приведены СЭМ изображение графеновых структур, полученных в опытах с графитом в МКВ после центрифугирования. Видна «прозрачность» некоторых листов, смятие и складывание слоев. Такое смятие и складывание, очевидно указывает на малое количество слоев и их малую толщину, что может означать, что в ходе обработки графита с МКВ в центрифуге происходит расслоение графита с образованием графена.

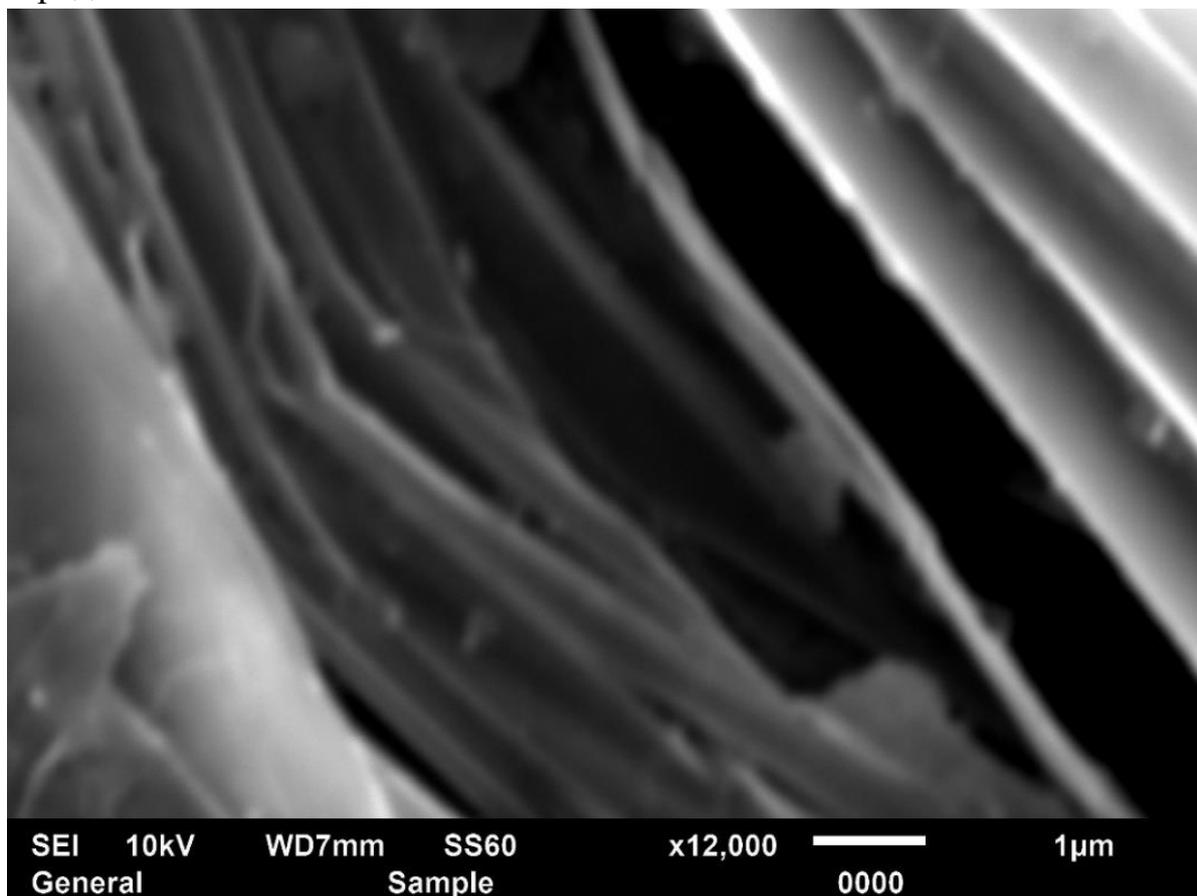


Фотография 4. СЭМ снимок образца ПГ с МКВ после центрифугирования.



Фотография 5. СЭМ снимок образца ПГ с МКВ после центрифугирования.

На Рисунке 11 были показаны разрывы кристаллитов в интеркалированном графите Graft EG-35 (КНР) [9]. Похожая картина наблюдается и в наших образцах (Фотография 6), но в отличие от Рисунка 11 в наших образцах слои более тонкие, о чем свидетельствует закручивание ближних краев некоторых слоев и изломы некоторых из них. Также видно, что разрывы на рис.3 достигают 100 нм, в наших образцах 1 мкм, т.е. на порядок больше.

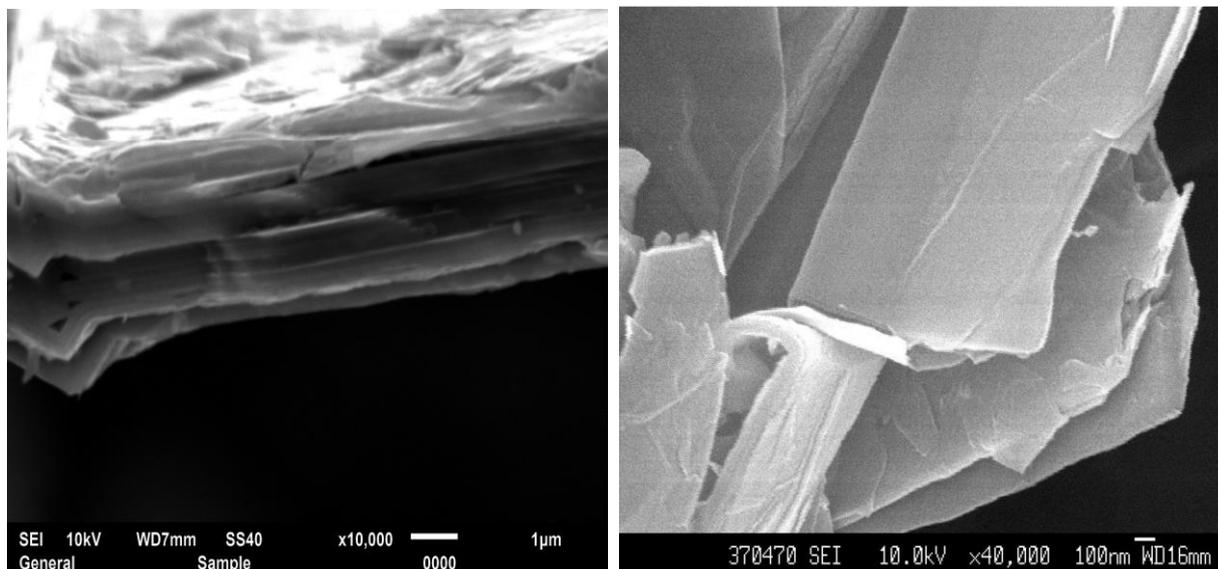


Фотография 6. СЭМ снимок образца ПГ с МКВ после центрифугирования.

Поскольку в дистиллированной воде никаких изменений не наблюдалось, мы делаем вывод, что происходит интеркаляция «микрочластеров» в межслойное пространство графита, вызывая его расширение от 3,44 Å до 6 Å и при длительном воздействии увеличивая это расширение в некоторых местах. На Фотографии 6 видно, что эти разрывы достигают микронных размеров. На Фотографии 7а видно, что верхние листы тонкие, о чём свидетельствует смятость этих листов. Сама же пачка листов- рыхлая.

Похожие на наши образцы (Фотографии 7а) результаты даёт достаточно трудоёмкий процесс получения графитовых слоёв

нанометровой толщины [5]. Для их приготовления используют в качестве исходного материала расширенный графит, который измельчают и подвергают ультразвуковому воздействию. На Фотографии 7б показан микроснимок полученных таким образом графитовых нанослоёв.



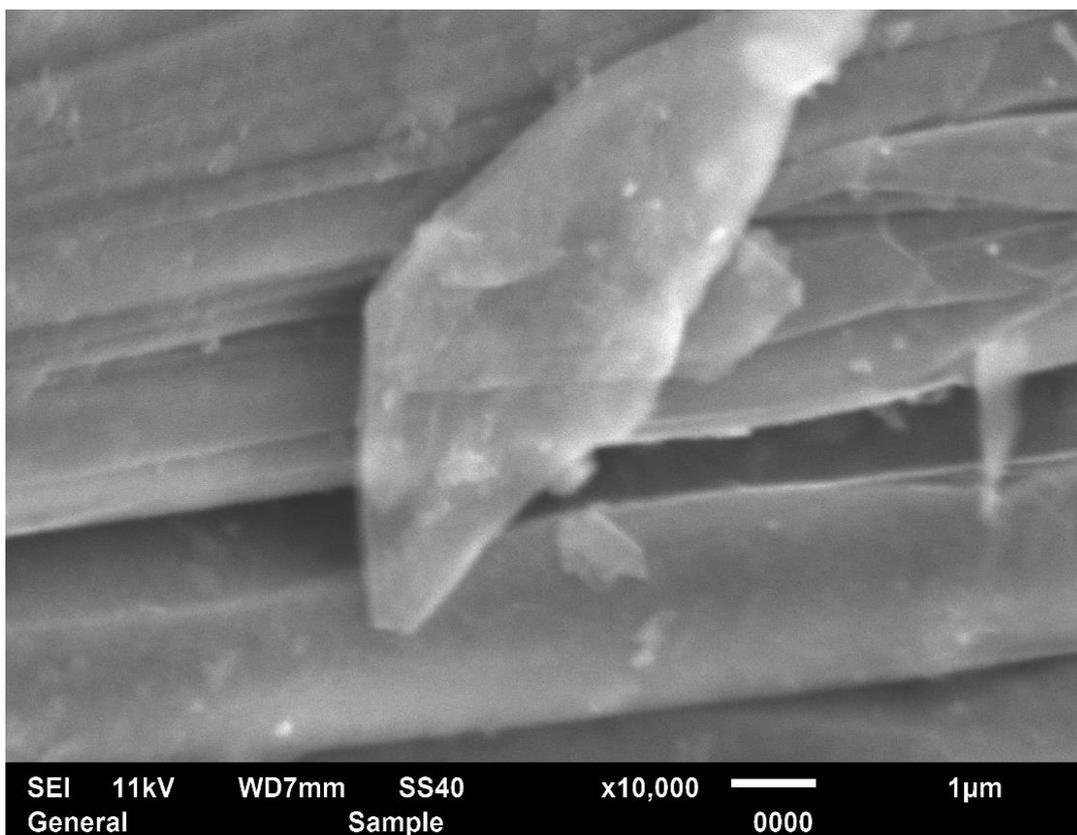
а

б

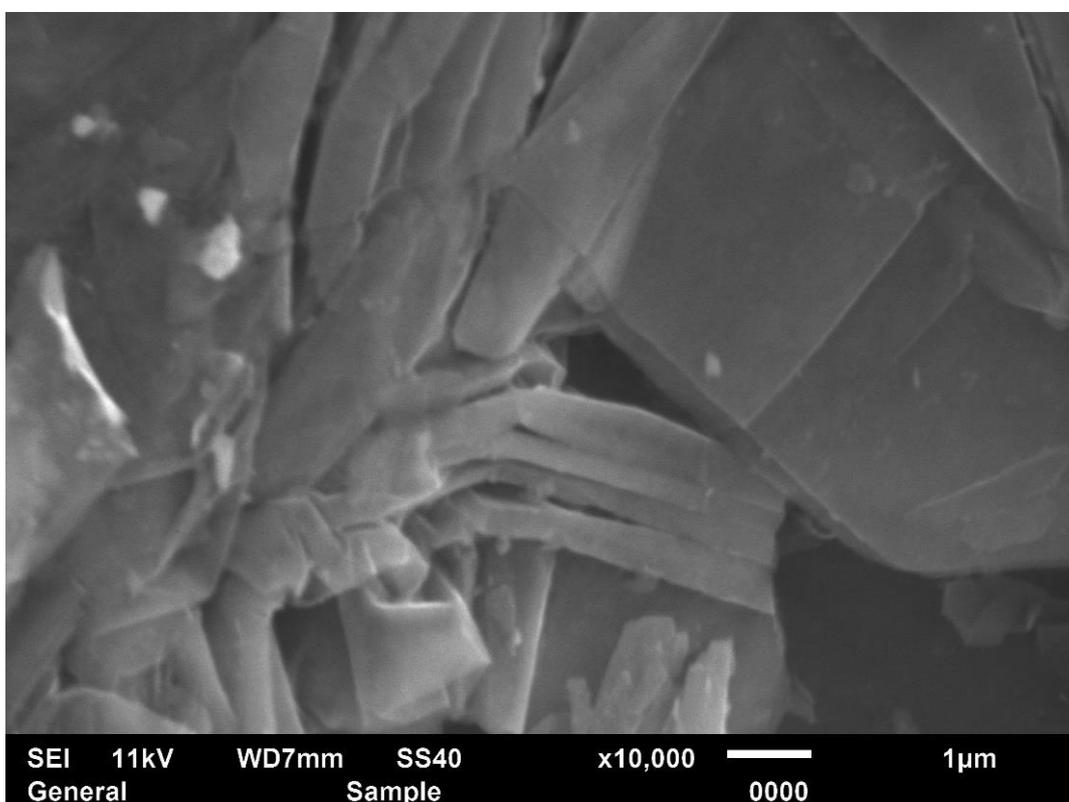
Фотография 7. СЭМ снимок нашего образца ПГ с МКВ после ЦФ (а) и наногرافита полученного ультразвуком из РГ(б) [5].

Если сравнить Фотографии 7а и 7б, видно, что поверхность нашего образца покрыта тонкими листами, что свидетельствует о интеркаляции МКВ в межслойное пространство. Сама структура листов в пачке на Фотографии 7а рыхлая, видимо необходимо дополнительное воздействие, например центробежным полем для их дальнейшего расщепления.

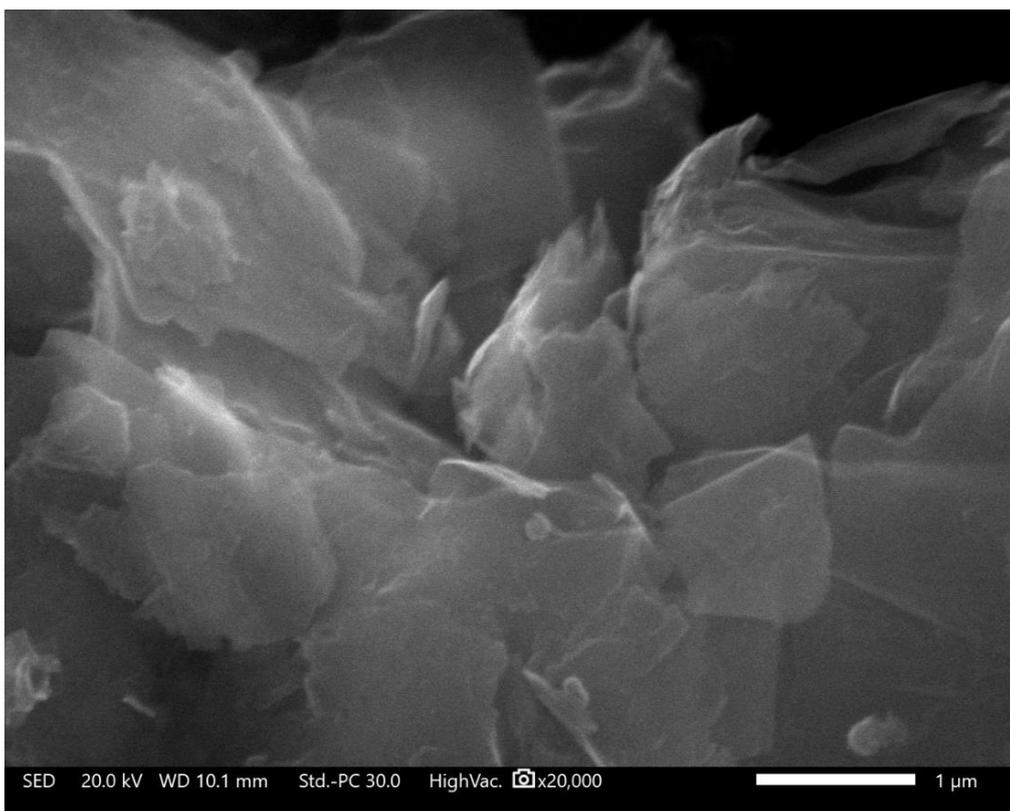
Для сравнения на Фотографиях 8-9 показаны снимки СЭМ исходного графита ПГ до опытов. А на Фотографии 10- снимок СЭМ ПГ после ЦФ. Видно, что структура графита не изменилась.



Фотография 8. Снимок СЭМ исходного графита ПГ.



Фотография 9. Снимок СЭМ исходного графита ПГ.



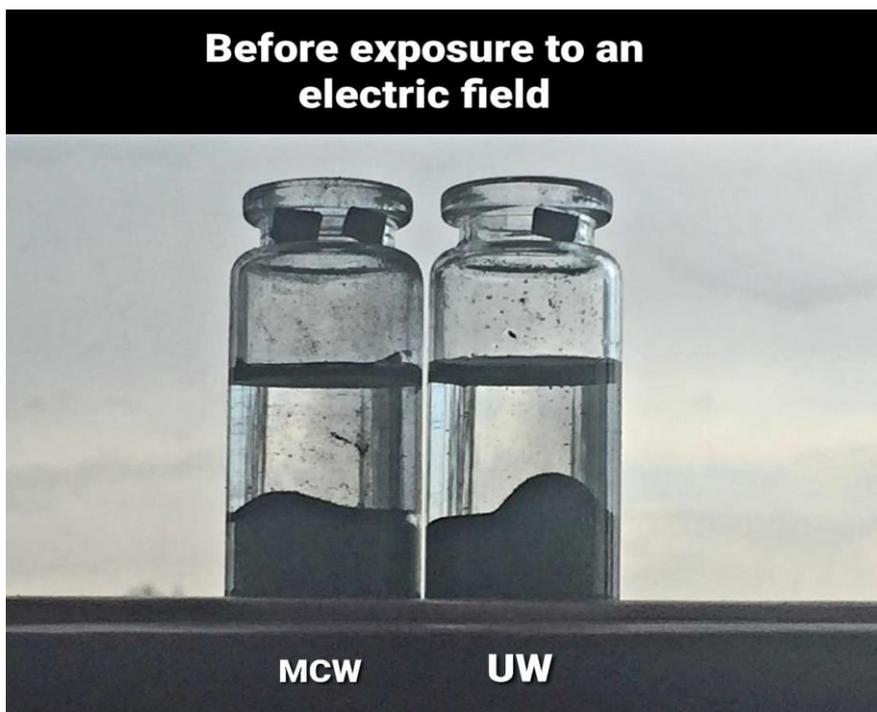
Фотография 10. Снимок СЭМ ПГ в дистиллированной воде ЦФ.

4.3. Интеркаляция МКВ в графит в электрическом поле

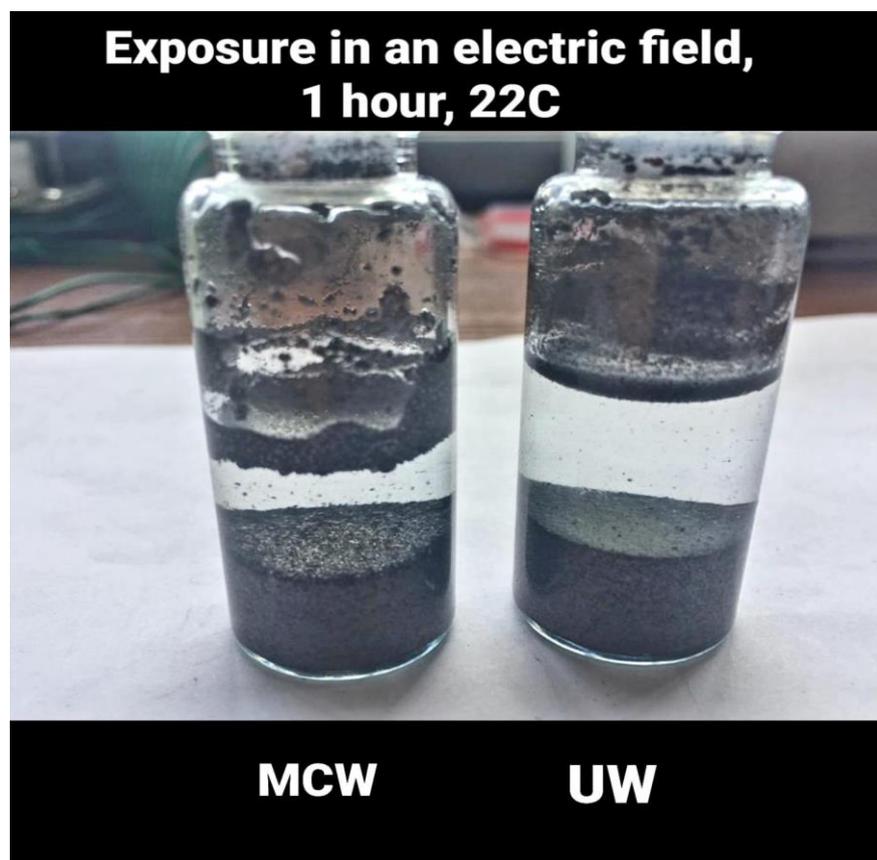
4.3.1. Описание эксперимента

Согласно данным [22], у кластеров от 3 до 18 молекул воды имеется сильный дипольный момент, приводящий к электрическому заряду вблизи кластеров. Поэтому было бы интересно использовать электрическое поле для увеличения эффективности интеркаляции МКВ в графит.

С этой целью была собрана установка, которая состояла из плоского конденсатора с площадью обкладок 90 см^2 ($6 \text{ см} \times 15 \text{ см}$), расстояние между обкладками 22 мм, в пространство между обкладками конденсатора ставились два одинаковых сосуда емкостью по 13 см^3 . В оба сосуда засыпался порошок графита (природный графит марки ГЛ-1) (будем его называть ПГ) массой 3 г, в один сосуд заливалась МКВ, во второй сосуд – дистиллированная в количестве 10 мл. На Фотографии 11 показаны два сосуда до воздействия электрического поля. В левом сосуде находится МКВ, в правом - дистиллированная. Объем заливаемой воды в оба сосуда был одинаковый. Видно, что в обоих сосудах на поверхности появляется черная пена. Без напряжения никаких изменений не наблюдалось, при постоянном напряжении до 500 В, также не наблюдалось заметных изменений. При переменном напряжении величиной 300 В (частота 50 Гц) начинается незначительное уменьшение уровня МКВ, которое становится интенсивным при напряжении 500 В, дистиллированная вода никаких изменений не проявила.

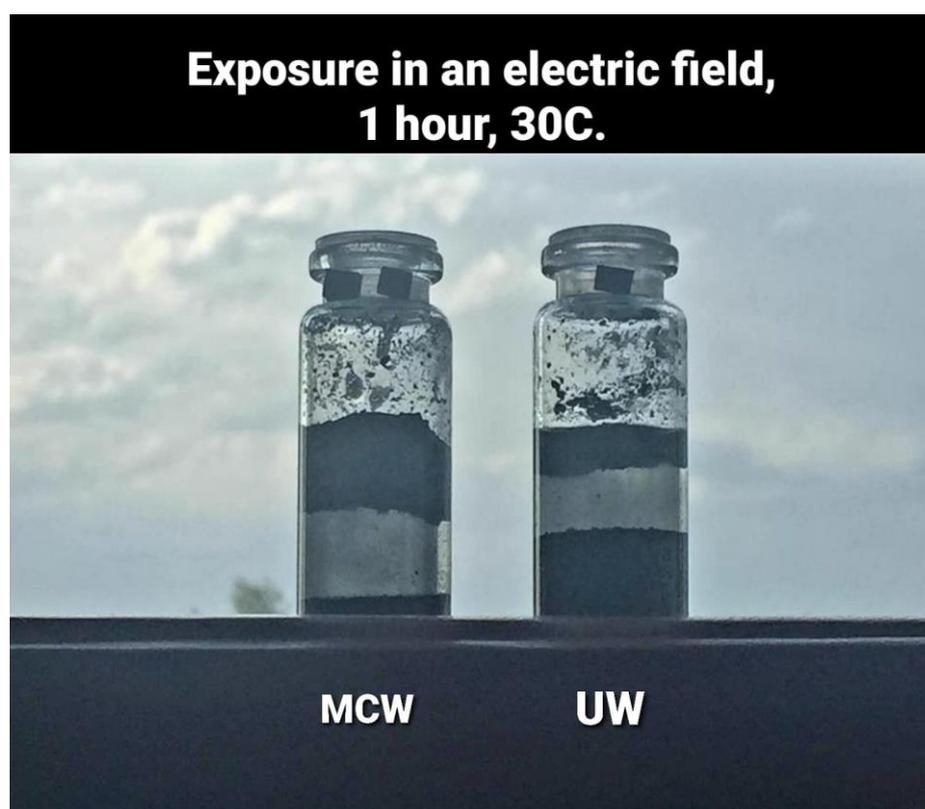


Фотография 11. Сосуды с графитом ПГ до воздействия электрического поля. Слева находится МКВ, справа- дистиллированная.



Фотография 12. Сосуды с графитом ПГ после воздействия поля 500 В, 50 Гц, 80 минут при 22° С.

На Фотографии 12 эти же сосуды после 80 минут экспозиции в переменном электрическом поле. Температура комнаты 22° С. Видно, что уровень МКВ уменьшился (сосуд слева), причем объем уменьшения, сопоставим с объемом графита, что говорит о том, что произошло внедрение МКВ в значительную часть межслойного пространства графита. Визуально наблюдается, что частицы графита разбухли, что также подтверждает факт эффективного внедрения воды в межслойное пространство.



Фотография 13. Слева сосуд с графитом ПГ в МКВ, справа ПГ в дистиллированной воде после электрического поля при 30° С.

Повторный эксперимент, проведенный при температуре 30° С, привел к тому, что графит расслоился, с образованием обильной черной пены, которая всплыла над водой (Фотография 13). Поскольку плотность графена с толщиной пластин до 4 нм составляет 40 г/литр, с толщиной до 10 нм составляет 260 г/литр, то можно предположить, что пена состоит из графена. Таким образом, незначительное увеличение температуры привело к тому,

что разбухший графит начал расслаиваться с выносом слоев на поверхность воды.

Было замечено, что в ходе эксперимента в сосуде с МКВ в переменном электрическом поле происходит выделение газа из графита. Измерения показали, что давление газа 68 Па. Подставляя значения температуры и объёма, получаем, что выделилось порядка микромоля газа. Поскольку в сосуде с дистиллированной водой газ не выделялся, по-видимому, происходит освобождение газов, которые были в межслойном пространстве графита при интеркаляции МКВ. Известно, что в природном графите присутствует небольшое количество газов, внедрившихся в межслойное пространство.

Вторую серию экспериментов проводили по такой же схеме, но с использованием графита фирмы Sigma-Aldrich (USA) в виде порошка с размером частиц менее 20 микрон (далее будем называть его СГ-синтетический графит). Анализ спектров КРС показывает, что СГ представляет из себя турбостратный графит. Пик 2D в отличие от этого пика в ПГ не имеет структуру и состоит из одного симметричного пика.

На рисунке 38 приведен спектр комбинационного рассеяния света (КРС) полученного при добавлении в такой СГ МКВ до воздействия электрическим полем.

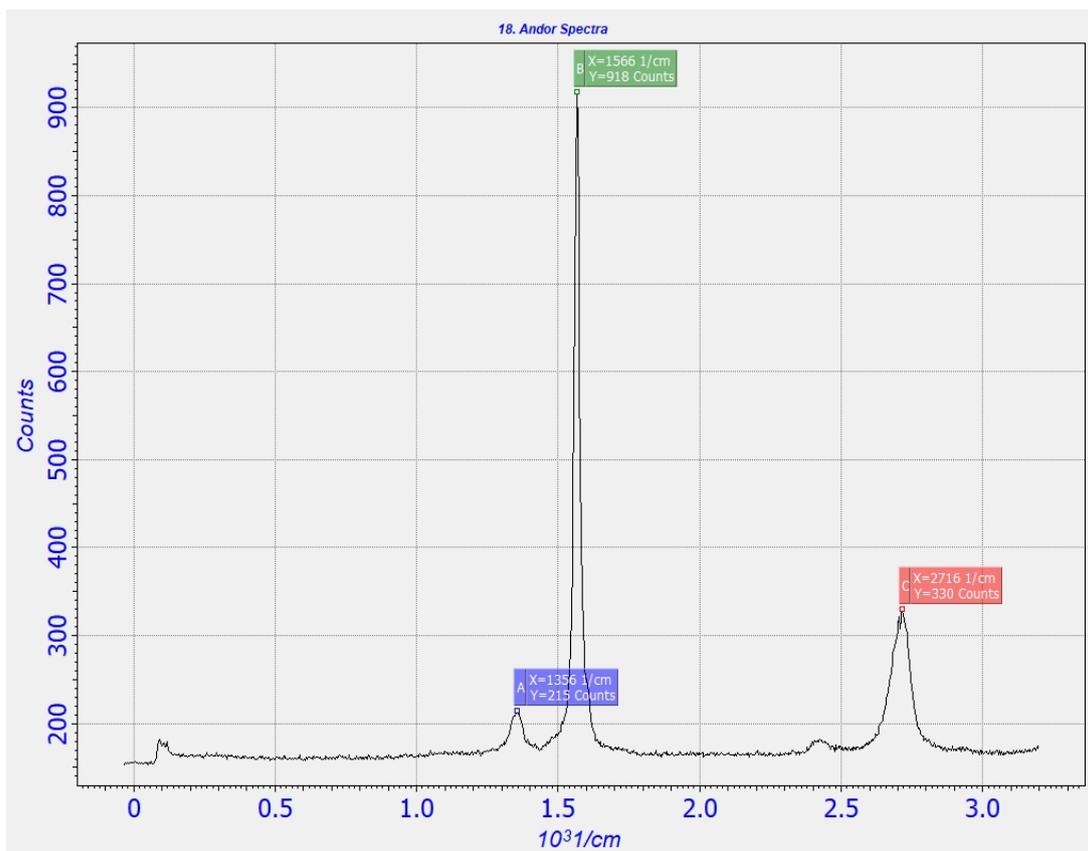


Рисунок 38. Спектр КРС графита СГ в МКВ до электрического поля.

Далее сосуд с графитом и МКВ помещался в электрическое поле. Суспензию, полученную в результате применения электрического поля, подвергали центрифугированию и полученный осадок сливали. Полученный раствор использовали для дальнейшего анализа. На Рисунке 39 приведен спектр КРС, полученный от такой очищенной суспензии. Видно, что пик 2D сместился из области $2\,716\text{ см}^{-1}$ в область $2\,719\text{ см}^{-1}$. В работе [6][14] говорится, что смещение пика от $2\,716\text{ см}^{-1}$ в область $2\,718\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об образовании графеновых наноструктур. Вместе с тем, авторы отмечают, что «достаточно сложно получить реальные (неискаженные) романовские спектры для графена, полученного жидкофазной эксфолиацией, поскольку при сушке графеносодержащей водной суспензии происходит агломерация малослойного графена и его содержание в пробе уменьшается. Учитывая это, эффективность данного способа получения графеновых наноструктур лучше оценивать по влиянию

на улучшение эксплуатационных характеристик конкретных материалов при их модифицировании». В связи с этим, следующим этапом исследования графена, полученного по нашему способу было влияние на эксплуатационные характеристики бетона при его добавлении в раствор для изготовления бетона.

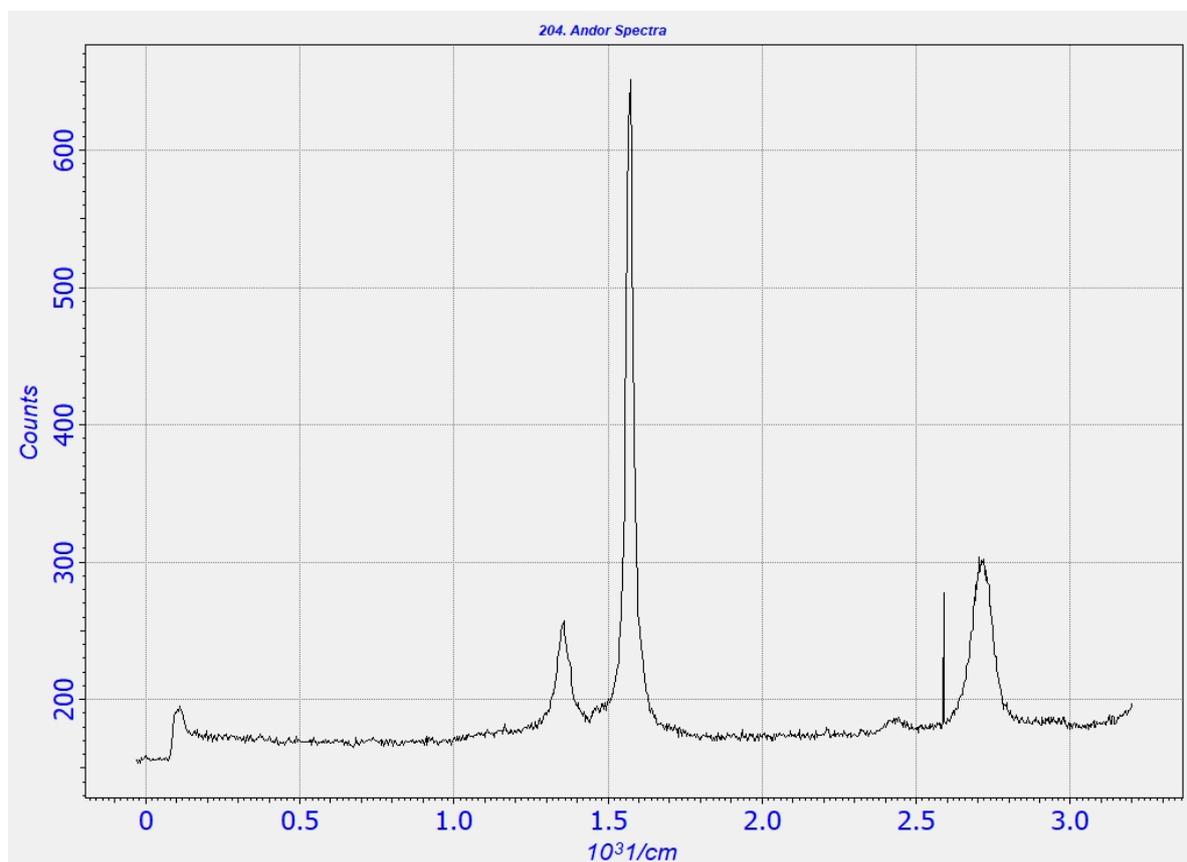


Рисунок 39. Спектр КРС очищенной суспензии СГ в МКВ.

Ниже (Рисунках 40 и 41) приведены спектры приведенные на Рисунках 35 и 36 после их нормирования.

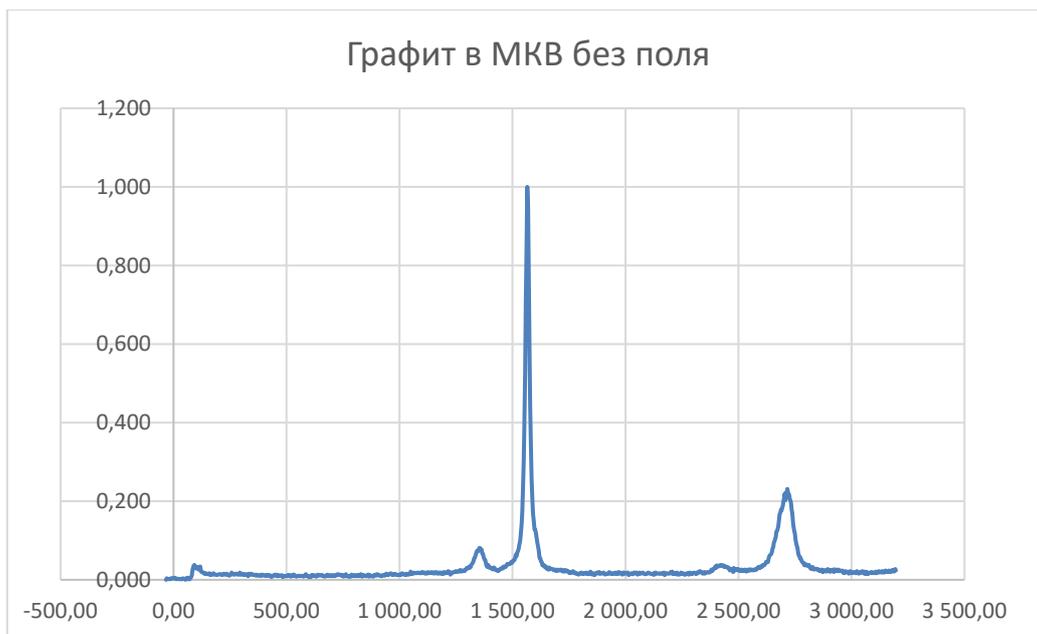


Рисунок 40. Нормированный спектр КРС графита СГ в МКВ до электрического поля.



Рисунок 41. Нормированный спектр очищенной водной суспензии после электрического поля.

Высокие значения отношения пиков I_D/I_G соответствуют большому количеству графеновых частиц малого размера [29]. В работе [10] только с применением ПАВ при ультразвуковой эксфолиации графита удалось

получить отношение пиков $I_D/I_G = 0,1$, что, как отмечают авторы, считается хорошим показателем большого количества частиц графена малых размеров. Применение нами МКВ в сочетании с электрическим полем дает отношение пиков $I_D/I_G=0,3$ (Рисунок 41). Полученные в работе [27] значения $I_{2D}/I_G=0,4$ со ссылкой на мнение других ученых авторы также считают показателем наличия большого количества малослойных графеновых частиц, полученных в виде суспензий. При применении нашей методики, гораздо более технологичной и дешевой, без применения ПАВ получают отношения $I_{2D}/I_G=0,3$ (Таблица 9). Более высокие значения I_{2D}/I_G получаются только на графене, полученном микромеханическим путем, или выращенных в газовой фазе [27].

Образец	Δ -полуширина пика 2D, см^{-1}	L- размеры кристаллитов, нм
СГ	81	76
СГ в МКВ после ЦФ	82	84
СГ в МКФ после ЭП	86	85

Таблица 8. Параметры спектров КРС различных образцов на основе СГ и вычисленные размеры графеновых кристаллитов

Образец	Δ -полуширина пика 2D, см^{-1}	L- размеры кристаллитов, нм	Положение пика 2D, см^{-1}	Отношение пиков I_{2D} / I_G
ПГ	62	196	2741	0,33
ПГ в МКВ после ЦФ	73	244	2744	0,31
СГ	81	76	2730	0.31
СГ в МКФ после ЦФ	82	84	2725	0.29
СГ в МКВ после ЭП	86	85	2725	0.32

Таблица 9. Параметры спектров КРС различных образцов и вычисленные размеры кристаллитов

В Таблице 8 приведены усреднённые значения параметров спектров для исходного СГ, а также СГ интеркалированного МКВ в электрическом и центробежном поле.

По результатам исследований спектров КРС для интеркалированного МКВ в центробежном поле СГ и ПГ получены следующие усреднённые по результатам 6 измерений по каждому образцу параметры (Таблица 9).

4.4. Использование полученного порошка графена в качестве композита

Как отмечалось выше «достаточно сложно получить реальные (неискаженные) романовские спектры для графена, полученного жидкофазной эксфолиацией, поскольку при сушке графеносодержащей водной суспензии происходит агломерация малослойного графена и его содержание в пробе уменьшается. Учитывая это, эффективность данного способа получения графеновых наноструктур лучше оценивать по влиянию на улучшение эксплуатационных характеристик конкретных материалов при их модифицировании». В связи с этим полученный порошок графена, полученного из ПГ в МКВ в электрическом поле использовался в качестве добавки в затворную воду, использованную для приготовления бетона. Повышение эксплуатационных характеристик бетонов – и в первую очередь прочности на сжатие и изгиб – является весьма актуальной задачей. Модификаторы для бетона – это продукты химической промышленности органического и неорганического происхождения. Их включают в состав смесей, чтобы повлиять на их физико-химические свойства, а также для придания бетону высоких эксплуатационных характеристик. Всего добавок для бетона насчитывается около тысячи разновидностей, и все они имеют различное назначение и сочетание свойств. Модификаторы для бетона, согласно ГОСТ 24211-2003, можно разделить на три основные группы: 1) добавки, которые регулируют основные характеристики смесей, уже готовых к применению; 2) модификаторы, которые изменяют основные свойства бетона; 3) лигатуры, которые придают бетонам специальные свойства.

Однослойный и многослойный графен имеют большую удельную площадь поверхности и высокий модуль Юнга, порядка 2 ТПа. Графен

взаимодействует с различными элементами, образующими C-S-H-группы, которые изменяют морфологию кристаллов при гидратации.

Обнаружено более 40 вариаций кристаллов силиката, встречающихся в составе цемента. Именно они образуют гидрат силиката кальция (C-S-H), который является одним из основных элементов, улучшающих механические свойства бетона.

Из-за высокой поверхностной энергии графена частицы C-S-H, связанные с графеном, выступают в качестве центров зародышеобразования, способствуя росту гелей C-S-H вдоль графеновых хлопьев. Этот процесс приводит к увеличению прочности цемента. [6].

Другой фактор, определяющий прочность на сжатие бетона, – это степень пористости. Внутри цементной смеси образуются пустоты из-за негидратированных кристаллов или выщелачивание $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ имеют тенденцию образовываться на наноразмерном уровне и, благодаря их высокой растворимости, выщелачиваются, когда бетон подвергается воздействию пресной воды. Этот процесс увеличивает пористость бетона и, следовательно, снижает его прочность. Исследования показали, что микроструктура цементного раствора, модифицированного графеном, более тонкая и плотная, что приводит к повышению прочности и долговечности.

Водную суспензию малослойного графена использовали в качестве воды затворения при приготовлении цементных растворов для изготовления образцов. Суспензию разбавляли чистой водой таким образом, чтобы концентрация малослойного графена составляла 0,05 мас. % по отношению к цементу. При изготовлении контрольных образцов использовали те же соотношения цемента, песка и чистой воды.

Для определения прочностных характеристик цемента изготавливали образцы-балочки размером 40×40×160 мм.

Образец	Прочность на сжатие, МПа	Статистические показатели	Прочность на изгиб, МПа	Статистические показатели
Контрольный образец (без добавки)	36.6 34.1 37.6 37.9	Квадратичное отклонение, $\sigma_s=1.72$ Среднее значение, $ x_i = 36.52$ МПа Коэффициент вариации, $P = 4.7\%$	4.9 4.7 4.6	Квадратичное отклонение, $\sigma_s=0.15$ Среднее значение, $ x_i = 4.7$ МПа Коэффициент вариации, $P = 3.2\%$
Образец с добавкой	40.9 46.6 41.6 37.4 33.5 32.9	Квадратичное отклонение, $\sigma_s=5.28$ Среднее значение, $ x_i = 38.82$ МПа Коэффициент вариации, $P = 13.6\%$	5.9 5.7 5.5	Квадратичное отклонение, $\sigma_s=0.20$ Среднее значение, $ x_i = 5.7$ МПа Коэффициент вариации, $P = 3.5\%$

Таблица 10. Показатели прочности бетона с добавкой графена.

Работы были проделаны в лаборатории «Испытательная лаборатория Научно-Производственный центр «ENU-Lab». В Таблице 10 приведены результаты испытаний на прочность образцов с добавкой порошка графена и контрольных образцов. (Протокол от 25 августа 2021 года). Незначительная тенденция увеличения прочности на сжатие образцов с добавками: прочность на сжатие образцов с добавками в среднем на 6 % превышает прочность на сжатие образцов без добавок. Однако наблюдается меньшая стабильность результатов прочности образцов с добавками по отношению к образцам без добавок: у образцов с добавками коэффициент вариации 13,6% при квадратичном отклонении 5.28, тогда как у образцов без добавки коэффициент вариации 4,7% при квадратичном отклонении 1.72. Увеличение вариации говорит о том, что некоторая тенденция к упрочнению на сжатие наблюдается.

Увеличение прочности на изгиб образцов с добавками в среднем составляет 20% по отношению к образцам без добавок. Частные значения

показателей прочностей на изгиб имеют тесную связь и высокую сходимость, коэффициент вариации не превышает 3,5%. Увеличение на изгиб на 20% является существенным для такой прочностной характеристики.

В работе [30] отмечается, что по мере увеличения прочности на сжатие контрольного образца (не модифицированного малослойным графеном) эффективность модифицирования снижается. В их работе прочность на сжатие контрольного образца варьировалась от 5 МПа до 30 МПа, зависимость относительной прочности на сжатие и изгиб от прочности контрольных образцов приведены на Рисунках 39 и 40. В наших экспериментах нами изменялось соотношения цемент/песок таким образом, чтобы получить прочность на сжатие у контрольных образцов от 30 МПа до 40 МПа. Эти значения соответствуют максимальным параметрам использованных авторами [30] и при которых наблюдается минимальный эффект от модификации цемента графеном. Тем не менее, наличие заметного эффекта увеличения прочности на изгиб в наших экспериментах, в совокупности с данными электронной микроскопии свидетельствуют, что

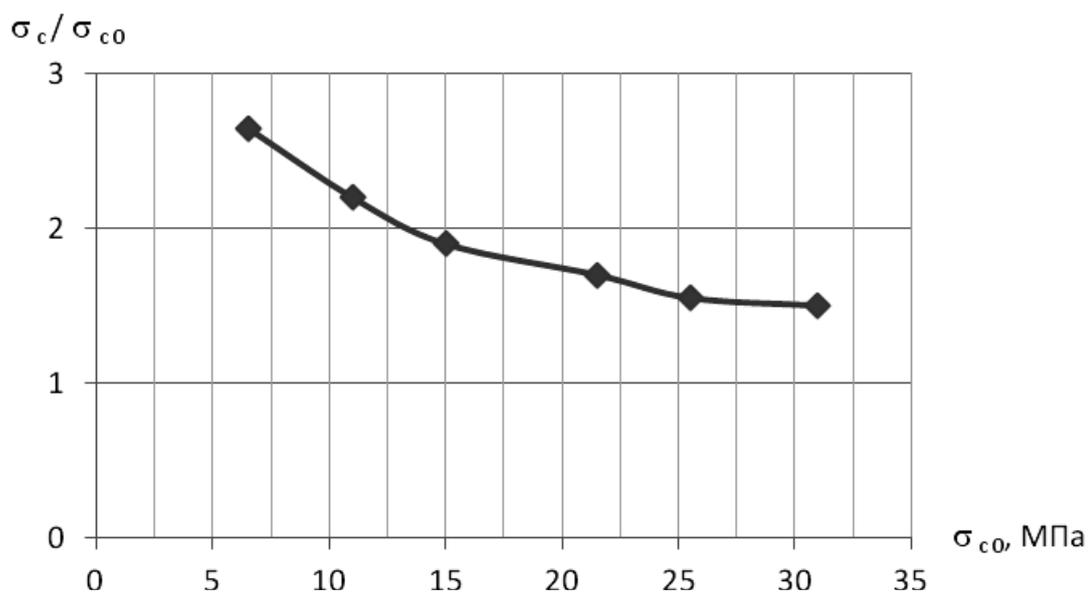


Рисунок 42. Зависимость относительной прочности на сжатие при разных значениях прочности контрольных образцов [30]

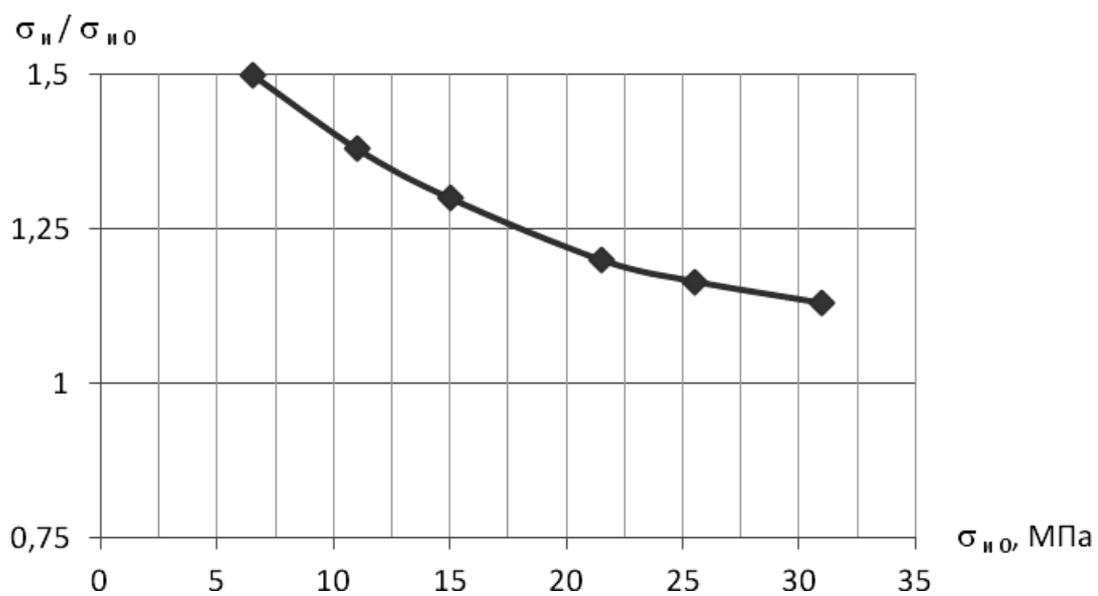


Рисунок 43. Зависимость относительной прочности на изгиб при разных значениях прочности на сжатие контрольных образцов [30]

4.5. О механизмах интеркаляции МКВ в графит

Можно оценить, стехиометрию расположения молекул воды и атомов углерода при интеркаляции МКВ в графит. Расстояние между атомами кислорода в «микрокластере» в виде правильного шестиугольника из шести молекул равно $2,8 \text{ \AA}$ [15] (Рисунок 44), а сторона шестиугольника, охватывающего «микрокластер» равна $4,4 \text{ \AA}$, рассчитав площадь такого правильного шестиугольника описывающего «микрокластер» получим $50,16 \text{ \AA}^2$. Расстояние между соседними атомами углерода в графите равно $1,42 \text{ \AA}$. На Рисунке 45 нанесены атомы углерода (оранжевые кружочки) на «микрокластер» нанесённый на Рисунок 44

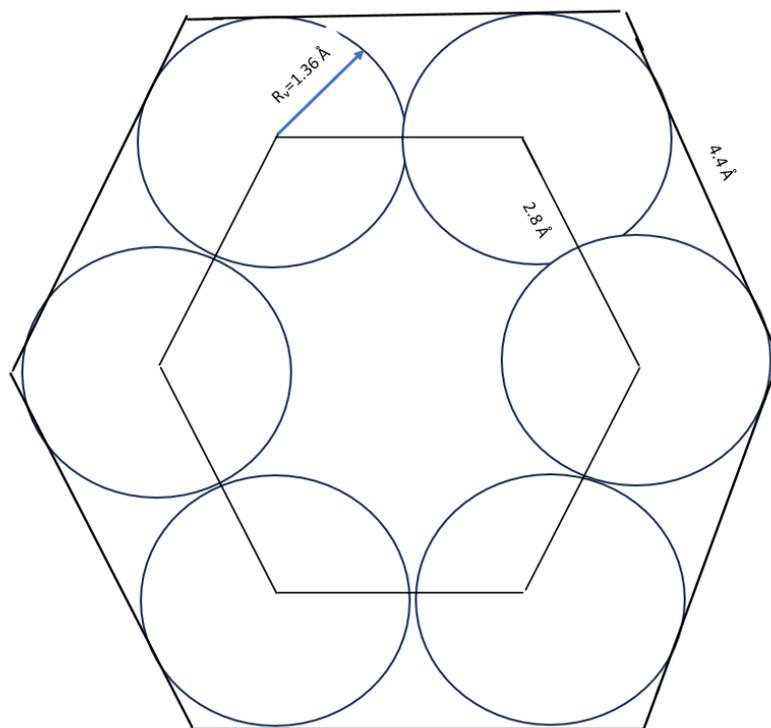


Рисунок 44. Микрокластер воды. Внешний шестиугольник охватывает ван-дер-ваальсовы радиусы шести атомов кислорода. Радиус молекулы воды примерно равен ван-дер-ваальсовому радиусу атома кислорода $R_v=1,36 \text{ \AA}$.

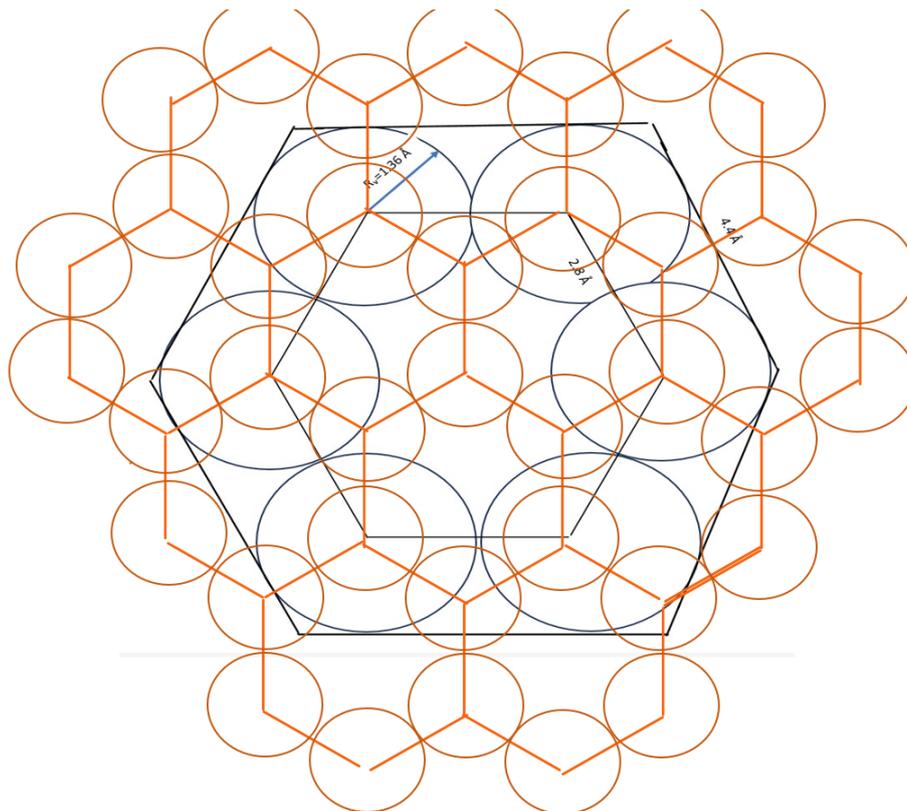


Рисунок 45. Расположение «микростера» воды из шести молекул воды (черные кружочки)- молекулы воды) на графитовой поверхности. Оранжевые кружочки- атомы углерода.

Из Рисунка 45 видно, что на один «микростера» приходится 36 атомов углерода, если обозначим «микростера» воды W , то стехиометрия I – ступени будет WC_{36} , стехиометрия II- ступени WC_{72} , стехиометрия III- ступени WC_{108} .

Как было показано ранее на Рисунке 10б при адсорбции молекулы воды образуется область повышенной концентрации электронного заряда в области А этой фигуры с плотностью $2,5 \times 10^{-4} \text{ e}/(\text{Å})^3$ выше гексагонального кольца, образованного атомами углерода графенового слоя. В этом, случае имеет место чистый перенос электронного заряда с π - орбиталей атомов углерода на атом водорода молекулы воды непосредственно над гексагональным кольцом графенового слоя. Из рисунка 10б видно, что молекула воды получает заряд $q_1 = -0,0018e$, а заряд графенового слоя под молекулой воды положительный и равен $q_g = +0,0017e$.

В разделе 2 мы уже упоминали, что процесс интеркаляции этапный. Сначала происходит адсорбция интеркалированных частиц на внешней плоскости графита, что сопровождается переносом заряда от плоскости углерода к адсорбированной частице. В результате вблизи интеркалированных частиц на слое графита образуется локальный избыточный заряд [7]. При адсорбции «микрочластера» на поверхность графита образуется локальный положительный заряд на ближайшем углеродном слое, величина этого избыточного заряда около $Q_{\Gamma}^B = q_g * b = 0,01e$. Далее этот локальный избыточный заряд «переносится» на соседнюю плоскость. Локальная избыточная плотность заряда ρ на графитовых слоях зависит от расстояния z от слоя, адсорбировавшего «микрочластер» $\rho \sim (1+z/c_0)^{-4}$ [12].

Таким образом, на соседних слоях графита появляются локальные положительные заряды одного знака, что приводит к их отталкиванию за счет кулоновского отталкивания [11] [12].

Первыми открываются для интеркаляции слои, прилегающие к внешней поверхности; их заполнение приводит к раскрытию соседних слоев и заполнению их следующим «микрочластером».

Становится понятным процесс образования графеновых структур в наших опытах. Поскольку процесс адсорбции «микрочластеров» согласно квантовохимическим расчётам [15] происходит, то начинается стадийный процесс дальнейшей интеркаляции МКВ в графит начиная с торцевых краёв кристаллов графита. Но для дальнейшего проникновения вглубь графита, необходимо приложить внешнее воздействие в виде электрического, или центробежного полей.

Поскольку, при внедрении «микрочластера» над каждой молекулой воды находится такое же гексагональное кольцо, но в этом случае, к этому кольцу обращен атом кислорода, то молекула воды приобретает положительный заряд за счёт взаимодействия с верхним слоем $q_2 = +0.0004e$

(Рисунок 10а). В результате, молекула воды приобретает заряд $q=q_1+q_2= -0,0022e$. Тогда «микрочластер» из 6 молекул приобретает заряд $Q= 6*q= -0,013e$. Эта оценка приблизительная, более точное распределение зарядов при внедрении молекулы воды в межслойное пространство графита требует квантовохимического расчёта молекулы воды именно такой модели молекулы воды, а лучше «микрочластера» расположенного внутри двух графеновых слоёв.

Выше мы оценили стехиометрию I- ступени интеркаляции МКВ WC_{37} , тогда для того, чтобы он смог проникнуть дальше внутрь межслойного пространства, он должен разорвать связи следующих 36 атомов углерода с соседним слоем. Энергия ван-дер-ваальсовой связи между слоями 0,17 эВ в расчёте на один атом углерода, значит к «микрочластеру» надо приложить энергию $W=36*0,17 \text{ эВ}=6,12 \text{ эВ}$. Зная величину заряда «микрочластера» $Q=0,013e$, можно оценить напряжение поля, которое надо приложить, чтобы «микрочластер» смог двигаться вдоль слоя графита: $U=W/Q=463 \text{ В}$. Как мы отмечали выше эффект влияния электрического поля на процесс интеркаляции МКВ в графит становится заметным при напряжении 500 В, что неплохо согласуется с оценкой величины U .

Как уже отмечалось выше, при интеркаляции МКВ в графит в электрическом поле мы наблюдали выделение газа в количестве порядка микромоля. Отсутствие большого количества газов при интеркаляции МКВ в графит, говорит о том, что этот процесс не может быть описан формулой типа (6), поскольку в этом случае выделялся бы газ порядка моля. По-видимому, в ходе интеркаляции МКВ не происходит разрушения «микрочластеров» и не образуются какие-то новые соединения, или вещества, как например молекулы типа H_2 в случае с интеркаляцией графита калием.

В осадке, видимом на Фотографии 12, по-видимому, остались посторонние примеси. Согласно ГОСТу (ГЛ-1: ГОСТ 5279-74) содержание золы, в использованном графите около 10%, зола состоит из разных составляющих (FeO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, P₂O₅, CuO, CaO и др.). Полученный осадок в сосуде примерно соответствует такому количественному содержанию посторонних веществ.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В результате проведённых исследований можно сделать следующие выводы:

- электронная микроскопия достаточно убедительно свидетельствует о интеркаляции МКВ в графит с образованием графеновых структур;

- по данным спектров КРС можно сделать выводы, что в процессе интеркаляции графеновые структуры исходных графитов не разрушаются, о чём свидетельствуют значения L , которые после интеркаляции возрастают на 24% у ПГ и на 12% у СГ (Таблица 9), в отличие от других методов, например при интеркаляции в графит трифторида хлора и восстановленных из оксида графена, когда значения L [9] уменьшаются до 10 нм и 6,9 нм, соответственно. Дефектность полученных графеновых наноструктур авторы связывают с особенностью получения графена – при удалении четырех атомов фтора, углеродная матрица теряет один атом углерода в случае с трифторида хлора и при удалении четырех атомов кислорода теряется от двух до четырех атомов углерода в случае с восстановления из оксида графена;

- уменьшение уровня МКВ при интеркаляции в графит, как в центробежном поле, так и в электрическом поле, а также набухание частиц графита с МКВ в электрическом поле свидетельствует о значительном масштабе этого процесса;

- оценка величины заряда передаваемого от слоя графита «микрокластеру», сделанная на основе квантовохимических расчётов [14] даёт возможность дать количественную оценку величины электрического поля, необходимого для увеличения интенсивности интеркаляции ~ 200 В, что неплохо согласуется с полученной экспериментальным значением 300 В.

- полученной увеличение прочности бетона на изгиб на 20% при модификации цемента суспензией с полученным графеновым порошком, также свидетельствует о хорошем качестве получаемого продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены экспериментальные результаты, свидетельствующие об интеркаляции графита микрокластерной водой в центробежном и электрическом полях с образованием графеновых наноструктур. Проведен анализ особенностей адсорбции графитом молекул воды и кластеров из молекул воды. На основе анализа и обзора литературы по квантовохимическим расчётам сделан вывод, что процесс интеркаляции графита микрокластерами воды происходит поэтапно. На первой стадии происходит адсорбция микрокластера на поверхность графита с появлением под ним локального положительного заряда. Далее происходит передача этого локального заряда следующему слою, с образованием щели в межслойном пространстве за счёт кулоновского отталкивания. Заключительная стадия- интеркаляция следующего микрокластера в образовавшуюся щель. В отличие от других методов предлагаемый метод не требует применения вредных химических реагентов. С учетом перспектив роста, которые мы привели- оценка прогнозного рынка Казахского порошкового графена в 2025 году может составить около \$4 миллиардов. Таким образом, работы по созданию нового, недорогого экологически чистого метода производства порошка графена хорошего качества имеют большие перспективы. Результаты исследований могут быть востребованы той части бизнеса Казахстана, которые стремятся производить инновационные продукты.

Наши исследования показали, что данная методика не увеличивает дефектность углеродных слоев исходного графита, в отличие от других методов жидкофазной эксфолиации графита, или получения графена методом восстановления из оксида графена. Описанные результаты позволяют предложить новый метод получения графена без применения химикатов, поверхностно активных веществ. Такой метод свободен от

необходимости очищения полученного графена от следов этих химикатов и ПАВ, что часто является сложной задачей. Всё это позволило считать, что данный метод получения графена путём интеркаляции микрокластерной воды в графит имеет большие перспективы при производстве порошка графена, этот метод был запатентован нами и проводятся работы по его реализации [31] [32].

ЛИТЕРАТУРА

1. Рынок графена-рост, тенденции, влияние COVID-19 и прогнозы (2023-2028 гг), Mordor Intelligence., 2021.
2. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В., «Химическое модифицирование графена». Журнал общей химии, т. 90, № 10, pp. 1601-1626, 2020.
3. Губин С.П., Ткачёв С.В., «Графен и материалы на его основе,» Радиолекtronика. Наносистемы. Информационные технологии., т. 2, № 1-2, pp. 99-137, 2010.
4. Ferrari A.C. et al., Nanoscale, p. 4598, 2015.
5. Менг Ю., Нанокomпозиты на основе полимера графита, Полимерные нанокomпозиты. ред., Ж. Ж. Ю. Ю-Винг Май, Ред., Москва: Техносфера, 2011, pp. 610-645.
6. Першин В.Ф., Аль-Шиблави К.А., Баранов А.А., Пасько Т.В., «Получение малослойного графена способом жидкофазной сдвиговой эксфолиации». Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки., т. 25, № №1, pp. 143-154, 2019.
7. Dovgal A.N., Kostikov A.A., Kuznetsov A.A., Chernomaz V.N., «Layered compounds of graphite». European Journal of Advanced Technogies., т. 60, pp. 32-39, 2012.
8. Дядин Ю.А., «Графит и его соединения включения». Соровский образовательный журнал, т. 6, № №10, pp. 43-49, 2000.
9. Шульга Ю. М., Лобач А. С., Баскаков С. А., Спицына Н. Г., Мартыненко В. М., Рыжков А. В., Соколов В. Б., Маслаков К. И., Дементьев А. П., Елецкий А. В., Казаков В. А., Сигалаев С. К., Ризаханов Р. Н., Шульга Н. Ю., «Сравнительное исследование графеновых материалов, образующихся при термической эксфолиации графита и графита интеркалированного трифторидом хлора». Химия высоких энергий., т. 47, № №6, pp. 481-489, 2013.

10. Савинский Н. Г., Васильев С. В., Наумов В. В., Соловьев М. Е., Швыркова Н. С., «Микроволновая обработка интеркалированного графита». Вестник ЯрГУ. Серия Естественные и технические науки., № №4, pp. 80-86, 2013.
11. Zabel H., Chow P.C., «Intercalated graphite». Comments Condensed Matter.Phys., т. V.12, № №5, pp. 225-251, 1986.
12. Zabel H., Solin S.A., «Graphite Interaction Compounds I. Structurt and Dynamics». Berlin: Springer-Verlag Berlin. Spriner Science&Business Media, 2013.
13. Жмуриков Е.И., Бубненко И.А., Покровский А.С., Харьков Д.В., Дрёмов В.В., Самарин С.И., «Графит в науке и ядерной технике». Новосибирск. 2013, р. 197.
14. Rangel Cortesa E., Magana Solisa L. F., and Arellanob J. S., «Interaction of water molecule with a graphene layer». Revista Mexicana de Fisica, т. 2, № S59(1), pp. 118-125, 2013.
15. Lin C.S., Zhang R.Q., Lee S.T., Elstner M., Frauenheim Th. and Wan, L. J. «Simulation of Water Cluster Assembly on Graphite Surfase». Chem. J. Phys., № B 109, pp. 14183-14188, 2005.
16. Игнатов И., Мосин О.В., Великов Б., «Интернет журнал "Науковедение"». Институт управления, права и инновационных технологий.
17. Cui J., Liu H., Jordan K.D., «Theoretical Characterization of the (H₂O)₂₁ Cluster: Application of an n-body Decomposition Procedure». Chem. J. Phys., т. 110, pp. 18872-18878, 2006.
18. Tokmachev A. M., Tchougréeff A. L., and Dronskowski R., «Hydrogen-Bond Networks in Water Cluster (H₂O)₂₀: An Exhaustive Quantum-Chemical Analysis». European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, т. 11, № №2, pp. 384-388, 2010.

19. Jingong Pan, Lee H. Lorenzen, Francisco Carrillo, Huawei Wu, MengChu Zhou, Zhi Y. Wang., «Cluster Water and Bio-signal Networks». 0-7803-8566-7/04/\$20.00, 2004.
20. Lorenzen L. H., «Microclustered water». USA Патент 6,033,678, 2000.
21. Lorenzen L., «Process for preparing microclustered water». USA Патент 5,711,950, 1998.
22. Moro et al. R., Physical Review Letters, т. 97, р. 123401, 2006.
23. Гончарук В.В., Смирнов А.Н., Сыроешкин А.В., Плетнев С.С., Лапшин В.Б., Самсонов-Тодоров А.О., Маляренко В.В. «Способ определения структурного состояния воды». РФ Патент 2005140628/28, 2005.
24. Жангозин К.Н., Жанабергенов Т.К., Каргин Д.Б., «О новом методе получения порошкового графена». Вестник Евразийского Национального Университета им. Гумилёва., т. №3, № 136, pp. 8-16, 2021.
25. Тихомиров С., Кимстач Т., «Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов». Аналитка. Методология, т. 1, № 1, 2011.
26. Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., and Geim A. K., «Raman Spectrum of Graphene Layers», Physical Review Letters, т. 97, р. 187401, 2006.
27. Самойлов В.М., Николаева А.В., Данилов Е.А., Ерпулева Г.А., Трофимова Н.Н., Абрамчук С.С., Понкратов К. В., «Получение водных суспензий графена под воздействием ультразвука в присутствии фторсодержащего ПАВ», Неорганические материалы, т. 51, № №2, pp. 137-145, 2015.
28. Зиятдинов А.М., «Спектроскопия комбинационного рассеяния наноразмерных сотовидных углеродных структур», Вестник ДВО РАН, № 6, pp. 27-40, 2020.

29. Pimenta M. A. Dresselhaus G. Dresselhaus M. S. Cancado L. G. Jorio A. and Saito. R., «Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy», Chem. Phys., т. 9, p. 1276, 2007.

30. Аль-шиблави К.А., Першин В.Ф., Пасько Т.В., «Модифицирование цемента малослойным графеном», Вектор науки ТГУ, т. 6, № 46, pp. 6-11, 2018.

31. Жангозин К.Н., Кешуов С.А., Жанабергенов Т.К. «Способ получения графена». Республика Казахстан Патент 35840, 28 07 2021.

32. Жангозин К.Н., Кешуов С.А., Жанабергенов Т.К., «получение графена». Республика Казахстан Патент 6985, 28 07 2021.

Научное издание

Жангозин К.Н.

**НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ
ПОРОШКОВОГО ГРАФЕНА ИНТЕРКАЛЯЦИЕЙ
ГРАФИТА МИКРОКЛАСТЕРНОЙ ВОДОЙ**

Монография

Подписано в печать 20.02.2023.

Формат 60x84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать цифровая.

Объем 6,25 п.л. Тираж 500 экз. Заказ №179.

Отпечатано из готовых файлов в типографии «DARKHAN».

Республика Казахстан, 000563,

г.Алматы, м-н Жетысу-3, дом 15.

[www. darkhan.kz](http://www.darkhan.kz)

Жангозин Канат Накошевич

Кандидат физико-математических наук, доцент.

Ведущий научный сотрудник ТОО "НПЦ "Агроинженерии"