

Взаимодействие оксида графена с фторсодержащими спиртами

Бажин Д.Н.,*^а Горбунова Т.И.,^а Корякова О.В.,^а
Мурзакаев А.М.,^б Запечалов А.Я.,^а Салоутин В.И.^а

^а Институт Органического синтеза им.И.Я. Постовского УрО РАН, ул. С.Ковалевской / Академическая, 22/20, Екатеринбург; E-mail: bazhin@ios.uran.ru

^б Институт Электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106; E-mail: aidar@ier.uran.ru

Найдено, что взаимодействие графита с перманганатом калия в серной кислоте приводит к оксиду графита. Установлено, что обработка ультразвуком полученного продукта в воде даёт стабильную суспензию оксида графена, который легко взаимодействует с фторсодержащими спиртами.

Введение

Открытие графена и его уникальных физико-химических свойств пробудило интерес исследователей к его окисленной форме – оксиду графена (GO)¹, который представляет собой двумерную углеродную структуру, модифицированную различными кислородсодержащими функциями, основными из которых являются гидроксильные, эпоксидные и карбоксильные. Отмечается², что GO является удобным прекурсором для получения модифицированных графенов на основе химических трансформаций функциональных групп GO, что позволяет получать различные графеновые композиты, сенсоры, катализаторы, а также электронные устройства.

В данной работе осуществлено взаимодействие GO с фторсодержащими спиртами с целью получения гидрофобных углеродных материалов.

Результаты и обсуждение

Получение оксида графена основано на окислении графита с помощью сильных окислителей³⁻⁵, среди которых наиболее известны системы $\text{HNO}_3\text{-KMnO}_4$ ⁶, $\text{KClO}_3\text{-HNO}_3$ ⁷. Описана также методика⁸ поэтапного окисления графита $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, а затем KMnO_4 .

Нами опробована методика окисления графита с помощью KMnO_4 в серной кислоте без добавления других реагентов.

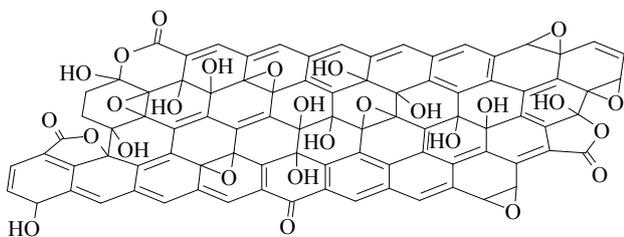


Рис. 1. Одна из предложенных структурных формул GO согласно работе⁵

В результате процесса окисления достигается расширение межслоевого расстояния графита за счёт

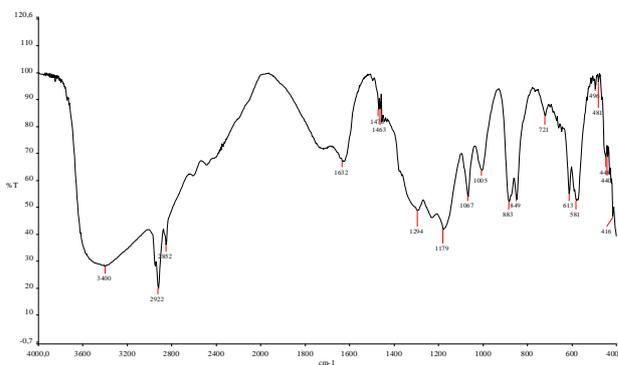


Рис. 2. ИК-спектр GO

образования кислородсодержащих групп, что ведёт к снижению Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между слоями. Дальнейшее расслаивание оксида графита на GO осуществляется в воде под действием ультразвука и приводит к образованию суспензии, которая благодаря присутствию большого количества гидрофильных групп на поверхности слоя GO сохраняет высокую устойчивость в среде полярных растворителей.

Полученный GO был охарактеризован данными ИК- и КР-спектроскопии, элементным и термогравиметрическим анализами, а также с помощью просвечивающей электронной микроскопии (SEM). На рис. 1 представлена структурная формула GO, предложенная на основании спектральных данных⁵.

В ИК-спектре GO (рис. 2) идентифицированы колебания O-H (3400 см^{-1}), C=O ($1720\text{-}1740\text{ см}^{-1}$) и C-O (1179 см^{-1}) групп, а также неокисленных C=C

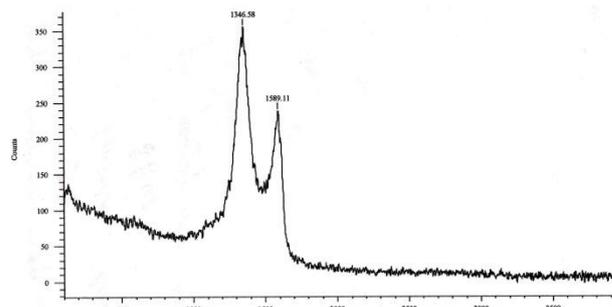


Рис. 3. КР-спектр GO

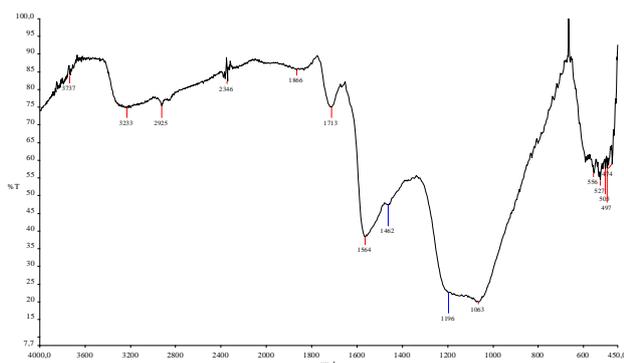


Рис. 4. ИК-спектр GO, модифицированного фторсодержащими спиртами

связей при 1620 см^{-1} .

В рамановском спектре GO (рис. 3) регистрируются два пика при 1589 см^{-1} (D-пик) и 1346 см^{-1} (G-пик), подтверждающие нарушение целостной ароматической системы.

На основании изображений, полученных с помощью электронного микроскопа (SEM), установлено отсутствие трехмерной структуры, свойственной исходному графиту, что доказывает расслоение оксида графита в воде под действием ультразвука на GO.

Для подтверждения коллоидной природы суспензии GO в неё добавляли хлорид натрия, что вызывало быструю агрегацию частиц и осаждение дисперсной фазы. Данное наблюдение подтверждает факт стабильности коллоида за счёт действия сил электростатического отталкивания между частицами, барьер которого снижается при введении электролита. Для полученной дисперсии наблюдался эффект Тиндаля, заключающийся в рассеивании лазерного луча при прохождении через объём коллоида.

Взаимодействие фторсодержащих спиртов с оксидом графена осуществляли под действием KOH

в присутствии межфазного катализатора $\text{Bu}_4\text{N}^+\Gamma^-$. При этом, по-видимому, происходит раскрытие эпоксидных циклов под действием соответствующих алколюлятов калия. В результате реакции получены гидрофобные продукты, не смачиваемые водой и органическими растворителями.

ИК спектр одного из продуктов представлен на рис. 4., в котором наличие интенсивной полосы в области $1063\text{--}1196\text{ см}^{-1}$ подтверждает присутствие фторалкильных групп в структуре GO.

Экспериментальная часть

Оксид графита синтезирован окислением графита с помощью KMnO_4 в серной кислоте. Суспензии GO получены диспергированием оксида графита в дистиллированной воде, в которых далее осуществляли взаимодействие с фторсодержащими теломерными спиртами $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ в присутствии KOH и $\text{Bu}_4\text{N}^+\Gamma^-$ при $50\text{--}60^\circ\text{C}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (проект № 10-3-НП-175, 09-П-23-2001).

Библиографический список

- 1 Ruoff R. // *Nature Nanotechnology*. **2008**. Vol. 3. P. 10.
- 2 Ruoff R. // *Journal of Materials Chemistry*. **2011**. V. 21. P. 3272.
- 3 Compton O.C., Nguyen S.T. // *Small*. **2010**. V. 6. P. 711.
- 4 Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. // *Chemical Society Reviews*. **2010**. V. 39. P. 228.
- 5 Gao W., Alemany L.B., Ci L., Ajayan P.M. // *Nature Chemistry*. **2009**. V. 1. P. 403.
- 6 Hummers W.S., Offeman R.E. // *Journal of American Chemical Society*. **1958**. P. 1339.
- 7 Matsuo Y., Miyabe T., Fukutsuka T., Sugie Y. // *Carbon*. **2007**. V. 45. P. 1005.
- 8 Kovtyukova N.I., Ollivier P.J., Martin B.R., Mallouk T.E., Chizhik S.A., Buzaneva E.V., Gorchinskiy A.D. // *Chemistry of Materials*. **1999**. V. 11. P. 771