

## СИНТЕЗ НАНОГРАФИТА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ТЕРМООКИСЛЕНИЯ

Сатывалдиев А., Сатывалдиева Г.Э., Бакенов Ж.Б.

*Кыргызский государственный университет имени И. Арабаева, Бишкек,  
e-mail satyvaldiev1948@mail.ru*

В работе приведены результаты изучения возможности получения наноразмерного графита методом электроискрового диспергирования. Образование наногрфита при электроискровом диспергировании графита марки ЭУЗ-3 в среде дистиллированной воды и 95%-ного этилового спирта подтверждено методами порошковой рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Дифрактограммы наногрфита, полученного в воде и спирте, идентичны, и на них имеются рефлексы-линии, которые относятся к графиту. Наногрфит имеет одинаковое значение межплоскостного расстояния и параметра решетки. Значение параметра решетки наногрфита указывает на то, что в условиях электроискрового диспергирования графит не изменяет структуру и синтезированный наногрфит характеризуется гексагональной кристаллической решеткой. Результаты расчета размера области когерентного рассеяния и определение среднего диаметра частиц из ПЭМ-фотографий подтверждают образование наногрфита. В воде образуется более высокодисперсный ( $d_{\text{окр}} = 6,5$  нм,  $d_{\text{ср.}} = 6 \pm 1$  нм) наногрфит, чем в спирте ( $d_{\text{окр}} = 9,8$  нм,  $d_{\text{ср.}} = 10 \pm 2$  нм). При анализе дериватограмм установлена зависимость изменения кривых ТГ и ДТА дериватограмм от свойства жидкой среды, где синтезирован наногрфит. Окисление наногрфита, полученного в воде, происходит в три стадии в температурном интервале 200–700 °С. При нагревании этого наногрфита до 1000 °С в атмосфере воздуха уменьшение массы образца, за счет окисления графита, составляет 92,0%. На дериватограмме окисление наногрфита, синтезированного в спирте, характеризуется интенсивным дублетом экзотермического эффекта, охватывающим температурный интервал 400–700 °С, и уменьшение массы образца составляет 95,75%.

**Ключевые слова:** наногрфит, электроискровое диспергирование, вода, спирт, параметры решетки, размеры частиц, термическое окисление

## SYNTHESIS OF NANOGRAFITE BY ELEKTROSPARK DISPERSION AND STUDY OF ITS THERMAL OXIDATION

Satyvaldiev A., Satyvaldieva G.E., Bakenov Zh.B

*Arabaev Kyrgyz State University, Bishkek, e-mail: satyvaldiev1948@mail.ru*

The paper presents the results of studying the possibility of obtaining nanosized graphite by the method of electrospark dispersion. The formation of nanographite during electrospark dispersion of EUZ-3 grade graphite in distilled water and 95% ethanol was confirmed by powder X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The diffraction patterns of nanographites obtained in water and alcohol are identical, and they have line reflexes that belong to graphite. The nanographites have the same interplanar spacing and lattice parameter. The value of the lattice parameter of nanographites indicates that graphite does not change its structure under the conditions of electrospark dispersion, and nanographites are characterized by a hexagonal crystal lattice. The results of calculating the size of the coherent scattering region and determining the average diameter of particles from TEM photographs confirm the formation of nanographite. More highly dispersed ( $d_{\text{CSR}} = 6.5$  nm,  $d_{\text{av.}} = 6 \pm 1$  nm) nanographite is formed in water than in alcohol ( $d_{\text{CSR}} = 9.8$  nm,  $d_{\text{av.}} = 10 \pm 2$  nm). When analyzing the derivatograms, the dependence of the change in the TG and DTA curves of the derivatograms on the properties of the liquid medium where nanographite was synthesized was established. An analysis of the derivatograms of nanographites shows that the course of the TG and DTA curves of the derivatograms depends on the nature of the liquid medium in which the nanographite was obtained. Oxidation of nanographite obtained in water occurs in three stages in the temperature range of 200–700 °C. When this nanographite is heated to 1000 °C in air, the decrease in the mass of the sample, due to the oxidation of carbon in the form of graphite, is 92.0%. On the derivatogram, the oxidation of nanographite synthesized in alcohol is characterized by an intense doublet of exothermic effects covering the temperature range of 400–700 °C and the decrease in the mass of the sample is 95.75%.

**Keywords:** nanographite, electrospark dispersion, water, alcohol, lattice parameters, particle sizes, thermal oxidation

Наногрфит относится к перспективным материалам нанотехнологии, так как он характеризуется особыми физико-химическими свойствами, и поэтому проводятся активные исследования по синтезу и изучению его свойств [1, 2]. Широкое применение в технике и промышленности наноразмерных материалов, в том числе наногрфита, зависит от способа их синтеза. По мнению авторов [3], метод электроискрового диспергирования относится

к перспективным методам синтеза наноматериалов. В условиях электроискрового диспергирования под воздействием энергии искрового разряда на микроучасток диспергируемого материала возникает высокая температура (до 10000 °С), и при этой температуре многие материалы расплавляются и даже закипают. Искровой разряд также сопровождается появлением высокого давления, что способствует распространению расплава в виде мелких капель в окружаю-

щую среду. Капли расплава с температурой несколько тысяч градусов, попадая в жидкую среду с температурой 40–50 °С, подвергаются высокоскоростному охлаждению. В результате создается термодинамическое условие для синтеза нанодисперсных материалов, в том числе графита [4].

Целью данного исследования является синтез графита методом электроискрового диспергирования и изучение его термоокисления.

#### Материалы и методы исследования

Синтез графита осуществлялся методом электроискрового диспергирования (ЭИД) при воздействии искрового разряда на электроды, изготовленные из графита марки ЭУЗ-3. В качестве жидкой среды использованы дистиллированная вода и 95%-ный этиловый спирт. Энергия единичного искрового разряда составляла 0,05 Дж.

Для установления фазового состава и дисперсности синтезированного графита применены методы порошковой рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Дифрактограммы и ПЭМ-фотографии графита снимались соответственно на дифрактометре RINT-2500 HV на отфильтрованном излучении и на просвечивающем электронном микроскопе JEOL-2000FX.

Дифракционные данные графита из картотеки ASTM (карточка № 23-62) использовали для идентификации фаз.

Для оценки размеров частиц графита рассчитан размер области их когерентного рассеяния ( $d_{\text{ОКР}}$ ) на основе уширения рефлексного сигнала графита 002 на дериватограмме с использованием уравнения Шеррера [5]. Средний размер частиц графита определен в результате обработки его ПЭМ-фотографии с использованием программы ImageJ.

Термоокислительные свойства графита изучены методом дериватографии с использованием дериватографа Q-1000/D. Дериватограмма графита снималась в атмосфере воздуха нагреванием образца до 1000 °С со скоростью 10 град/мин относительно прокаленного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Масса образца составила 50 мг при чувствительности весов 50 мг.

#### Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа (дифрактограммы) графита, полученного в воде и спирте. Видно, что фазовые составы графита, полученного в разной жидкой среде, идентичны. На дифрактограммах имеются рефлексы линии, которые относятся к графиту.

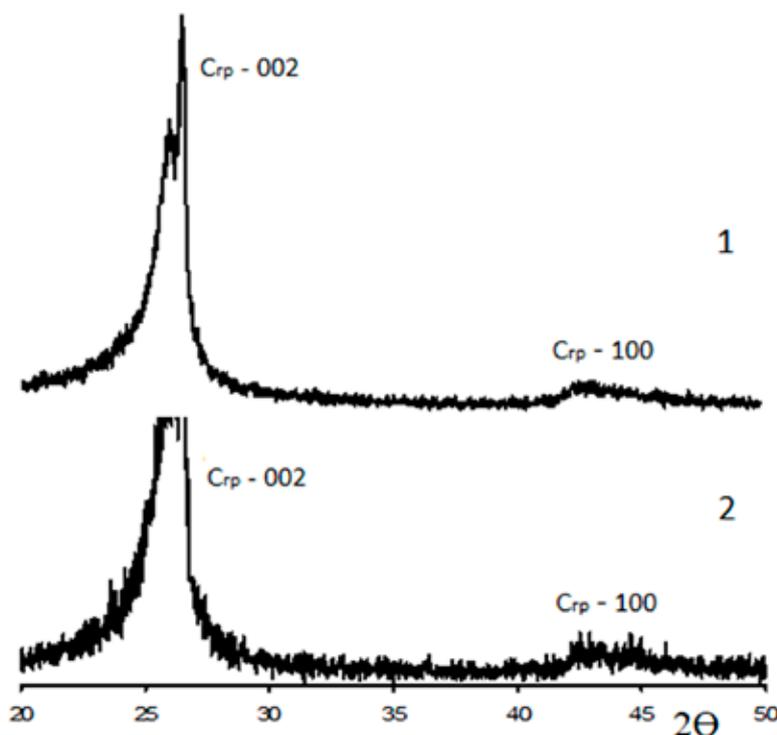


Рис. 1. Фазовый состав графита, полученного методом ЭИД в воде (1) и спирте (2)

Таблица 1

Параметр решетки ( $c$ ), размер ОКР ( $d_{\text{ОКР}}$ ) и средний диаметр ( $d_{\text{ср.}}$ ) нанографита, синтезированного в воде и спирте

№	Жидкая среда	I	$2\theta$	$d, \text{Å}$	hkl	Параметр решетки $c, \text{Å}$	$d_{\text{ОКР}}, \text{нм}$	$d_{\text{ср.}}, \text{нм}$
1	Вода	100	26,52	3,3609	002	6,722	6,5	$6\pm 1$
2	Спирт	100	26,52	3,3609	002	6,722	9,8	$10\pm 2$

Дифракционные данные [углы ( $2\theta$ ), относительные интенсивности (I) линий, индексы плоскостей кристаллической решетки (hkl)], соответствующие рентгеновским линиям основной плоскости графита (002) и рассчитанные на их основе межплоскостные расстояния ( $d$ ), параметры решетки ( $c$ ) нанографита приведены в табл. 1.

Нанографиты, синтезированные и в воде, и в спирте, имеют одинаковые значения межплоскостного расстояния и, соответственно, параметра решетки. Значение параметра решетки нанографита достаточно близко к значению параметра решетки графита ( $c = 6,736 \text{ Å}$ ). Это указывает на то, что в условиях электроискрового диспергирования графит не изменяет структуру и синтезированный нанографит имеет гексагональную кристаллическую решетку.

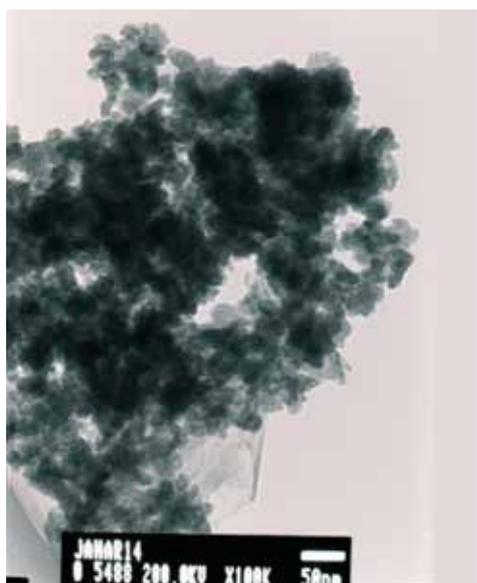
Результаты расчета размера области когерентного рассеяния (ОКР) ( $d_{\text{ОКР}}$ ) показывают, что в воде образуется более высокодисперсный нанографит, чем в спирте.

ПЭМ-фотографии нанографита и распределение его частиц по размерам представлены на рис. 2, 3.

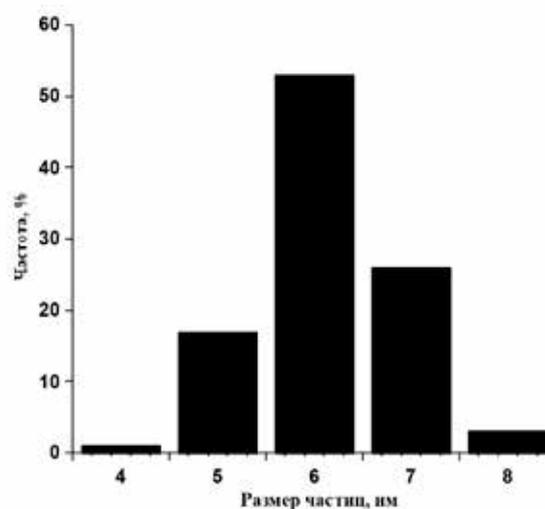
Распределение частиц нанографита по размерам показывает, что его дисперсность зависит от состава жидкой среды, где было проведено электроискровое диспергирование графита. В воде до 96% частиц синтезированного порошка графита находятся в размерном интервале 5–7 нм и средний диаметр частиц составляет  $6\pm 1$  нм. Синтезированный в этиловом спирте нанографит характеризуется более низкой дисперсностью и относительно широким распределением по размерам его частиц. Поэтому до 92% его частиц находятся в размерном интервале 8–12 нм, средний диаметр частиц составляет  $10\pm 2$  нм.

Таким образом, определение среднего диаметра частиц нанографита, полученного в воде и спирте, методом просвечивающей электронной микроскопии и размер ОКР кристаллитов позволяют делать вывод о возможности синтеза нанографита методом ЭИД.

На рис. 4 приведены результаты дифференциально-термического анализа (дерииваграммы) нанографита.



1



2

Рис. 2. ПЭМ-фотография (1) и распределение частиц по размерам (2) нанографита, полученного в воде

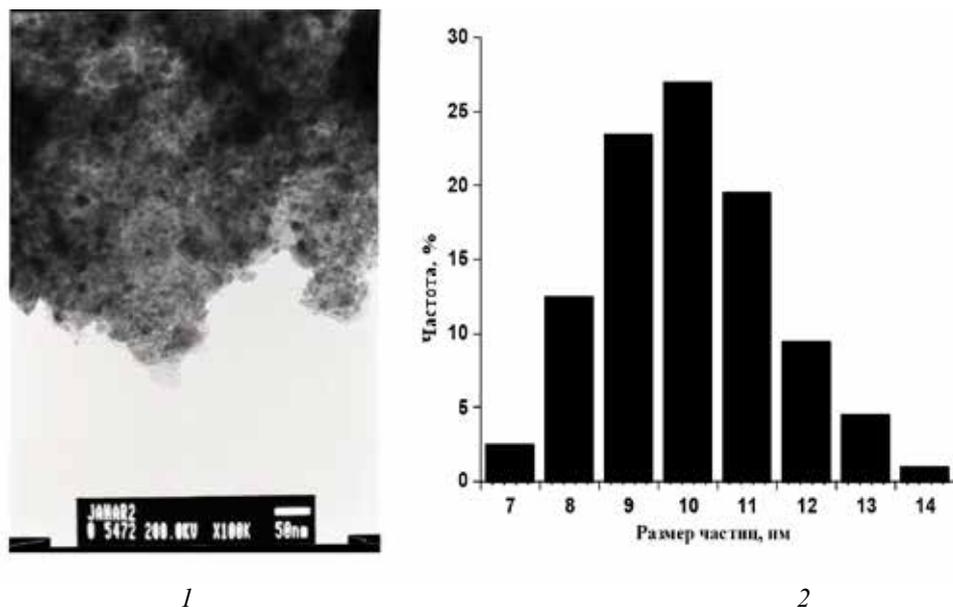


Рис. 3. ПЭМ-фотография (1) и распределение частиц по размерам (2) наногرافита, полученного в спирте

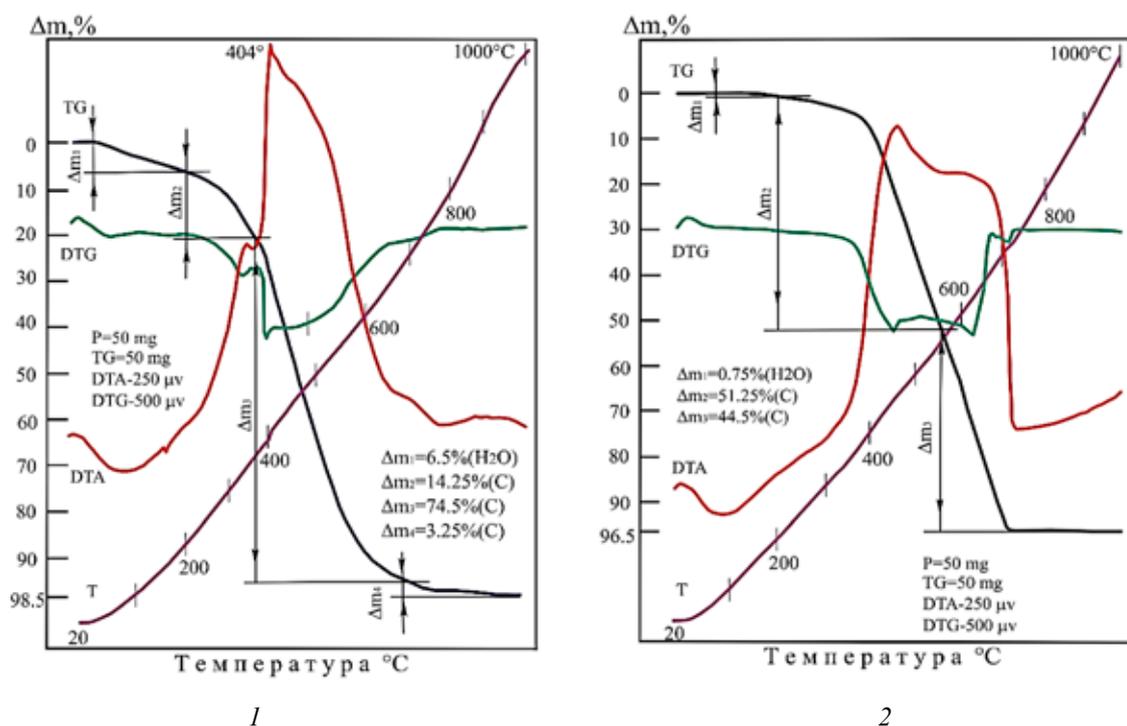


Рис. 4. Дериватограммы наногرافита, полученного в воде (1) и спирте (2)

Из дериватограмм видно, что термическое окисление наногرافита с кислородом воздуха характеризуется интенсивными широкими экзотермическими эффектами, так как этот процесс связан с выделением тепла (рис. 4).

Закономерности изменения кривых TG и DTA дериватограммы наногرافита, син-

тезированного в воде, отличаются от хода соответствующих кривых дериватограммы наногرافита, полученного в спирте. На дериватограмме наногرافита, полученного в воде, имеется эндотермический эффект при 90 °С, который характеризует десорбцию воды, адсорбированной частицами наногرافита (табл. 2).

Таблица 2

Процессы, протекающие при термическом окислении наногрфита кислородом воздуха

№	Жидкая среда	Термоэффекты			Процессы	$\Delta m$ образца, %	Продукты термоллиза
		Тип	Интенсив.	t макс., °С			
1	Вода	Эндо	Сред.	90	Десорбция H <sub>2</sub> O	-6,50	Пары H <sub>2</sub> O
		Экзо	Сильн.	370	Окисление наногрфита	-14,25	CO <sub>2</sub>
		Экзо	Сильн.	404	Окисление наногрфита	-74,50	CO <sub>2</sub>
		Экзо	Слаб.	680	Окисление наногрфита	-3,25	CO <sub>2</sub>
2	Спирт	Эндо	Слаб.	90	Десорбция спирта	-0,75	Пары спирта
		Экзо	Сильн.	460 600	Окисление наногрфита	-51,25 -44,50	CO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>

При нагревании наногрфита, полученного в воде, в атмосфере воздуха до 1000 °С его окисление происходит в три стадии (рис. 4–1). Первая стадия протекает в интервале температур 200–380 °С и характеризуется интенсивным экзоэффектом при 340 °С. На этой стадии масса образца уменьшается на 14,25%. Вторая стадия окисления наногрфита, полученного в воде, сопровождается сильным экзотермическим эффектом при 404 °С и резким уменьшением массы образца на 74,5%. Слабый экзотермический эффект при 680 °С соответствует третьей стадии окисления наногрфита, и при этом масса образца уменьшается еще на 3,25% (табл. 2). Окисление наногрфита, полученного в воде, в три стадии, возможно, связана с протеканием процессов агрегации наночастиц графита при нагревании и, соответственно, происходит их окисление в зависимости от размера при различных температурах. При нагревании наногрфита, синтезированного в воде, до 1000 °С в атмосфере воздуха общее уменьшение массы образца составляет 98,5%, из них 6,5% соответствует десорбции влаги и 92,0% – окислению углерода в виде графита. Зольность наногрфита, синтезированного в воде, составляет 1,5%.

На дериватограмме наногрфита, синтезированного в спирте, имеются слабый эндотермический и интенсивный дублет экзотермических эффектов (рис. 4–2, табл. 2). Эндотермический эффект при 90 °С соответствует десорбции молекул спирта, и при этом уменьшение массы образца составляет 0,75%. Сильные экзотермические эффекты термического окисления наногрфита, полученного в спирте, охватывают области температур от 400 до 700 °С и при этом масса образца уменьшается на 95,75%.

При нагревании наногрфита, синтезированного в спирте, до 1000 °С в атмосфере воздуха масса образца уменьшается на 96,5% и зольность данного наногр-

фита составляет 3,5%. Согласно ГОСТ 10274-79 у графита марки ЭУЗ-3 зольность должна быть не более 7%. При электроискровом диспергировании этого графита в воде и спирте часть примесных компонентов переходят в жидкую среду, в результате зольность наногрфита снижается в 4,5 и 2 раза соответственно.

Таким образом, результаты изучения термического окисления наногрфита, синтезированного методом ЭИД в воде и спирте, показывают, что на механизм его окисления кислородом воздуха определенное влияние оказывает состав жидкой среды.

### Заключение

Образование наногрфита в условиях электроискрового диспергирования подтверждено методами порошковой рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Наногрфит со средним диаметром 6–10 нм характеризуется гексагональной кристаллической решеткой. Термическое окисление наногрфита с кислородом происходит в температурном интервале 200–700 °С.

### Список литературы

1. Беликов А.В., Скрипник А.В., Зулина Н.А. Лазерный синтез наноразмерных углеродных структур и их свойства // Известия вузов. Приборостроение. 2013. № 9. С. 50–56.
2. Неустроев Е.П., Прокопьев А.Р. Механизм проводимости наногрфита, образованного осаждением в плазме метана и последующей термообработкой // РЭНСИТ. 2019. № 11 (3). С. 315–320. DOI: 10.17725/rensit.2019.11.315.
3. Лопатько К.Г., Олишевский В.В., Маринин А.И., Афтандиянц Е.Г. Образование наноразмерной фракции металлов при электроискровой обработке гранул // Электронная обработка материалов. 2013. № 49 (6). С. 80–85.
4. Niu Y., Omurzak E., Cai R., Syrgakbek kyzy D., Zhasnakunov Z., Satyvaldiev A., Palmer R.E. Eco-Friendly Synthesis of Silver Nanoparticles Using Pulsed Plasma in Liquid: Effect of Surfactants Surfaces. 2022. №. 5. P. 202–208. DOI: 10.3390/surfaces5010013.
5. Авчинникова Е.А., Воробьева С.А. Синтез и свойства наночастиц меди, стабилизированных полиэтиленгликолем // Вестник БГУ. 2013. № 3. С. 12–16.