

УДК 66.094.3-92:547.689.9

К.О. Кирпач, Є.В. Полункін

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ, Україна

## МОДИФІКАЦІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСФЕР КИСНЕВМІСНИМИ ГРУПАМИ ОКИСНЕННЯМ У НІТРАТНІЙ КИСЛОТІ

**Background.** Purification and functionalization of carbon nanomaterials is an important task to get nanoparticles with a narrow size distribution which will be soluble in organic substrates that allow effectively find practical using of these nano-objects.

**Objective.** Specifying of the influence of nitric acid oxidation of carbon nanospheres on their structure and chemical composition.

**Methods.** The oxidation of the initial samples at 120 °C in solutions of nitric acid of different concentrations was carried out to estimate structural changes. Structural changes and chemical composition were evaluated according to Raman spectroscopy and infrared spectroscopy.

**Results.** For the first time it is presented the changes in the structure and chemical composition of the oxidized in nitric acid, which was selected as a relatively mild oxidizer, the samples of carbon nanospheres obtained by the high-frequency arc-discharge synthesis using both cyclohexane or propane-butane. The carbon nanospheres' sizes are about 5 to 50 nm, the spheres have multilayer structure. It is found that with increasing the acid concentration from 15 to 60 wt.% oxidized product yield decreases and the percentage of oxygen in samples increases.

**Conclusions.** Functionalization of carbon nanospheres by oxidation results in nanoparticles with a significant amount of oxygen-containing groups including COOH, C=O, C–O–C, C–OH. It was found that the oxidation of carbon nanospheres with nitric acid leads to a change of their microstructure with increasing interaction between the graphene layers and the formation of "ideally" inserted layers, as revealed from the shift of the bands in the Raman spectra.

**Keywords:** carbon nanospheres; oxidation; nitric acid; Raman spectroscopy; infrared spectroscopy.

### Вступ

Вивчення синтезу, механізму утворення та властивостей вуглецевих матеріалів має довгу історію. У дослідженнях і застосуванні вуглецевих матеріалів у діапазоні нано- і мікрометрових розмірів протягом останніх двох десятиліть був досягнутий значний прогрес [1]. Інтерес до наноматеріалів на основі вуглецю був викликаний синтезом фулеренів у 1985 р. [2] і епохальною статтею японських дослідників у 1991 р. [3], у якій було вперше описано синтез і структуру вуглецевих нанотрубок. Унікальні фізичні та хімічні властивості вуглецевих нанотрубок привернули увагу до синтезу і дослідження інших форм вуглецевих матеріалів, таких як: багаточарові фулерени, наносфери, трубки, волокна, спіралі, графен тощо [1, 4, 5]. У 1992 р. Д. Угарте [6] уперше був одержаний новий клас алотропної модифікації вуглецю з винятковими мікроструктурними і електронними властивостями – вуглецеві наносфери (ВНС). Їх структура являє собою шари концентричних графенових оболонки, які включають, крім шестичленних циклів, також C5 і C7 цикли, завдяки чому досягається сферичність цих вуглецевих наноб'єктів.

Очистка та функціоналізація вуглецевих наноматеріалів є важливою задачею для одержання зразків з вузьким розподілом за розміра-

ми, які будуть розчинні в органічних субстратах, що дасть змогу ефективно знаходити практичне застосування цим наноб'єктам. Одними з перших для вуглецевих наносфер були проведені реакції окиснення, що є зручним методом їх очистки від домішок каталізаторів, аморфного вуглецю та одним із найкращих шляхів подальшої модифікації сферичної поверхні приєднанням, наприклад, аміногруп [7]. Незважаючи на інтенсивні дослідження в цій галузі, достовірне визначення поверхневої функціональності вуглецевих наноматеріалів є досить складною задачею. Це пов'язано насамперед із наявністю у вихідному наноматеріалі домішок у вигляді аморфного вуглецю, графітових частинок та інших вуглецевих форм. Останні, маючи більш високу реакційну здатність, у першу чергу вступають у взаємодію з хімічними реагентами з утворенням кисневмісних похідних. Крім того, процес окиснення може супроводжуватися руйнуванням зовнішніх шарів багаточарових ВНС з утворенням кисневмісних фрагментів графенових площин і неорганізованого вуглецю. Як окисники використовують зазвичай суміш  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  тощо [8]. Нітратна кислота як окисник вуглецевих наноматеріалів дає змогу у відносно м'яких умовах з мінімальними втратами матеріалу досягти селективної функціоналізації поверхні

карбоксильними групами та виключити можливість приєднання сульфогруп (у випадку з  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) і забруднення залишками металів.

### Постановка задачі

За мету роботи поставлено дослідження окиснення нітратною кислотою зразків вуглецевих наносфер, одержаних електродуговим синтезом у рідкій фазі з циклогексану та з газової суміші пропан-бутану; виявлення впливу окиснення на структуру та хімічний склад вуглецевих наносфер за допомогою елементного аналізу, інфрачервоної спектроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіювання.

### Експериментальна частина

У роботі були досліджені вуглецеві полішаруваті наносфери, одержані в електричному розряді в циклогексані та газовій фазі суміші пропану і бутану. Зразки надані для досліджень Інститутом імпульсних процесів і технологій НАН України [9].

Вуглецеві наносфери, одержані з циклогексану (зразок СН), були окиснені нітратною кислотою. До 500 мг зразка СН було додано 50 см<sup>3</sup> концентрованої  $\text{HNO}_3$  (60 % мас.), реакційну суміш витримано за температури  $120 \pm 1^\circ\text{C}$  зі зворотним холодильником протягом 5 год при постійному перемішуванні зі сталою швидкістю 500 об/хв. Після цього реакційна суміш була охолоджена, а чорний осад відділений від розчину нітратної кислоти центрифугуванням. Осад був промитий декілька разів дистильованою водою до рН 5–6, просушений у сушильній шафі за температури  $105 \pm 1^\circ\text{C}$  протягом 24 год у вакуумі. Було одержано продукт СН.60 у кількості 340 мг.

Окиснення зразка СН за описаною вище методикою проводилось також із використанням кислоти  $\text{HNO}_3$  з концентрацією 30 % мас. У результаті був одержаний продукт СН.30 у кількості 412 мг. Також одержано продукт СН.15 у кількості 460 мг, як окисник використана нітратна кислота (15 % мас.).

Окиснення зразка, одержаного з газової суміші пропан-бутан (зразок РВ), проведено з використанням концентрованої нітратної кислоти (68 % мас.) за аналогічною методикою. В результаті було одержано продукт РВ.68 у кількості 247 мг.

Зразки багатошарових вуглецевих наносфер та їх хімічно модифікованих аналогів досліджені з використанням трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) JEM-2100F фірми "JEOL" за прискорювальної напруги електронів 200 кВ. Для дослідження зразки було приготовлено нанесенням на мідну сіточку (діаметр 3 мм) диспергованого в диметилформаміді порошку вуглецевого наноматеріалу. ІЧ-спектри записані в діапазоні  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  з використанням інфрачервоного Фур'є-спектрометра Vertex 70 фірми "Bruker", зразок приготовлено в таблетці з КВг. Спектри комбінаційного розсіювання (КР) записані в діапазоні  $100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  на приладі LabRAM фірми Jobin Yvon.

### Результати і їх обговорення

Досліджений у роботі вуглецевий наноматеріал являє собою агломерати сфероїдальних частинок (рис. 1), окремі з яких мають розмір 5–50 нм. Структура вуглецевих наночастинок складається зі слабо впорядкованих графенових шарів.

Дані елементного аналізу зразків СН і РВ вказують на наявність у складі вуглецевих на-

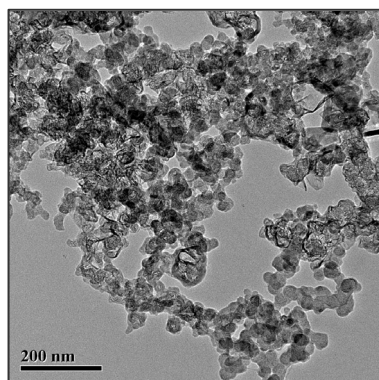
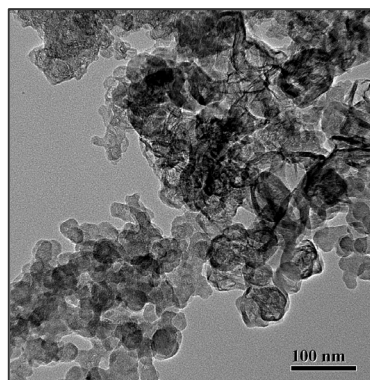
*a**b*

Рис. 1. ТЕМ-зображення вуглецевих наносфер, одержаних із пропан-бутану: *a* – мікроструктура; *b* – наноструктура

носфер, крім вуглецю, а також у незначних кількостях кисню та водню (таблиця). Це можна пояснити тим, що вуглецеві наноматеріали в процесі зберігання впродовж навіть декількох годин піддаються окисненню на повітрі.

**Таблиця.** Елементний склад досліджених зразків вуглецевих наносфер

Зразок	C, % мас.	H, % мас.	O, % мас.
СН	97,26	1,86	0,88
СН.15	81,20	1,22	17,58
СН.30	77,31	1,35	21,34
СН.60	75,72	1,17	23,11
РВ	96,91	2,11	0,98
РВ.68	73,45	1,23	25,32

Процес окиснення вуглецевих наноматеріалів завжди супроводжується не тільки видаленням аморфного вуглецю та металевих домішок з поверхні частинок, а й значною втратою матеріалу внаслідок окиснення поверхневих графенових шарів з утворенням вуглекислого газу [10]. У результаті окиснення нітратною кислотою зразка СН веде до втрати маси вуглецевих наносфер (рис. 2). Причому зі збільшенням концентрації кислоти зростає також процентний вміст кисню в окиснених зразках. Нітрогену в окиснених продуктах виявлено не було.

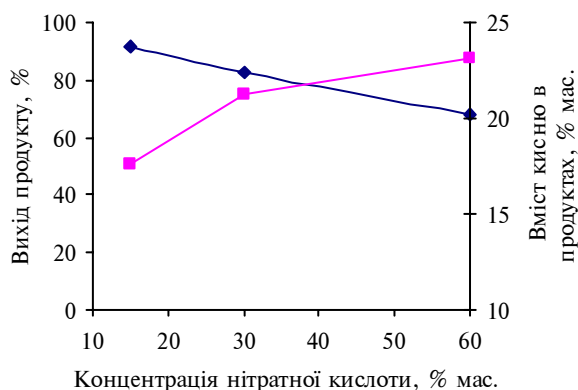


Рис. 2. Залежність виходу окиснених зразків ВНС (♦) та вмісту в них кисню (■) від концентрації нітратної кислоти

Підтвердженням приєднання кисню до поверхні вуглецевих наносфер є дані ІЧ-спектроскопії. В ІЧ-спектрах (рис. 3) усіх досліджених зразків багат шарових вуглецевих наносфер спостерігається смуга близько 1582–1590  $\text{cm}^{-1}$ , що відноситься до валентних коливань атомів вуглецю  $\text{C}=\text{C}$  у площині графенових шарів, з яких складаються вуглецеві нано-

сфери. Також до коливань вуглецевих атомів у структурі наночастинок відноситься смуга в області 1530–1540  $\text{cm}^{-1}$ . Смугу в області 870  $\text{cm}^{-1}$  [11] можна віднести до коливань атомів вуглецю поза площиною графенових шарів. Ця смуга відсутня в зразках високоорієнтованого піролітичного графіту і з'являється в структурі полікристалічного графіту, де кристали орієнтовані випадковим чином [12]. Наявність цієї смуги може вказувати на розупорядкованість структури вуглецевого наноматеріалу. Інтенсивність цієї смуги істотно зменшується для окиснених зразків СН.15, СН.30 і СН.60 порівняно з вихідним СН, а також зменшується в зразку РВ.68 порівняно з вихідним РВ. Це вказує на підвищення частки "впорядкованої" структури у вуглецевих наночастинках, імовірно, за рахунок видалення окисненням аморфного вуглецю. Смуги в діапазоні частот 720–750 і 813–820  $\text{cm}^{-1}$  вказують на деформаційні коливання зв'язку  $\text{C}-\text{N}$  в ароматичному кільці [13]. Значне зменшення інтенсивності цих смуг в окиснених зразках порівняно з вихідними пов'язане із заміщенням водню біля ароматичного вуглецю на карбоксильні, карбонільні, гідроксильні групи. Це також підтверджується наявністю широкої смуги в області 3300–3600  $\text{cm}^{-1}$ , яка вказує на наявність в одержаних зразках зв'язку  $\text{O}-\text{H}$ , який можна віднести до гідроксильних, карбоксильних груп і адсорбованої води на поверхні вуглецевого скелета.

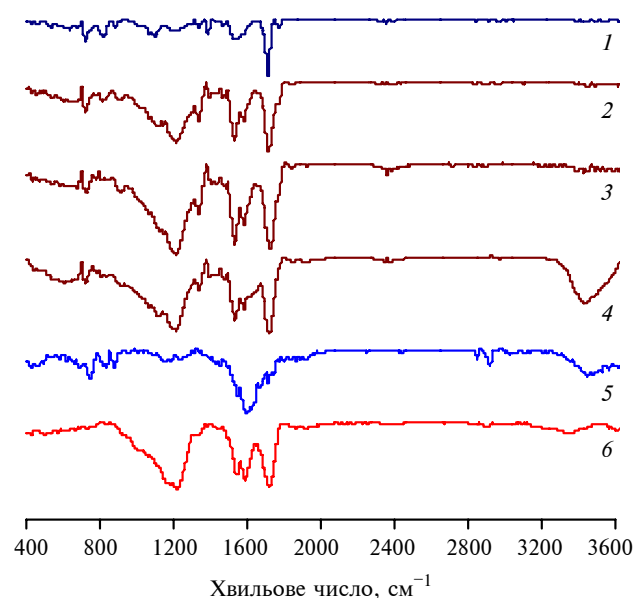


Рис. 3. ІЧ-спектри зразків вуглецевих наносфер: 1 – СН; 2 – СН.15; 3 – СН.30; 4 – СН.60; 5 – РВ; 6 – РВ.68

Унаслідок окиснення вуглецевих наносфер збільшується кількість етерних та естерних фрагментів як на поверхні, так і вглибині структури. Інтенсивність широкого піка близько  $1215\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  у зразках СН.15, СН.30, СН.60 і РВ.68 зростає порівняно з СН і РВ із введенням дефектів С–О–С в структуру графенових шарів у результаті процесів окиснення. Також у результаті окиснення посилюється інтенсивність смуги  $1050\text{ см}^{-1}$ , що відповідає за взаємодію С–О [14]. Смуга в області  $1333\text{--}1337\text{ см}^{-1}$  вказує на утворення іон-радикальної структури С–О, яка є інтермедіатом у процесі формування групи С=О у карбоксилах і альдегідах [15], що вказує на формування не тільки карбонільних чи кетонних, а й карбоксильних груп. Смуга в області  $1710\text{--}1726\text{ см}^{-1}$  відповідає валентним коливанням С=О. Незначне зростання інтенсивності смуги  $1775\text{ см}^{-1}$  в окиснених зразках СН.15, СН.30 і СН.60 порівняно з вихідним СН є доказом утворення карбоксильних груп, причому не пов'язаних водневими зв'язками. У зразку РВ наявні слабкі смуги  $2848$  і  $2918\text{ см}^{-1}$  (коливання зв'язку  $sp^3$  С–Н), які після окиснення зникають, що вказує на окиснення залишкових вуглеводнів після процесу електродугового синтезу. Наявність смуги  $2350\text{ см}^{-1}$  з незначною інтенсивністю в деяких зразках є наслідком наявності адсорбованого  $\text{CO}_2$ .

Спектроскопія комбінаційного розсіювання використовується все більш широко для аналізу й оцінки якості вуглецевих наноматеріалів. Основною перевагою цього методу є висока швидкість реєстрації спектрів, причому досліджуваний матеріал не вимагає попередньої підготовки. У спектрах комбінаційного розсіювання монокристалічного графіту проявляється одна інтенсивна лінія при  $1580\text{ см}^{-1}$ , яка є характеристичною для графіту і відповідає вібраціям вуглецевого скелета атомів С ( $sp^2$ ) [16]. У спектрах різних вуглецевих матеріалів (алмазу, аморфного вуглецю, вуглецевих нанотрубок, вуглецевої сажі) з'являється додаткова лінія в області  $1350\text{ см}^{-1}$ . Перша лінія позначається G (відповідає монокристалічному графіту), а друга – D (характеризує наявність дефектів у структурі). Кількість таких дефектів може бути оцінена за співвідношенням інтенсивностей ліній D і G ( $I_D/I_G$ ), що є показником якості вуглецевих наноматеріалів, причому в деяких випадках замість смуги D можна використовувати смугу G' (в області  $2650\text{ см}^{-1}$ ). В основному співвідношення інтенсивностей  $I_D/I_G$

використовується лише для якісного порівняння спектра досліджуваної проби зі спектром стандарту.

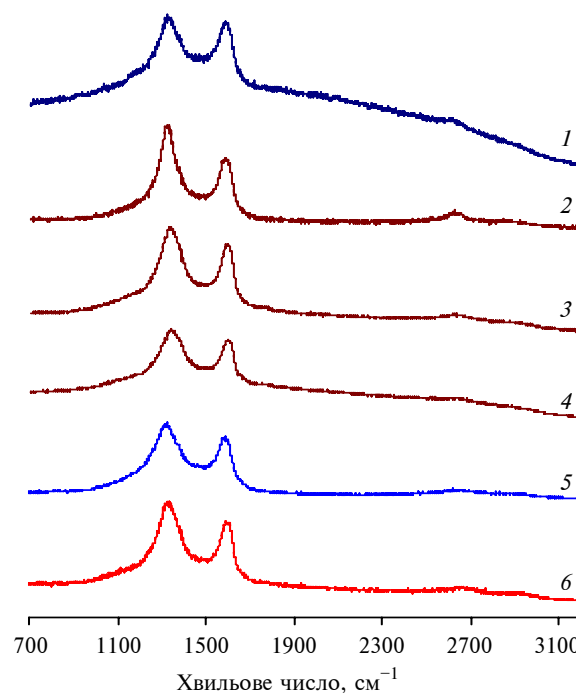


Рис. 4. Спектри КР зразків вуглецевих наносфер: 1 – СН; 2 – СН.15; 3 – СН.30; 4 – СН.60; 5 – РВ; 6 – РВ.68

У спектрах КР у зразку СН, одержаному з циклогексану, чітко проявляються смуги D ( $1326\text{ см}^{-1}$ ) і G ( $1591\text{ см}^{-1}$ ), а також смуга G' ( $2624\text{ см}^{-1}$ ) з незначною інтенсивністю (рис. 4). У результаті окиснення в зразках СН.15, СН.30, СН.60 відбувається зміщення смуг в область більших частот на  $15\text{ см}^{-1}$  (D-смуга),  $10\text{ см}^{-1}$  (G-смуга),  $20\text{ см}^{-1}$  (G'-смуга). Для зразка, одержаного із суміші пропан-бутан (РВ), у спектрах КР характерні для вуглецевих наноматеріалів смуги знаходяться при  $1327\text{ см}^{-1}$  (D-смуга),  $1588\text{ см}^{-1}$  (G-смуга), та близько  $2631\text{ см}^{-1}$  (смуга G') (див. рис. 4). Зміщення смуг за частотою в окисненому нітратною кислотою зразку РВ.68 – результат посилення взаємодії між графеновими шарами, з яких складаються вуглецеві наносфери. Найбільш помітне (на  $26\text{ см}^{-1}$ ) це зміщення для смуги G', яка є обертоном смуги D та проявляється у високовпорядкованих графітових матеріалах, таких як нанотрубки чи графен [16]. Це також може вказувати на перебування структури та видалення аморфного вуглецю з утворенням “ідеально” вкладених один в одного графенових шарів.

## Висновки

Уперше було вивчено зразки вуглецевих наносфер розміром 5–50 нм, одержаних із циклогексану або суміші пропан-бутану імпульсним електродуговим методом, а також досліджено окиснення цих зразків нітратною кислотою.

Встановлено, що зі зростанням концентрації нітратної кислоти в процесі окиснення наносфер зменшується вихід продукту та зростає вміст кисню за рахунок кількості функціональних груп, утворених у результаті окиснення. Функціоналізація вуглецевих наносфер обробкою нітратною кислотою, як показав аналіз ІЧ-спектрів, дає в результаті наночастинки зі значною кількістю кисневмісних груп:  $\text{COOH}$ ,  $\text{C=O}$ ,  $\text{C-O-C}$ ,  $\text{C-OH}$ , які можуть бути легко

дисперговані в полярних розчинниках. На основі зміщень смуг у спектрах КР можна стверджувати, що в окиснених зразках спостерігається також зміна мікроструктури вуглецевих наносфер з посиленням взаємодії між графеновими шарами та утворенням "ідеально" вкладених шарів.

Показано, що обробка вуглецевих наносфер нітратною кислотою дає можливість досягти очищення поверхні наноматеріалу від аморфного вуглецю та хімічно модифікувати поверхню наночастинок активними групами, які можуть бути в подальшому відносно легко та ефективно функціоналізовані в реакціях з амінами з метою одержання наносфер, а також матеріалів на їх основі, які будуть розчинні в органічних розчинниках та у водних системах.

## Список літератури

1. *Nanostructured carbonaceous materials from molecular precursors* / T.N. Hoheisel, S. Schrettl, R. Szilluweit et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – **49**, № 37. – P. 6496–6515.
2.  $\text{C}_{60}$ : *Buckminsterfullerene* / H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien et al. // *Nature*. – 1985. – **318**. – P. 162–163.
3. *Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon* // *Nature*. – 1991. – **354**. – P. 56–58.
4. *A practical route to the production of carbon nanocages* / Y. Ma, Z. Hu, K. Huo et al. // *Carbon*. – 2005. – **43**, № 8. – P. 1667–1672.
5. *Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene* // *Nature Mater.* – 2007. – **6**. – P. 183–191.
6. *Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation* // *Nature*. – 1992. – **359**. – P. 707–709.
7. *Preparation and functionalization of multilayer fullerenes (Carbon nano-onions)* / A.S. Rettenbacher, B. Elliott, J.S. Hudson et al. // *Chem. Eur. J.* – 2006. – **12**, № 2. – P. 376–387.
8. *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes* / V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis et al. // *Carbon*. – 2008. – **46**, № 6. – P. 833–840.
9. *Синтез нанотрубки високочастотним разрядно-імпульсним методом* / Л.З. Богуславский, Н.С. Назарова, Д.В. Винниченко и др. // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2012. – **10**, № 1. – С. 159–167.
10. *Purification of carbon nanotubes by dynamic oxidation in air* / N. Dementev, S. Osswald, Y. Gogotsi et al. // *J. Mater. Chem.* – 2009. – **19**. – P. 7904–7908.
11. *Sorption of metal ions on multi-walled Carbon nanotubes* / A.V. Bazhenov, T.N. Fursova, S.S. Grazhulene et al. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2010. – **18**, № 4-6. – P. 564–568.
12. *Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes* / U. Kuhlmann, H. Jantoljak, N. Pfander et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – **294**, № 1-3. – P. 237–240.
13. *Rheological properties and chemical analysis of nanoclay and carbon microfiber modified asphalt with Fourier transform infrared spectroscopy* / H. Yao, Z. You, L. Li et al. // *Construction and Building Materials*. – 2013. – **38**. – P. 327–337.
14. *Krishnamoorthy K., Navaneethaiyer U., Mohan R. Graphene oxide nanostructures modified multifunctional cotton fabrics* // *Appl. Nanosci.* – 2012. – **2**, № 2. – P. 119–126.
15. *Zawadzki J. IR spectroscopic investigations of the mechanism of oxidation of carbonaceous films with  $\text{HNO}_3$  solution* // *Carbon*. – 1980. – **18**, № 4. – P. 281–285.
16. *Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects* // *Solid State Comm.* – 2007. – **143**, № 1-2. – P. 47–57.

## References

1. T.N. Hoheisel et al., "Nanostructured carbonaceous materials from molecular precursors", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no. 37, pp. 6496–6515, 2010. Doi:10.1002/anie.200907180.
2. H.W. Kroto et al., " $\text{C}_{60}$ : Buckminsterfullerene", *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, 1985. Doi:10.1038/318162a0.

3. S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991. Doi:10.1038/354056a0
4. Y. Ma *et al.*, "A practical route to the production of carbon nanocages", *Carbon*, vol. 43, no. 8, pp. 1667–1672, 2005. Doi:10.1016/j.carbon.2005.02.004.
5. A.K. Geim and K.S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature Mater.*, vol. 6, pp. 183–191, 2007. Doi:10.1038/nmat1849.
6. D. Ugarte, "Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation", *Nature*, vol. 359, pp. 707–709, 1992. Doi:10.1038/359707a0.
7. A.S. Rettenbacher *et al.*, "Preparation and functionalization of multilayer fullerenes (Carbon Nano-Onions)", *Chem. Eur. J.*, vol. 12, no. 2, pp. 376–387, 2006. Doi:10.1002/chem.200690003.
8. V. Datsyuk *et al.*, "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes", *Carbon*, vol. 46, no. 6, pp. 833–840, 2008. Doi:10.1016/j.carbon.2008.02.012.
9. L.Z. Boguslavskiy *et al.*, "The synthesis of nanocarbon by high pulse discharge method", *Nanosystemy, Nanomaterialy, Nanotekhnolohiyi*, vol. 10, no. 1, pp. 159–167, 2012 (in Russian).
10. N. Dementev *et al.*, "Purification of carbon nanotubes by dynamic oxidation in air", *J. Mater. Chem.*, vol. 19, pp. 7904–7908, 2009. Doi:10.1039/B910217E.
11. A.V. Bazhenov *et al.*, "Sorption of metal ions on multi-walled carbon nanotubes", *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 18, no. 4–6, pp. 564–568, 2010. Doi:10.1080/1536383X.2010.488080.
12. U. Kuhlmann *et al.*, "Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 294, no. 1–3, pp. 237–240, 1998. Doi:10.1016/S0009-2614(98)00845-8.
13. H. Yao *et al.*, "Rheological properties and chemical analysis of nanoclay and carbon microfiber modified asphalt with Fourier transform infrared spectroscopy", *Construction and Building Materials*, vol. 38, pp. 327–337, 2013. Doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.08.004.
14. K. Krishnamoorthy *et al.*, "Graphene oxide nanostructures modified multifunctional cotton fabrics", *Appl. Nanosci.*, vol. 2, no. 2, pp. 119–126, 2012. Doi:10.1007/s13204-011-0045-9.
15. J. Zawadzki, "IR spectroscopic investigations of the mechanism of oxidation of carbonaceous films with HNO<sub>3</sub> solution", *Carbon*, vol. 18, no. 4, pp. 281–285, 1980. Doi:10.1016/0008-6223(80)90052-4.
16. A.C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects", *Solid State Comm.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, 2007. Doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052.

К.О. Кирпач, Є.В. Полункін

#### МОДИФІКАЦІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСФЕР КИСНЕВМІСНИМИ ГРУПАМИ ОКИСНЕННЯМ У НІТРАТНІЙ КИСЛОТІ

**Проблематика.** Очищення та функціоналізація вуглецевих наноматеріалів є важливою задачею для одержання наночастинок з вузьким розподіленням за розмірами, які будуть розчинні в органічних субстратах, що дасть змогу ефективно знаходити практичне застосування цим наноб'єктам.

**Мета дослідження.** Виявлення впливу окиснення нітратною кислотою вуглецевих наносфер на їх структуру та хімічний склад.

**Методика реалізації.** З метою оцінки структурних змін було проведено окиснення вихідних зразків за температури 120 °С у розчинах нітратної кислоти різної концентрації. Структурні зміни та хімічний склад було оцінено за даними спектроскопії комбінаційного розсіяння (КР) та інфрачервоної спектроскопії.

**Результати дослідження.** У роботі вперше представлено зміни структури та хімічного складу окиснених нітратною кислотою, вибраною як відносно м'який окисник, зразків вуглецевих наносфер, що були одержані високочастотним електродуговим синтезом з циклогексану або суміші пропан-бутану. Розміри вуглецевих наносфер становлять 5–50 нм, сфери мають полішарувату структуру. Встановлено, що зі збільшенням масової концентрації кислоти від 15 до 60 % зменшується вихід окисненого продукту та зростає процентний вміст кисню в зразках.

**Висновки.** Функціоналізація вуглецевих наносфер окисненням дає в результаті наночастинок зі значною кількістю кисневмісних груп: COOH, C=O, C–O–C, C–OH. Виявлено, що окиснення вуглецевих наносфер нітратною кислотою веде до зміни їх мікроструктури з посиленням взаємодії між графеновими шарами та утворенням "ідеально" вкладених шарів, про що свідчать зміщення смуг у спектрах КР.

**Ключові слова:** вуглецеві наносфери; окиснення; нітратна кислота; спектроскопія комбінаційного розсіяння; інфрачервона спектроскопія.

К.А. Кирпач, Е.В. Полункин

#### МОДИФІКАЦІЯ УГЛЕРОДНИХ НАНОСФЕР КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ ОКИСЛЕННЯМ В АЗОТНОЇ КИСЛОТІ

**Проблематика.** Очищення і функціоналізація вуглецевих наноматеріалів являється важкою задачею для отримання наночастинок з вузьким розподіленням по розмірам, які будуть розчинні в органічних субстратах, що дозволить ефективно знаходити практичне застосування цим наноб'єктам.

**Цель исследования.** Определение влияния окисления азотной кислотой углеродных наносфер на их структуру и химический состав.

**Методика реализации.** С целью оценки структурных изменений было проведено окисление исходных образцов при температуре 120 °С в растворах азотной кислоты различной концентрации. Структурные изменения и химический состав были оценены по данным спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасной спектроскопии.

**Результаты исследования.** В работе впервые представлены изменения структуры и химического состава окисленных азотной кислотой, выбранной в качестве относительно мягкого окислителя, образцов углеродных наносфер, которые были получены высокочастотным электродуговым синтезом из циклогексана или смеси пропан-бутана. Размеры углеродных наносфер составляют 5–50 нм, сферы имеют полислоистую структуру. Установлено, что с увеличением массовой концентрации кислоты от 15 до 60 % уменьшается выход окисленного продукта и растет процентное содержание кислорода в образцах.

**Выводы.** Функционализация углеродных наносфер окислением дает в результате наночастицы со значительным количеством кислородсодержащих групп: COOH, C=O, C–O–C, C–OH. Обнаружено, что окисление углеродных наносфер азотной кислотой ведет к изменению их микроструктуры с усилением взаимодействия между графеновыми слоями и образованием "идеально" вложенных слоев, о чем свидетельствует смещение полос в спектрах КР.

**Ключевые слова:** углеродные наносферы; окисление; азотная кислота; спектроскопия комбинационного рассеяния; инфракрасная спектроскопия.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
25 серпня 2015 року