

А. В. Аржанников, А. Н. Михеев, В. Г. Макотченко, М. К. А. Тумм

Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: man@niic.nsc.ru

СВЧ-НАГРЕВ: СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭНЕРГОВКЛАД В СОЕДИНЕНИЯ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЕ В МЕЖСЛОЕВОЕ ПРОСТРАНСТВО ПОЛИФТОРИДДИУГЛЕРОДА *

В работе исследованы особенности селективного СВЧ-нагрева соединений, полученных интеркалированием трифторида хлора или четырех органических интеркалатов (с ацетоном, ацетонитрилом, бензолом и четыреххлористым углеродом) в межслоевое пространство матрицы полифториддиуглерода. Исследования проводились на микроволновой системе «Discover-S-Class» фирмы «SEM Corporation» (USA), которая работает на частоте 2 450 МГц в условиях контролируемой мощности СВЧ-воздействия в пределах от 0 до 300 Вт. Показано, что во время СВЧ-нагрева указанных интеркалированных соединений их распад с образованием наноструктурированного графита происходит при более низких, по сравнению с традиционным конвективным нагревом, температурах фторуглеродной матрицы. На основе анализа экспериментальных результатов сделан вывод о том, что ключевую роль в поглощении энергии электромагнитной волны на начальной стадии нагрева играет ее взаимодействие с полярным диэлектриком, интеркалированным в межслоевое пространство матрицы полифториддиуглерода. На заключительной стадии нагрева вклад в энерговыделение от СВЧ-поля может также вносить затухание токов проводимости в наноструктурированном графите, получаемом в результате разложения исследуемых интеркалированных соединений.

Ключевые слова: интеркалированные соединения полифториддиуглерода, микроволновая химия, СВЧ-нагрев.

Введение

Первые работы по микроволновому синтезу были опубликованы в 1986 [1; 2]. К настоящему моменту значительная часть исследований выполнена в органической химии, что обусловлено многообразием исходных реагентов, механизмов реакций между ними и необходимостью разработки новых эффективных методов синтеза с использованием СВЧ-нагрева [3–5]. В то же время систематические исследования в области микроволновой химии интеркалированных соединений на основе слоистых неорганических матриц практически не ведутся до настоящего времени, а использование таких интеркалированных соединений рассматривается как одно из перспективных

направлений в области получения новых нанокompозитных функциональных материалов и графена [6]. Это объясняется тем, что жесткие слои твердой матрицы накладывают пространственные ограничения на зоны протекания реакций в межслоевых пространствах матрицы. В результате при термическом разложении или восстановлении водородом соответствующих соединений металлов, интеркалированных в слоистые матрицы, создаются условия для образования малоразмерных и анизотропных частиц металлов или соединений металлов, т. е. слоистый интеркалат функционирует как двумерный нанореактор. С другой стороны, характеристики получаемых нанокompозитных функциональных материалов в значительной степени опреде-

* Работа выполнена при поддержке гранта № 11.G34.31.0033 Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования от 24 ноября 2010 г.

ляются интенсивностью термического воздействия, поэтому интенсивный нагрев с использованием СВЧ-излучения позволит осуществить значительный прорыв в данном направлении исследований.

Особый интерес вызывают интеркалированные соединения полифториддиуглерода. Характерным свойством полифториддиуглерода является его способность образовывать термически устойчивые (150–590 °С) интеркалированные соединения с различными классами органических и неорганических соединений, температуры кипения которых лежат в интервале от комнатной до 300 °С, или их растворами в неводных растворителях идеализированного состава $C_2F \cdot xR$, где R – интеркалированные в матрицу органические или неорганические соединения [7]. При термическом воздействии на эти соединения происходит образование наноструктурированного графита с большими (более 300 м²/г значениями удельной поверхности. Особенностью интеркалированных соединений полифториддиуглерода является высокая степень расщепления (вплоть до графена) образующегося расширенного графита. Средняя толщина стопок графеновых слоев вдоль оси *c* составляет 3–4 нанометра, что существенно меньше, чем для других известных расширенных графитов [8]. В настоящее время интерес к расширенному графиту (РГ), образующемуся при термораспаде интеркалированных соединений полифториддиуглерода, обусловлен его использованием в качестве прекурсора для получения графена. По данным [8; 9], РГ, образующийся при термическом разложении полифториддиуглерода с интеркалированными соединениями, может быть использован для получения графена. При этом наблюдается практически 100 % переход этого высокорасщепленного графита в графен [10; 11].

При интенсивном термическом воздействии на интеркалированные соединения полифториддиуглерода основным процессом является его деструкция за счет повышения давления интеркалата в межслоевом пространстве и образования газообразных продуктов взаимодействия интеркалата с материалом матрицы. Матрица окисленного (фторированного) графита является диэлектрическим материалом с низкой теплопроводностью, поэтому реализовать высокие скорости нагрева внедренных в матрицу со-

единений затруднительно. Поэтому была поставлена задача: исследовать динамику и особенности нагрева интеркалированных соединений с различными органическими веществами при СВЧ-воздействии.

Экспериментальные результаты

Динамика нагрева интеркалированных соединений полифториддиуглерода. Наблюдение динамики нагрева проводилось на микроволновой установке «Explorer-48» с микроволновым модулем «Discover-S-Class», работающим на частоте 2,45 ГГц. Мощность СВЧ-энергии в резонаторе регулируется в интервале от нуля до 300 Вт с дискретностью 1 Вт. Используемая установка обеспечивает непрерывную регистрацию по времени поверхностной температуры образца, избыточного давления в микроволновой ампуле и динамику изменения СВЧ-мощности при достижении и поддержании заданных значений температуры. Схема регистрации давления и температуры при СВЧ-нагреве исследуемых материалов показана на рис. 1.

С учетом конструкции экспериментальной ампулы в микроволновой системе «Discover-S-Class» обеспечивается одновременная регистрация динамики изменения СВЧ-мощности в резонаторе, внешней температуры образца и избыточного давления в ампуле. На рис. 2 показана форма выдачи экспериментальных результатов при СВЧ-нагреве интеркалированного соединения полифториддиуглерода с бензолом. Аналогичные результаты получены при СВЧ-нагреве и других интеркалированных соединений полифториддиуглерода с трифторидом хлора и органическими интеркалатами: с ацетоном, ацетонитрилом и четыреххлористым углеродом, внедренными в межслоевые пространства фторуглеродной матрицы.

Следует отметить, что первоначально мы исследовали СВЧ-нагрев интеркалированных соединений полифториддиуглерода с трифторидом хлора ($C_2F \cdot xClF_3$). Особенности синтеза и некоторые свойства, интеркалированных соединений полифториддиуглерода с трифторидом хлора, зависят от размера частиц исходного графита, используемого при синтезе этих соединений [7]. При СВЧ-мощности в резонаторе 300 Вт нагрев интеркалированного соединения, по-

Рис. 1. Схема измерения температуры и давления образца при СВЧ-нагреве в установке «Discover-S-Class»

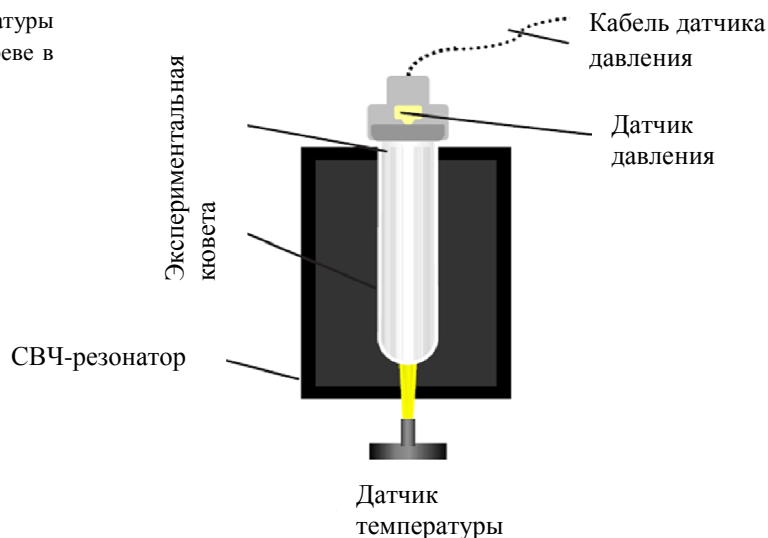
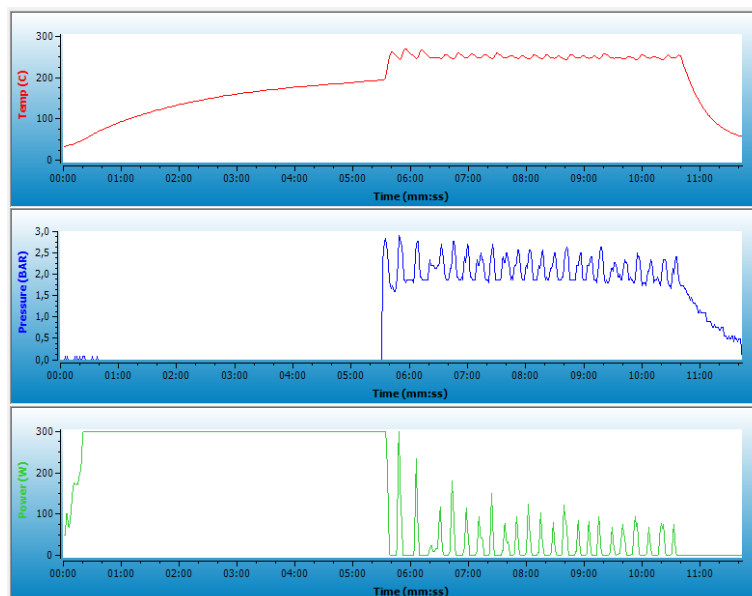


Рис. 2. Динамика изменения температуры, давления и СВЧ-мощности при нагреве интеркалированного соединения полифториддиуглерода с бензолом



лученного из графита с размером частиц 6–7 мкм до температуры его разложения (см. таблицу) происходил за время более 40 минут. Разложения интеркалированного соединения с трифторидом хлора, полученного из графита с размером частиц около 630 мкм, при уровне СВЧ-воздействия 300 Вт не было зарегистрировано.

В случае интеркалированных соединений полифториддиуглерода с органическими соединениями при СВЧ-нагреве зафиксировано два значительно различающихся по поведению во времени процесса. В случае интеркалированных соединений полифториддиуглерода с бензолом и четыреххлористым углеродом подъем температуры ис-

ходных образцов при СВЧ-нагреве характеризуется невысокой скоростью, и процесс разложения этих соединений с образованием наноструктурированного углерода происходит при более высоких температурах (рис. 3). В противоположность этим соединениям для интеркалированных соединений полифториддиуглерода с ацетоном и ацетонитрилом при СВЧ-нагреве характерен быстрый рост температуры вещества в кювете, который сопровождается образованием наноструктурированного углерода (см. рис. 3). Особо подчеркнем, что в отличие от экспериментов с интеркалированными соединениями с бензолом или четыреххлористым углеродом, когда подводимая от генератора

Значения температуры разложения
исследуемых интеркалированных соединений
при микроволновом и традиционном (конвективном) нагреве

Образец	MW-нагрев, $T^{\circ}\text{C}$	Традиционный нагрев, $T^{\circ}\text{C}$ [9]
$\text{C}_2\text{F}\cdot\text{ClF}_3$	270–280	590–600
$\text{C}_2\text{F}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$	180–190	275–285
$\text{C}_2\text{F}\cdot\text{CCl}_4$	190–200	405–415
$\text{C}_2\text{F}\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3$	90–100	175–185
$\text{C}_2\text{F}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$	115–125	190–200

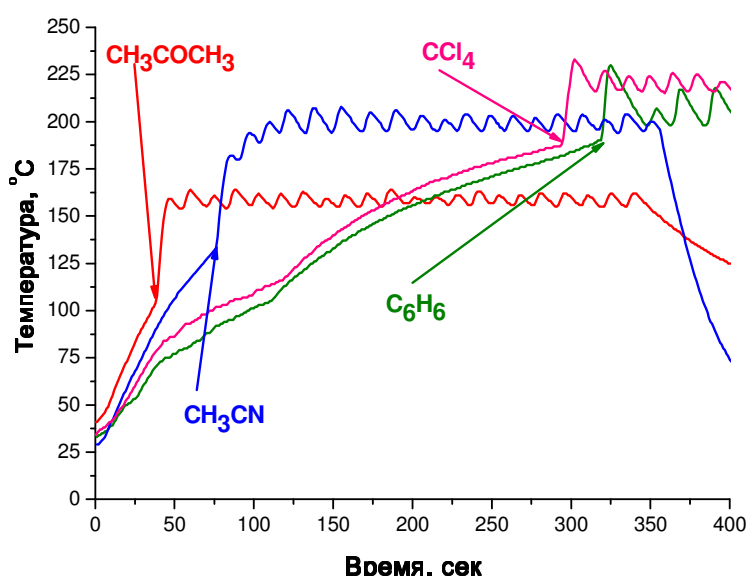


Рис. 3. Зависимость температуры экспериментальной кюветы от времени при СВЧ-нагреве интеркалированных соединений полифториддиуглерода с органическими соединениями: CH_3COCH_3 – ацетон, CH_3CN – ацетонитрил, CCl_4 – четыреххлористый углерод, C_6H_6 – бензол

к резонатору мощность равнялась 300 Вт, в опытах по нагреву соединений, полученных с ацетоном или ацетонитрилом, ее значение было понижено до 200 Вт. Значения температуры разложения исследованных интеркалированных соединений с образованием наноструктурированного углерода при традиционном и микроволновом нагреве приведены в таблице.

Расширенный углерод как результат разложения интеркалированных соединений полифториддиуглерода. Как мы отметили выше, в процессе СВЧ-нагрева интеркалированных соединений полифториддиуглерода происходит образование расширенного (наноструктурированного) углерода. Навеска исходного интеркалянта 40–50 мг, имеющая объем около 0,02 мл, образует 20–25 мг расширенного графита объемом свыше 50 мл, т. е. увеличение объема материала происходит почти в 2 500 раз (рис. 4). Такое

увеличение объема приводит к тому, что полученный углеродный материал имеет очень низкую насыпную плотность (0,4–1,0 г/л) и подчеркнута высокое значение удельной поверхности (выше 300 м²/г).

По внешнему виду получаемый расширенный графит (РГ) – это пухообразный материал, состоящий из спиралевидных нитей длиной от 2–3 до 10–12 мм. Длина углеродных нитей зависит от размера частиц графита, используемого для синтеза исходного интеркалированного соединения с трифторидом хлора (в первом случае размер частиц графита 6–7 мкм, во втором случае – порядка 630 мкм). Толщина получаемых в ходе разложения нитей находится в пределах от 0,1 до 1,0 мм.

В зависимости от состава исходного интеркалянта, расширенный графит содержит более 90 % углерода, фтора от 3 до 6,5 % и около 2 массовых процентов хлора [9]. При

этом атомы фтора и хлора прочно, химически связаны с атомами углерода и не удаляются в полной мере даже при прокалке РФ в атмосфере водорода до 300 °С. Пример изображения в электронном сканирующем микроскопе (SEM) таких углеродных волокон, полученных при СВЧ-нагреве интеркалированного соединения полифториддиуглерода с ацетоном, приведен на рис. 5. Типичную морфологию углеродного материала, полученного из этого интеркалированного соединения, демонстрирует изображение на рис. 6, которое зарегистрировано с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL-JSM-6700F в условиях более высокого пространственного разрешения.

Здесь следует указать, что в ходе разложения интеркалированных соединений полифториддиуглерода с различными интеркалянтами можно получать расширенный графит с существенно различной на микроскопическом уровне структурой. Так, для образцов, состоящих из интеркалированного соединения полифториддиуглерода с ацетонитрилом, при СВЧ-нагреве нами получен высокорасщепленный графит, структуру которого демонстрирует рис. 7.

Обсуждение полученных результатов

При формальном теоретическом описании процесса поглощения энергии переменного электромагнитного поля веществами и материалами используются такие их характеристики, как комплексная диэлектрическая и магнитная проницаемость вещества. Поскольку магнитная проницаемость исследуемых нами веществ близка к ее значению в свободном от вещества пространстве, то при рассмотрении взаимодействия электромагнитного поля с ними магнитной составляющей осциллирующего поля можно полностью пренебречь. В этом случае способность вещества поглощать энергию микроволнового излучения связана либо с наличием в нем токов электронной или ионной проводимости, либо токов смещения, обусловленных поляризуемостью вещества в поле электромагнитной волны. В отсутствие токов проводимости в используемых нами веществах энерговклад от переменного электромагнитного поля можно связывать со способностью веществ к поля-

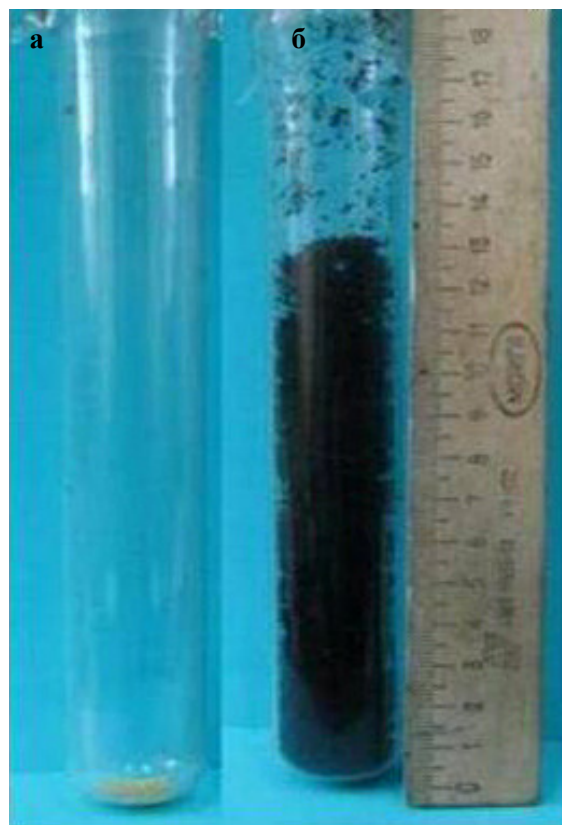


Рис. 4. Фотографии (а) исходного интеркалированного соединения $C_2F \cdot xClF_3$ (38 мг) и (б) высокорасщепленного графита, полученного из него (13 мг)

ризации, а наибольший вклад в поляризуемость вещества вносят электрические дипольные моменты образующих его молекулярных составляющих. При наложении на вещество меняющегося во времени электрического поля электрические диполи (полярные молекулы или иные обособленные группы атомов), следуя за осциллирующим полем, меняют свою ориентацию в пространстве. Для поглощения энергии электромагнитной волны в веществе посредством ее взаимодействия с дипольными моментами входящих в состав групп атомов необходимо, чтобы связь диполя с окружающими его атомами в веществе обеспечивала для него определенную свободу движения. Если же диполь связан с матрицей вещества жестко, и амплитуда его движений в поле волны невелика, то и заметного поглощения энергии электромагнитного поля по этому механизму также не будет происходить.

Специфической особенностью нагрева интеркалированных соединений полифториддиуглерода является прозрачность соб-

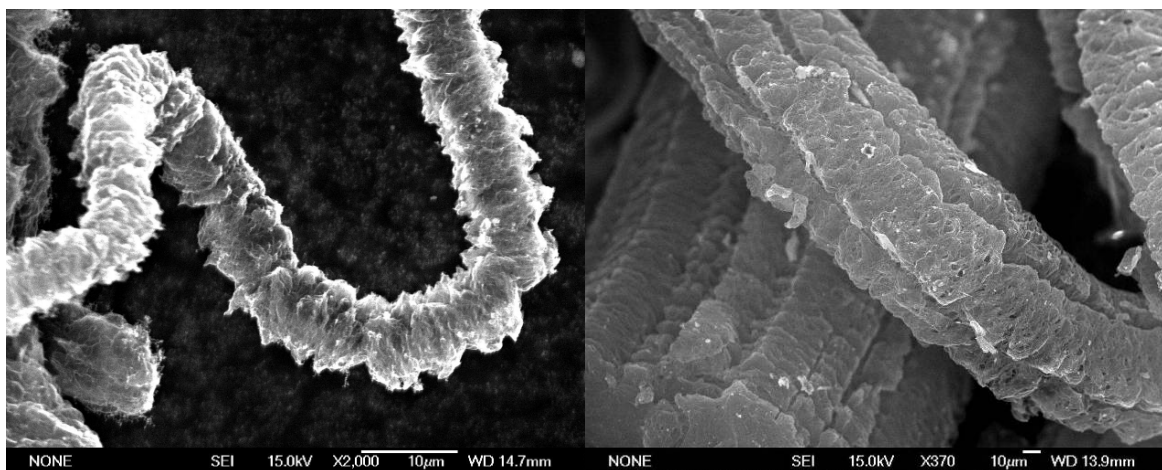


Рис. 5. SEM-изображение углеродных волокон, полученных при СВЧ-нагреве из интеркалированного соединения полифториддиуглерода с ацетоном

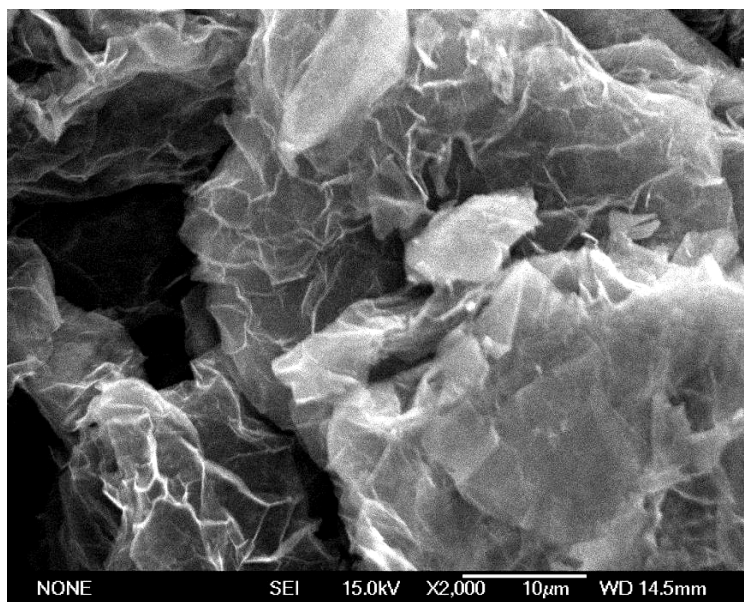


Рис. 6. Морфология наноструктурированного углеродного материала, полученного при СВЧ-нагреве интеркалированного соединения полифториддиуглерода с ацетоном

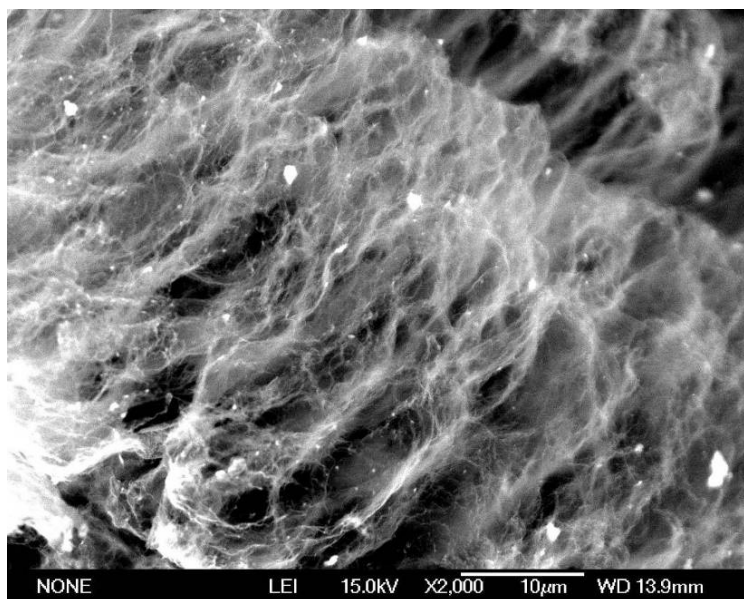


Рис. 7. SEM-изображение высокорасщепленного графита, полученного при СВЧ-нагреве интеркалированного соединения полифториддиуглерода с ацетонитрилом

ственно фторграфитовой матрицы для прохождения микроволнового излучения, поэтому нагрев реакционной массы происходит за счет поглощения микроволновой энергии интеркалированным (внедренным во фторграфитовую матрицу) соединением. Объемный, а не только поверхностный (как это происходит при обычном внешнем подводе тепловой энергии) характер разогрева облучаемых образцов – важная особенность воздействия СВЧ-поля. Если учесть, что контейнер, в который помещается исследуемый образец, изготовлен из кварца, т. е. материала, практически не поглощающего СВЧ-излучение, то в ходе экспериментов по нагреву в поле СВЧ-волны может достигаться быстрый подъем температуры однородно по всему объему содержащегося в контейнере материала.

Молекула трифторида хлора обладает несколько искаженной Т-образной структурой с дипольным моментом 0,554 D ($1D = 3,33564095 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), уступающим дипольному моменту воды (1,86 D) [11], но, казалось бы, вполне достаточным для высокой степени поглощения СВЧ-энергии в исследуемом веществе. Исходя из этого низкую скорость подъема температуры в этом веществе при СВЧ-нагреве можно объяснить либо образованием во внутренних межслоевых пространствах димерных молекул трифторида хлора с нулевым дипольным моментом, либо химическим связыванием трифторида хлора с материалом фторуглеродной матрицы, существенно снижающим дипольную подвижность интеркалированного в межслоевое пространство трифторида хлора.

В противоположность интеркалированным соединениям с трифторидом хлора интеркалированные соединения с ацетоном или ацетонитрилом относятся к соединениям с высокими значениями дипольного момента (ацетон – 2,84 D, ацетонитрил – 3,44 D) [12]. Процесс разложения этих соединений с образованием наноструктурированного углерода происходит быстро и при относительно невысоких температурах внешних слоев фторуглеродной матрицы (см. рис. 3).

В свою очередь, интеркалированные соединения с бензолом или четыреххлористым углеродом являются соединениями с нулевым дипольным моментом, поэтому процесс разложения этих соединений с образованием наноструктурированного угле-

рода происходит с существенно меньшей скоростью и при более высоких температурах.

Во время СВЧ-нагрева интеркалированного соединения при достижении температурой образца определенных значений в экспериментальной кювете нарабатывается значительное количество летучих и газообразных продуктов за счет их поступления из межслоевого пространства матрицы, где они создаются как самим интеркалятом, так и продуктами его взаимодействия с материалом фторуглеродной матрицы. Ход этого процесса иллюстрирует динамика изменения давления при СВЧ-нагреве интеркалированного соединения полифториддиуглерода с бензолом, которая приведена на рис. 2. На этом рисунке можно видеть, что момент резкого нарастания избыточного давления соответствует скачку подъема температуры до заданного значения, который завершается сбросом подводимой к резонатору мощности практически до нулевого уровня. В дальнейшем для поддержания заданной температуры оказывается достаточным периодически подводить к резонатору относительно короткие по времени импульсы СВЧ-излучения. Такое поведение температуры и давления мы связываем с образованием высокорасщепленного графита в ходе разложения исследуемых интеркалированных соединений при достижении определенной температуры. При этом скачкообразный подъем температуры происходит из-за того, что в получаемом в ходе СВЧ-воздействия продукте формируется высокорасщепленный графит, который способен пропускать токи проводимости, причем в условиях большого удельного сопротивления, а это обеспечивает высокий уровень энергопоглощения именно в самом подвергаемом воздействию СВЧ-поля веществе.

Заключение

В работе впервые исследованы особенности СВЧ-нагрева интеркалированных соединений полифториддиуглерода с трифторидом хлора или с органическими интеркалятами: с ацетоном, ацетонитрилом, бензолом и четыреххлористым углеродом.

Показано, что интенсивность энерго-вклада электромагнитной волны в такие интеркалированные соединения полифторид-

диуглерода определяется ее взаимодействием именно с теми составляющими соединений, которые были внедрены в межслоевое пространство матрицы полифториддиуглерода.

Установлено, что при энергоснабжении СВЧ-волны в интеркалированном соединении полифториддиуглерода его распад происходит с образованием высокорасщепленного графита. Температура такого процесса образования высокорасщепленного графита при воздействии СВЧ-волны оказывается существенно ниже значений, характерных для случая традиционного конвективного нагрева.

Список литературы

1. Gedye R., Smith F., Westaway K. et al. The Use of Microwave Ovens for Rapid Organic Synthesis // *Tetrahedron Lett.* 1986. Vol. 27. P. 279–282.
2. Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M. et al. Application of Commercial Microwave Ovens to Organic Synthesis // *Tetrahedron Lett.* 1986. Vol. 27. P. 4945–4958.
3. *Microwaves in Organic Synthesis* / Ed. by A. Loupy. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
4. *Microwave-Assisted Organic Synthesis* / Eds. P. Lidström, J. P. Tierney. Oxford: Blackwell, 2004.
5. Kappe C. O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. Vol. 43. P. 6250–6284.
6. Teplykh A. E., Bogdanov S. G., Dorofeyev Ya. A. et al. Структурное состояние расширенного графита, полученного из интеркалированных соединений // *Crystallography Reports.* 2006. Vol. 51. P. 862–866.
7. Макотченко В. Г., Назаров А. С., Юрьев Г. С. и др. Термическая стабильность интеркалированных соединений фторированного графита (ИСФГ) с органическими растворителями // *Журн. неорг. химии.* 1991. Т. 36, № 8. С. 1950–1955.
8. Макотченко В. Г., Грайфер Н. Д., Федоров В. Е. и др. Получение дисперсий химически модифицированного графена из высокорасщепленного графита // *Материалы VII Междунар. конф. Владимир, 2010.* С. 296–400.
9. Макотченко В. Г., Грайфер Н. Д., Федоров В. Е. и др. Синтез и свойства высокорасщепленного графита // *Материалы VII Междунар. конф. Владимир, 2010.* С. 220–224.
10. Lee J. H., Shin D. W., Makotchenko V. G. et al. One-Step Exfoliation Synthesis of Easily Soluble Graphite and Transparent Conducting Graphene Sheets // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21. P. 1–5.
11. Lee J. H., Shin D. W., Makotchenko V. G. et al. One-Step Exfoliation Synthesis of Easily Soluble Graphite and Transparent Conducting Graphene Sheets // *Adv. Mater. Small.* 2010. Vol. 6. No. 1. P. 58–62.
12. Николаев Н. С., Суховерков В. Ф., Шишков Ю. Д. и др. *Химия галоидных соединений фтора.* М.: Наука, 1968. 347 с.
13. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. *Справочник по дипольным моментам: 3-е изд., М., 1971.*

Материал поступил в редколлегию 14.04.2011

A. V. Arzhannikov, A. N. Mikhchev, V. G. Makotchenko, M. K. A. Tumm

MICROWAVE HEATING: SELECTIVE ENERGY DEPOSITION TO COMPOUNDS INTERCALATED INTO THE INTERLAYER SPACES OF FLUORINATED GRAPHITE

We carry out investigations on peculiarities of microwave heating of various chemical compounds. Studies are conducted with a microwave system Discover-S-Class, clocked at 2450 MHz with a controlled power microwave exposure from 0 to 300 Watts. Results of experiments on the heating of intercalated compounds with chlorine trifluoride and acetone, acetonitrile, benzene and carbon tetrachloride are described in this paper. It has been established that microwave energy deposition is determined by the complex dielectric permeability of the compounds (the presence of a dipole moment and its mobility) intercalated into the interlayer spaces of the matrix. It is shown that due to microwave energy deposition the decay of the matrix with the formation of nanostructured carbon occurs. The onset temperature for carbon formation is essentially lower in comparison with traditional convection heating. In the final stage of the microwave heating process energy deposition is also due to ohmic heating of the carbon.

Keywords: intercalated compounds of polyfluoridicarbon, microwave chemistry, microwave heating.