

ЗАЛЕЖНІСТЬ БУДОВИ ПОВЕРХНІ ТЕРМОРОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ ВІД СПОСОБУ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

І.Г. Сидоренко, В.М. Огенко, Г.М. Загоровський,
Г.П. Приходько, В.В. Янченко*

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ–164*

**ТОВ ТМ “Спецмаш”, вул. Костянтинівська 2а, 04071 Київ–71*

Методами термогравіметрії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та електронної мікроскопії показано різницю в будові поверхні терморозширеного графіту, одержаного з бісульфату графіту, який синтезовано хімічним та електрохімічним методами. Доведено утворення зв'язків між вуглецем і сіркою в терморозширеному графіті, одержаному при застосуванні електрохімічного способу синтезу бісульфату графіту.

A difference between surface structure of thermoexfoliated graphite, which have been prepared of graphite bisulfate that was synthesized by chemical and electrochemical methods has been shown by the methods of thermogravimetry, X-ray photoelectron spectroscopy, and electron microscopy. A formation has been proved of bonds between carbon and sulfur atoms in thermoexfoliated graphite that was prepared by electrochemical method employed.

Вступ

З кінця 60-х та початку 70-х років проводяться інтенсивні дослідження процесів одержання терморозширеного графіту (ТРГ), здатного пресуватися без в'язучого. Попри різноманітність запропонованих методів і технологічних варіантів одержання терморозширеного графіту, всі вони включають синтез тієї чи іншої сполуки інтеркалювання графіту (СІГ) з наступним термічним деінтеркалюванням. Одержаний в такий спосіб у вигляді дуже легкої маси ТРГ при пресуванні чи прокатці дає гнучкий, міцний, листовий матеріал, що має високу термічну та хімічну стійкість.

З технологічної точки зору найбільш відомим об'єктом для реалізації виробництва терморозширеного графіту є сполуки інтеркалювання природного графіту сірчаною кислотою (бісульфат графіту). Існують два методи для синтезу таких сполук: хімічний та електрохімічний.

При хімічному способі синтезу бісульфату графіту порошок природного графіту обробляють концентрованою сірчаною кислотою з додаванням сильних окиснювачів, таких як $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 , $KMnO_4$, HNO_3 , $(NH_4)_2S_2O_8$, H_2O_2 . Роль окиснювача зводиться до “відбору” електронів від графенових кластерів.[1-3]. Відбір електронів від графіту можна здійснювати і шляхом анодної обробки його в водних електролітах.

При розгляді технологічних аспектів синтезу солей графіту в [3] зазначалось, що різниця між хімічним і електрохімічним методами полягає лише в способі відбору електронів від вуглецевої матриці і при використанні однієї і тієї ж кислоти і вихідного графітового матеріалу обидва методи ведуть до ідентичних за складом і властивостями продуктів. Проте нами показано, що зразки фольги із терморозширеного графіту,

одержаного із бісульфату графіту, синтезованого електрохімічним методом, мають більш високі механічні характеристики в порівнянні зі зразками фольги, виготовленої із ТРГ, отриманого із СІГ, синтезованих хімічним способом [4]. Це викликано, на наш погляд, різною будовою поверхні терморозширеного графіту, одержаного різними методами.

В даній роботі наведено результати порівняльного аналізу властивостей терморозширеного графіту, одержаного з бісульфату графіту, синтезованого хімічним і електрохімічним методами.

Експериментальна частина

Терморозширений графіт одержували термічним диспергуванням бісульфату графіту в кварцовому реакторі, який опускали в попередньо розігріту до 900°C шахтну електричну піч. Бісульфат графіту одержували обробкою порошку природного графіту концентрованою сірчаною кислотою ($d=1,84\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) з застосуванням персульфату амонію як окиснювача, а також анодною обробкою порошку природного графіту за розробленою нами методикою з використанням свинцевих електродів [5].

Для визначення можливості використання свинцевих електродів було проведено поляризаційні дослідження, результати яких наведені на рис. 1. Поляризаційні криві записували за допомогою потенціостата ПП-50-1.1 з використанням триелектродної скляної комірки зі швидкістю розгортки потенціалу $1\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. Допоміжним електродом слугувала пластинка зі скловуглецю розмірами $20\times 30\times 2\text{ мм}$. Як електрод порівняння використовували насичений хлорсрібний електрод з потенціалом $0,202\text{ В}$ відносно нормального водневого електрода, який розміщували в окремій склянці з 1 М розчином сульфату натрію. Цим же розчином було заповнено і капіляр Луггіна. Робочим електродом була скляна трубка з внутрішнім діаметром 2 мм , плавно загнута з одного кінця на 180° . При записі поляризаційної кривої свинцевого електрода в загнутий кінець трубки заводили свинцевий стрижень, який зрізували по краю трубки, і для запобігання потрапляння кислоти, зазори між стрижнем і стінкою трубки заливали парафіном. При записі поляризаційної кривої дисперсного графітового електрода свинцевий стрижень розміщали в скляній трубці так, щоб його кінець не доходив до зрізу загнутого кінця трубки на 1 см . На верх свинцевого струмопідводу засипали порошок графіту ГСМ-1.

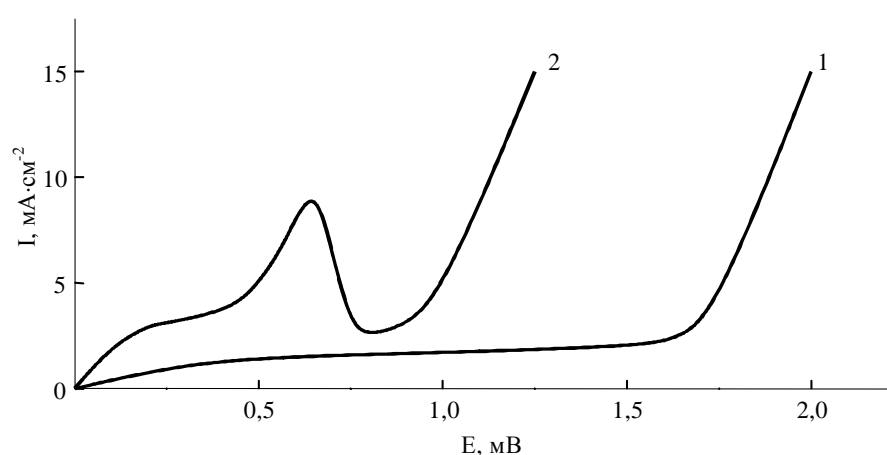


Рис. 1. Поляризаційні характеристики свинцевого (1) і насипного графітового (2) електродів в $2\text{ М Н}_2\text{SO}_4$.

На свинцевому електроді не відмічаються будь-які процеси аж до потенціалу 1,63 В, при якому починається виділення кисню. Струм, що протікає через електрод, витрачається на утворення плівки PbO_2 на поверхні свинцю.

Вигляд поляризаційної кривої значно змінюється при насипанні порошку графіту на свинцевий струмопідвід. На кривій з'являється максимум струму при потенціалі 0,6 В, пов'язаний з окисненням поверхні графіту. Різка підвищення струму при потенціалі 0,9 В пов'язано не з виділенням кисню, а з процесом інтеркалювання бісульфат-іонів у структуру графіту. Через відносно значну поверхню графіту, не досягається граничний струм цього процесу. При відтворенні цих умов в електрохімічному реакторі при потенціалі до 0,9 В на графіті йде накопичення кисневмісних функціональних груп (в основному фенольних), при цьому струм спадає за експоненціальним законом до нуля. В цей момент концентрація кисневмісних груп на поверхні графіту досягає свого граничного значення (≈ 2 моль·кг⁻¹) [6].

Результати та їхнє обговорення

Зразки терморозширеного графіту, одержаного з бісульфату графіту, синтезованого хімічним і електрохімічним методами, мали однаковий зовнішній вигляд і здатність до пресування. Однак результати електронно-мікроскопічних досліджень вказують на істотну відмінність морфології частинок терморозширеного графіту, одержаного різними методами. Із рис. 2 (в, г) видно, що мікрочастинки терморозширеного графіту, одержаного з бісульфату графіту, синтезованого електрохімічним методом, мають менші розміри, а заодно і меншу насипну густину (1 г·дм⁻³), ніж частинки матеріалу, одержаного з бісульфату графіту, синтезованого хімічним способом ($4-5$ г·дм⁻³).

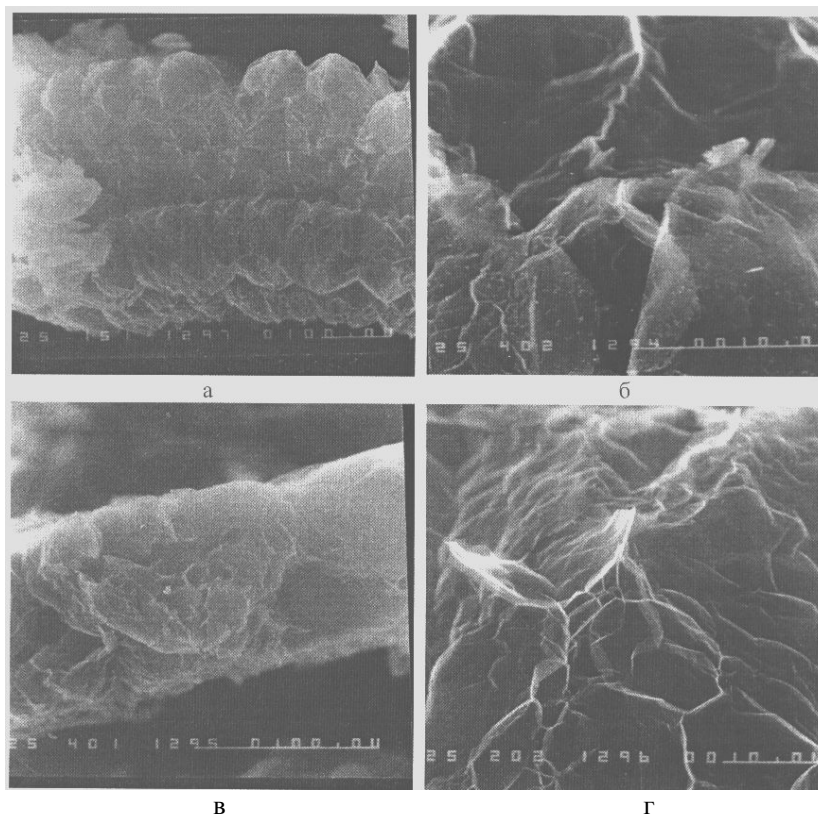


Рис. 2. Мікрофотографії частинок терморозширеного графіту, одержаного із бісульфату графіту, синтезованого хімічним (а, б) та електрохімічним (в, г) способами.

Зразки терморозширеного графіту, одержаного з бісульфату графіту, синтезованого різними методами, мають відмінність і при термічній обробці.

Термограми знімали на дериватографі Q-1500D зі швидкістю нагрівання $2,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{хв}^{-1}$. Результати цих досліджень наведені на рис. 3. Як видно з рисунка, для терморозширеного графіту, одержаного з бісульфату графіту, синтезованого електрохімічним шляхом, в інтервалі температур $250\text{--}600^{\circ}\text{C}$ характерні немонотонні зміни маси. Пояснення цього експериментального факту можна дати, виходячи із подібності будови кластерів графіту і активованого вугілля, для якого встановленим фактом є окиснення поверхні при нагріванні до температури $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ з утворенням функціональних груп фенольного типу [7]. В інтервалі температур $250\text{--}400^{\circ}\text{C}$ на поверхні активованого вугілля утворюються більш кислі функціональні групи (лактонні, хінонні, карбоксильні) [8].

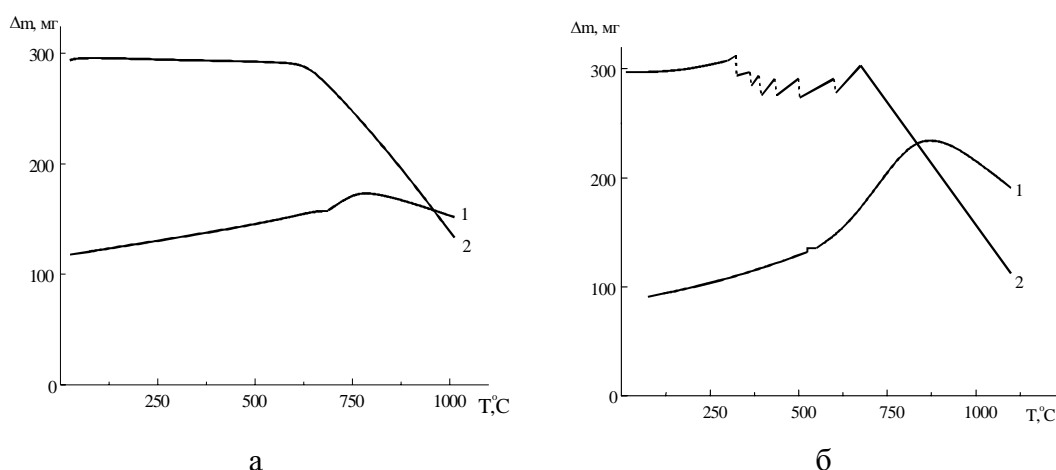


Рис. 3. Термограми зразків ТРГ, одержаного з бісульфату графіту, синтезованого хімічним (а) і електрохімічним (б) методами.

Тому можна зробити припущення про те, що при анодній обробці порошку графіту відбувається окиснення граничних атомів вуглецю графенових шарів, розміщених на поверхні, з утворенням фенольних груп, здатних окиснюватися на повітрі при нагріванні.

Розглядаючи специфіку синтезу бісульфату графіту шляхом анодної поляризації дисперсного графітового електрода, слід зазначити, що на відміну від пресованого графіту, який може бути окиснений навіть до мелітової кислоти, ступінь окиснення поверхні порошку обмежений. Це викликано тим, що поверхневі оксиди не проводять електричного струму і, коли вся поверхня частинки буде вкрита шаром оксиду, подальше окиснення не буде відбуватись через відсутність електричного контакту між частинкою і струмопідводом.

При обробці графіту хімічними реагентами на його поверхні утворюються переважно карбоксильні групи, які видаляються з поверхні ТРГ при температурі понад 600°C у вигляді летких оксидів вуглецю.

На рис. 4–5 і в таблиці наведено результати досліджень вказаних зразків терморозширеного графіту за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Зокрема, в спектрі $1s$ електронів вуглецю терморозширеного графіту, одержаного з бісульфату графіту, синтезованого електрохімічним методом, присутні два максимуми, які вказують на наявність двох форм вуглецю. Максимум при енергії зв'язку $284,6\text{ eV}$ відповідає вуглецю у формі графіту, а інший – вуглецю, зв'язаному з сіркою [9].

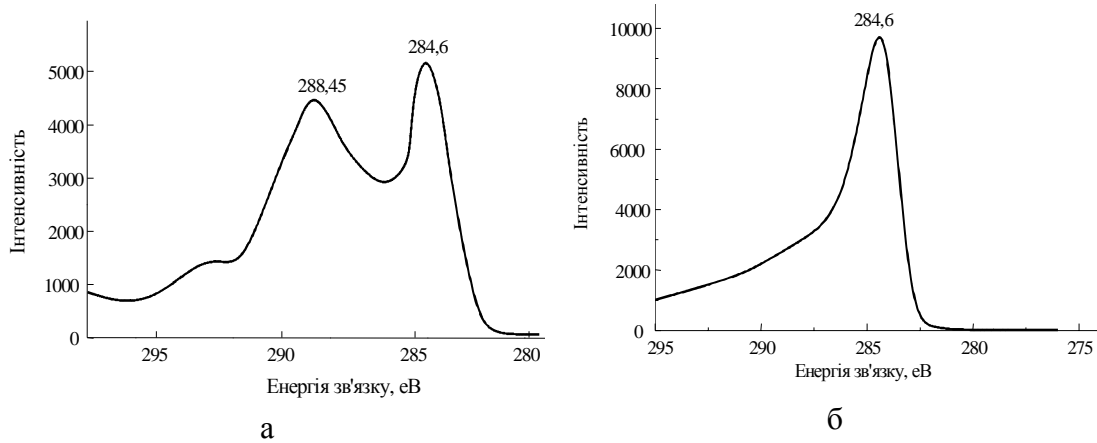


Рис. 4. Рентгенівський фотоелектронний спектр 1s електронів вуглецю терморозширеного графіту, одержаного з бісульфату графіту, синтезованого електрохімічним (а) і хімічним (б) методами.

Рентгенівський фотоелектронний спектр 2р електронів сірки цього зразка (рис. 5) показує наявність сірки у вигляді S^{2-} (162,1 eV) і сірки, зв'язаної з киснем. В зразках ТРГ, одержаних з бісульфату графіту, синтезованого хімічним способом, стани сірки, що зв'язані з вуглецем, відсутні.

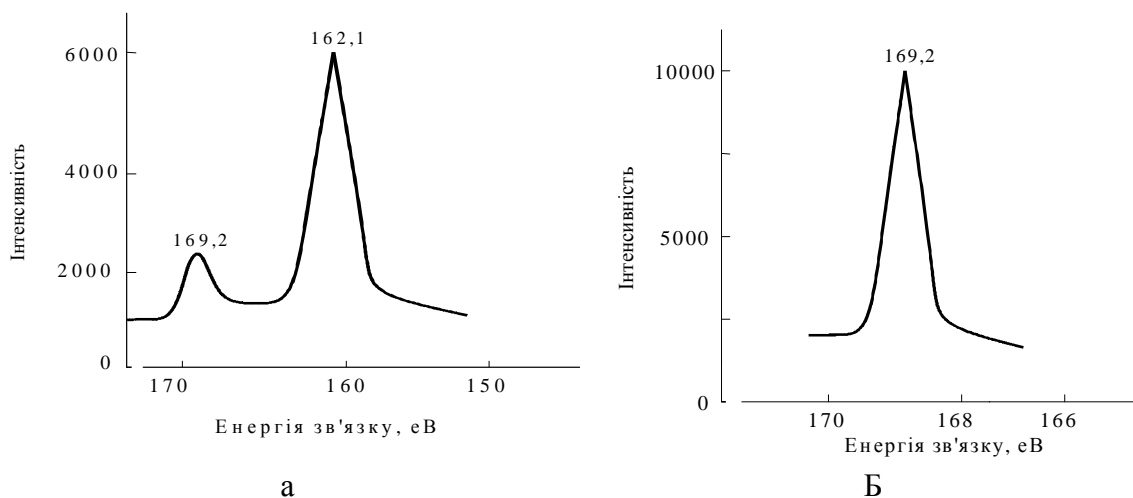


Рис. 5. Рентгенівський фотоелектронний спектр 2р електронів сірки терморозширеного графіту, одержаного з бісульфату графіту, синтезованого електрохімічним (а) і хімічним (б) методами.

Слід зазначити, що зв'язана з вуглецем сірка безпечна з точки зору корозії металу, що знаходиться в контактi з виробами з такого ТРГ. Наявність у виробі залишків сірчаної кислоти буде призводити до швидкої корозії металу, що з ним контактує. А як видно з даних, наведених в таблиці, ТРГ, одержаний з бісульфату графіту, синтезованого хімічним способом, містить більшу кількість сульфатної сірки. Це викликано тим, що перед термічною обробкою бісульфат графіту обов'язково промивають водою.

Таблиця. Склад основних елементів в зразках терморозширеного графіту за даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Елемент	ТРГ з бісульфату графіту, синтезованого електрохімічним методом		ТРГ з бісульфату графіту, синтезованого хімічним методом	
	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%
Вуглець	94,26	91,79	83,7	76,75
Кисень	4,99	6,47	13,4	16,2
Сірка (SO ₄ ²⁻)	0,07	0,19	2,9	7,05
Сірка (S ²⁻)	0,68	1,55		

В результаті він гідролізує і частина сірчаної кислоти заміщується на воду. Беручи до уваги те, що електрохімічний синтез проводиться в розведеному розчині сірчаної кислоти, в якому процес гідролізу перебігає швидше, ніж при хімічному синтезі, можна зрозуміти різницю цих показників. Виходячи з цього, можна зробити висновок про те, що більш доцільно використовувати терморозширений графіт, одержаний з бісульфату графіту, синтезованого електрохімічним методом.

Висновки

Показано, що на поверхні терморозширеного графіту, одержаного із бісульфату графіту, синтезованого електрохімічним методом, кисень знаходиться переважно у вигляді фенольних груп, а поверхня ТРГ, одержаного із бісульфату графіту, синтезованого хімічним способом, вкрита більш кислими функціональними групами (карбокислими).

Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії доведено наявність зв'язків між вуглецем і сіркою в ТРГ, одержаному при застосуванні електрохімічного способу синтезу бісульфату графіту.

Література

1. Inagaki M., Nashita N. and Kouno E. Potential change with intercalation of sulfuric acid into graphite by chemical oxidation// Carbon. – 1990. - V.28, N1. – P.48–55.
2. Ярошенко А.П., Попов А.Ф., Шапранов В.В. Технологические аспекты синтеза солей графита// Журн. прикл. химии. - 1994. - Т.67, №2. – С.204–211.
3. Ярошенко А.П., Савоськин М.В. Высококачественные вспучивающиеся соединения интеркалирования графита – новые подходы к химии и технологии// Журн. прикл. химии. – 1995. – Т.68, №8. – С.1302-1305.
4. Sementsov Yu.I., Ryatkovsky M.L., Prikhod'ko G.P., Ogenko V.M., Sidorenko I.G., and Yanchenko V.V. Some aspects of mechanical characteristics formation in exfoliated graphite based carbon materials// Chemistry, Physics and Technology of Surfaces – Kyiv: KM Academia, 2002. – Iss. 7. – P.190–214.
5. А.с. № 1773025, СССР, С 01 В 31/04. Способ получения термически расширенного графита/ Загоровский Г.М., Карпов И.И., Приходько Г.П., Чуйко А.А., Черныш И.Г. и Ливенцова А.В. Заявка № 4841680, 25.07.90.
6. Шапранов В.В., Ярошенко А.П., Кучеренко В.А. Анодное окисление графита до меллитовой кислоты// Электрохимия. – 1990. - Т.26, №9. – С.1130–1135.
7. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – Киев: Наук. думка. – 1981. – 200 с.
8. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons// Carbon. - 1994. – V.32, N5. - P.759-769.
9. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справочник. – М: Химия, 1984. – 256 с.