

РЕФЕРАТ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ

Графит ввиду своего строения способен образовывать соединения внедрения, в том числе с сильными кислотами Бренстеда. Данные соединения при гидролизе дают продукт, называемый окисленным графитом, который под действием термоудара вспенивается с образованием пенографита, обладающего рядом ценных свойств, одним из которых является способность прессоваться без связующего компонента. Благодаря этому свойству пенографит стал основой для получения широкого класса новых перспективных материалов.

В настоящее время значительное количество пенографита перерабатывают в графитовую фольгу и другие прессованные изделия (сальники, прокладки, ленты, жгут). По причине высокой инертности к агрессивным средам, термостойкости в сочетании с упругостью и низкой плотностью, материалы на основе пенографита повсеместно вытесняют традиционные уплотнительные и прокладочные материалы, такие как асбест, поронит, фторопласт.

Однако, несмотря на весомые преимущества материалов на основе пенографита, многие их характеристики и свойства нуждаются в улучшении. Кроме того, с экологической точки зрения, требует усовершенствования процесс промышленного получения пенографита.

Научными исследованиями установлено, что свойства пенографита зависят от процесса его получения, а также от свойств исходного соединения внедрения, что впоследствии будет влиять на характеристики получаемого материала. Стоит отметить, что подавляющую долю пенографита в промышленности получают на основе нитрата графита.

В связи с этим целью данной работы является синтез бисульфата графита и дальнейшее получение и исследование свойств низкоплотного материала (графитовой фольги) на его основе.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

- ✓ синтез бисульфата графита;
- ✓ получение окисленного графита;
- ✓ термическое вспенивание окисленного графита, получение пенографита;
- ✓ прессование пенографита с целью получения графитовой фольги;
- ✓ исследование свойств материала.

I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

I.1. Соединения внедрения графита

Благодаря своей структуре графит способен образовывать ряд специфичных соединений, которые называются *соединения внедрения*, которые подразделяются на *ковалентные соединения графита* (КСГ) и *интеркалированные соединения графита* (ИСГ). При образовании КСГ происходит переход атомов углерода из sp^2 - в sp^3 - гибридное состояние и, как следствие, деформация плоских углеродных сеток [1]. К числу КСГ относят, например, фторид графита и окись графита.

Интеркалированные соединения образуются путём внедрения различных атомов, молекул или ионов между сетками графита без разрушения системы сопряжённых связей. В настоящее время известно, что широкий ряд соединений может быть интеркалирован в межслоевое пространство графита, при этом увеличивается расстояние между соседними графитовыми сетками до индивидуальных величин (d_i), определяемых размером внедряемого вещества [3]. Химические вещества, внедряемые в межслоевое пространство графита, называются *интеркалянтами* (Рис. I.1.1.).

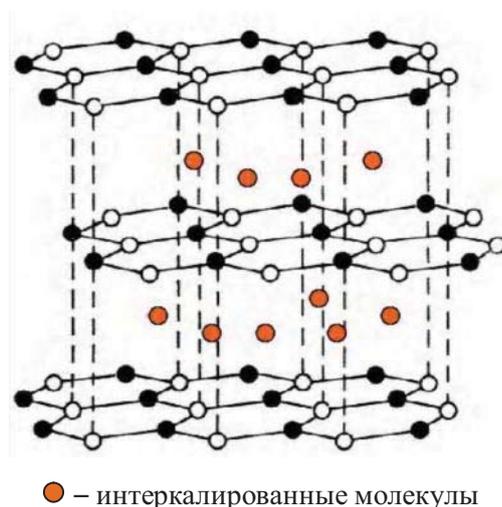


Рис. I.1.1. Графитовые слои с интеркалированными молекулами

Благодаря ароматическому характеру графит в реакциях внедрения ведёт себя как *амфотерное соединение*: он способен принимать электроны от доноров электронов и отдавать электроны акцепторам электронов. Таким образом, интеркалированные соединения разделяют на две основные группы: *донорные и акцепторные* [1]. Широко изучены соединения донорного типа со щелочными и щелочноземельными металлами, лантанидами и др. Примерами таких соединений являются: C_4K , C_8K , $C_{24}K$, C_8Cs , C_6Li , C_8Ba , C_8Yb , C_6Eu и др. [4, 5]. Прямым синтезом с переходными металлами (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo) долгое время не удавалось получить подобные соединения. Непрямой, обходной способ синтеза состоит в осторожном восстановлении (водородом или лучше анион-радикалом, например натрий-нафталидом) слоистых соединений хлоридов соответствующих металлов.

К акцепторному типу относятся соединения внедрения в графит с галогенами, галогенидами и оксигалогенидами металлов, кислотными оксидами, сильными кислотами Брэнстеда и др. Они имеют, как правило, более сложный состав по сравнению с донорными

соединениями (C_9AlCl_3 , C_5CuCl_2 , C_8AsF_5 , C_8ICl , $C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$, $C_{24}^+NO_3^- \cdot 3HNO_3$ и др.) [5].

Синтез первого акцепторного ИСГ (*бисульфата графита*) был осуществлен Шауфхейтелем в 1841 году при обработке графита концентрированной серной кислотой в присутствии концентрированной азотной кислоты, выступающей в роли окислителя [1]. Позднее было установлено, что графит взаимодействует с другими минеральными кислотами, причем в них графитовый слой ведёт себя как *макрокатион* (C_p^+), а внедрённый слой играет роль *макроаниона*. Среди акцепторных соединений с кислотами можно выделить соединения внедрения с HNO_3 , $HClO_4$, H_2SeO_4 , CF_3COOH , H_3PO_4 , $H_4P_2O_7$ и др.

Отличительной способностью ИСГ является возможность получения целого спектра соединений, различающихся составом и строением – *ступеней*. В ИСГ n-й ступени между двумя ближайшими занятыми интеркалянтными слоями находится n слоёв графита (Рис. I.1.2.). Классическое понятие ступени для ИСГ ввёл в конце 30-х годов Рюдорфф. *Номер ступени* – число графитовых слоёв между двумя ближайшими слоями интеркалянта [1]. Синтез ИСГ идёт ступенчато, т.е. сначала образуются высшие ступени, а затем наиболее заполненная – первая. Поэтому возникает вопрос о строгом соблюдении режима синтеза определённой ступени.

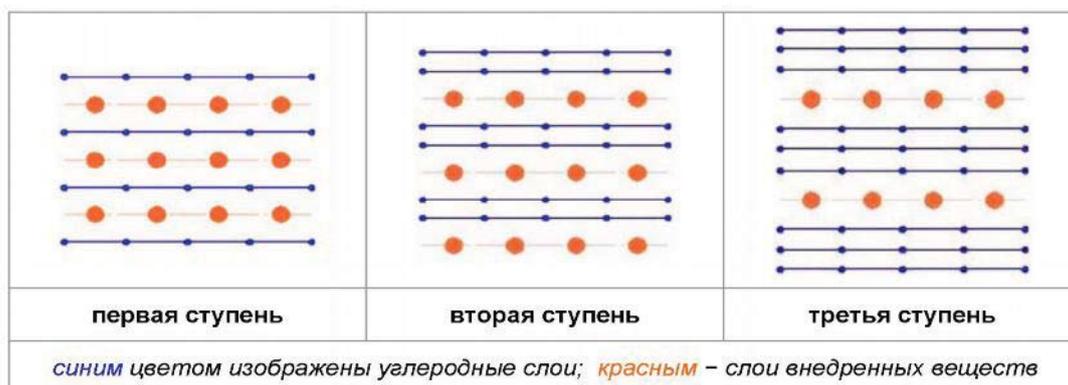


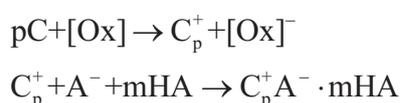
Рис. I.1.2. Схема расположения слоёв в интеркалированных соединениях графита I, II, III ступеней.

Одной из важнейших характеристик ИСГ является *период идентичности* (I_c) в направлении тригональной оси «с». Период идентичности легко определяется по результатам рентгенофазового анализа:

$$I_c = d_i + (n-1) \cdot d_0,$$

где d_i – толщина заполненного слоя, d_0 – межплоскостное расстояние графита, n – номер ступени. Для ИСГ с кислотами первой ступени толщина заполненного слоя d_i находится в пределах $8,0 \pm 0,3 \text{ \AA}$ [6].

Химическая модель образования ИСГ предполагает осуществление *сопряженных реакций окисления и внедрения* (процесс интеркалирования графита требует присутствия окислителя, химического или электрохимического) [5]:



Необходимость сопряжения реакций окисления и интеркалирования обусловлена низкими редокс-потенциалами большинства внедряемых кислот, которые не обеспечивают отбор электронов с графитовой сетки (за исключением азотной и хлорной кислот, являющихся самовнедряющимися агентами [7]). Основными методами синтеза ИСГ с кислотами являются *жидкофазный*, подразумевающий химическую обработку графита в растворе интеркалянта (в присутствии окислителя) и *электрохимический*. В электрохимическом методе графит используется как анод, а электролит содержит растворённый интеркалят [6].

1.2. Бисульфат графита

Бисульфат графита (БГ) – бинарное соединение внедрения с серной кислотой – занимает особое место в ряду акцепторных ИСГ [6,8]. Как известно, серная кислота не внедряется самопроизвольно в графитовую матрицу. Поэтому необходимым условием образования БГ является использование химических *окислителей* ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$, CrO_3 , HNO_3 и т.д.) или *анодного окисления* (электрохимический синтез, анодная поляризация) в концентрированной H_2SO_4 . В этих случаях образуются соединения внедрения состава $C_p^+HSO_4^- \cdot xH_2SO_4$ [9]. Величина x может варьироваться в пределах от 2 до 3,14, однако, наиболее вероятное значение 2,5. Зависимость некоторых свойств БГ от x представлена в таблице (Таблица I.2.1.) [8].

Таблица I.2.1.

Некоторые характеристики бисульфата графита различных ступеней в зависимости от x .

Номер ступени	I	II	III
Стехиометрическая формула	$C_{24n}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$		
	$C_{24n}^+HSO_4^- \cdot 2,5H_2SO_4$		
Период идентичности, I_C , Å	7,98	11,23	14,68
	7,98	11,33	14,72
Заряд макрокатиона C_p^+	$C_{21}^+ - C_{28}^+$	$C_{48}^+ - C_{56}^+$	$C_{72}^+ - C_{84}^+$
	$C_{21}^+ - C_{28}^+$	$C_{48}^+ - C_{60}^+$	$C_{72}^+ - C_{90}^+$
Потенциал образования E, В	1,30 – 1,49	1,02 – 1,30	0,93 – 1,02
	1,30 – 1,49	1,00 – 1,31	0,93 – 1,00

Определение содержание иона HSO_4^- проводят либо *гравиметрическим* [8], либо *титриметрическими* методами.

В зависимости от варьирования концентрации и количества серной кислоты возможно получение различных ступеней (Таблица I.2.2.).

Таблица I.2.2.

Концентрационные границы образования различных ступеней бисульфата графита.

Концентрация H_2SO_4 , %	Номер ступени БГ
≥ 83	I
75–83	II
63–75	III
≤ 50	графит

Определение коэффициента p в формуле бисульфата графита также можно проводить несколькими методами: путём измерения количества окислителя (при электрохимическом синтезе – количества электрического заряда), затраченного на получение бисульфата графита, или окислительно-восстановительным титрованием с FeSO_4 , SnSO_4 .

В фундаментальной работе Рюдорфа [5], посвящённой синтезу и исследованию БГ, установлено, что в I ступени ИСГ (и в частности БГ) на каждый анион HSO_4^- приходится 24 атома углерода с одним положительным зарядом (C_{24}^+), для II ступени – C_{48}^+ , для III ступени – C_{72}^+ . В общей сложности, согласно классической теории количество атомов углерода, на которое приходится один положительный заряд, для n -й ступени выразится формулой C_{24n}^+ .

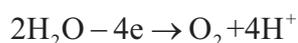
Внедрённый слой в БГ, состоящий из ионов и молекул серной кислоты, представляет собой двумерный неупорядоченный слой с делокализованным зарядом. Тетраэдрическая структура анионов SO_4^{2-} сохраняется, причём каждый анион окружён 6 молекулами кислоты, а каждая молекула – 3 ионами [7], однако происходит их некоторая деформация [3,8]: высота тетраэдров уменьшается от 4,69 Å до 4,63 Å в интеркалированном слое. Соответственно изменяется и плотность внедрённого слоя в БГ – составляет 1,87 г/см³ против 1,84 г/см³ для свободной кислоты.

Внедрение наряду с HSO_4^- ионами нейтральных молекул серной кислоты объясняется делокализацией отрицательного заряда, что способствует повышению устойчивости всей структуры в целом. Наиболее вероятная причина нахождения в слое нейтральных молекул H_2SO_4 – их участие в образовании водородных связей с бисульфат анионами [8].

1.3. Окисленный графит

Интеркалированные соединения графита весьма неустойчивы, поэтому легко разлагаются под действием воды, причём реакция протекает с большой скоростью и приводит к их образованию аддукта, называемого, *окисленным графитом* (ОГ).

В процессе гидролиза вода функционирует в основном как *восстановитель*, частично восстанавливая положительно заряженную графитовую матрицу с выделением кислорода:



или с образованием кислородсодержащих групп ($\text{C}-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и др.) на поверхности графита. Поскольку вода является очень слабым восстановителем – полного разложения ИСГ не происходит. Природа кислородсодержащих групп установлена методом ИК-спектроскопии. В таблице 1.3.1. представлено соотношение полос поглощения ОГ с колебаниями связей.

Таблица I.3.1.

Колебания связей в функциональных группах в составе окисленного графита.

Полоса поглощения, см ⁻¹	Колебания	Примечания
1550–1600	Решёточные колебания графитовой матрицы	В образцах ОГ полоса 1580 см ⁻¹ меняет форму и резко возрастает по интенсивности по сравнению с исх. графитом
3300–3600	Ион SO ₄ ²⁻ , H ₂ SO ₄	Широкая интенсивная полоса свидетельствует о присутствии значительного количества
840–890 1230	–O–O–, C–O, C–C=O, колебания эпокси-групп	Наблюдается сильное увеличение полос –O–O–, связанное, по-видимому, с наличием S ₂ O ₈ ²⁻ ионов.

Кроме того, в ОГ содержится некоторое количество адсорбированной кислоты и воды, которые довольно прочно удерживаются на дефектах графитовой матрицы, а также кислоты в виде остаточных соединений внедрения. Отсюда следует, что ОГ не имеет определённой стехиометрии [13].

Наличие различных продуктов приводит к увеличению массы относительно массы исходного образца графита, на величину, называемую привесом. *Привес* – важнейшая макрохарактеристика ОГ.

Установлено, что в структуре ОГ сохраняется плоский, в значительной мере дефектный характер гексагональных углеродных слоёв, причём межплоскостные расстояния немного увеличены по сравнению с графитом до 3,37–3,42 Å [1,11].

Дефектность ОГ можно наглядно продемонстрировать на образцах ОГ, исследованных с помощью *сканирующей электронной микроскопии*, Рис. I.3.1.

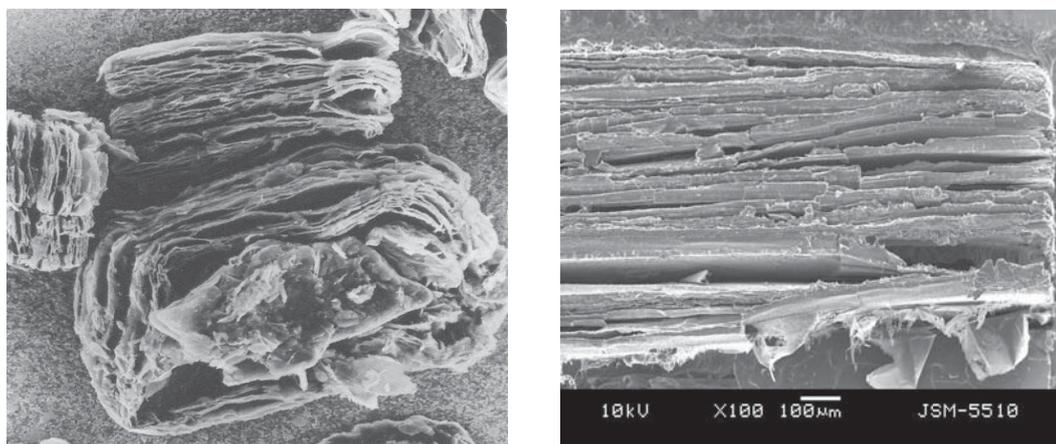


Рис. I.3.1. Микроструктура окисленного графита: 1000 мкм, 100 мкм.

I.4. Пенографит

При нагревании ИСГ разложение интеркалята приводит к сильному расширению частиц графита. Этот эффект наиболее характерен для ИСГ с различными минеральными кислотами, продуктами разложения которых являются газообразные вещества. В связи с токсичностью этих продуктов в производстве используют ОГ.

В процессе термообработки ОГ в межкристаллитной области за счёт образования газообразных продуктов при разложении внедрённых веществ возникает внутрислоевое диспергирующее давление. При этом продукты разложения в виде газовой фазы выходят из графитовой матрицы, как вдоль графитового слоя, так и перпендикулярно к нему. В результате происходит разрыв и сдвиг графитовых слоёв со значительным увеличением объёма вплоть до образования пеноподобной структуры [10].

Продукт вспенивания (*пенографит* ПГ) – представляет собой *частицы «червеобразной» формы*, имеющих сложную микроструктуру (Рис. I.4.1.), определяющую комплекс уникальных свойств как самого ПГ, так и изделий из него.

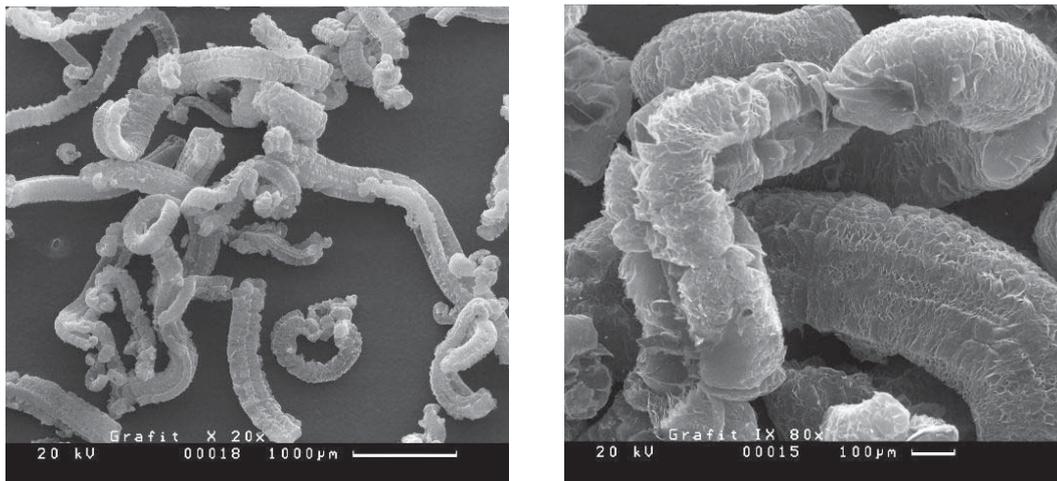


Рис. I.4.1. Микроструктура пенографита: 1000 мкм, 100 мкм.

Рентгенофазовым анализом установлено отсутствие на дифрактограммах ПГ отражений, нехарактерных для кристаллического графита, не обнаружено также остаточных соединений внедрения. По своему химическому составу ПГ представляет собой углерод, однако уровень примесей в ПГ значительно выше, чем у исходного графита. При повышении температуры вспенивания ОГ, полученного из БГ, доля примесей снижается, что объясняется более полным удалением воды, кислоты, летучих продуктов разложения [12].

Одна из самых важных технических характеристик ПГ – *насыпная плотность* ($d_{ПГ}$) – зависит от степени упорядоченности кристаллической структуры исходной матрицы, свойств внедренного вещества (интеркалята), степени внедрения, толщины чешуйки исходного графита, конечной температуры и скорости термолиза. Чем выше степень ИСГ, тем насыпная плотность получаемого ПГ меньше.

Другая важная для промышленности характеристика ПГ (получаемого из БГ) – *количество остаточной серы*, которая увеличивает контактную коррозию на границе металла и изделия из ПГ. Содержание серы уменьшается с повышением температуры вспенивания и с повышением номера ступени исходного БГ [10].

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

II.1. Исходные вещества

1. Природный дисперсный графит, химически очищенный, содержание углерода 99,8%, размер частиц 0,315–0,4 мкм, межплоскостное расстояние 3,349–3,355 Å.
2. Серная кислота, H₂SO₄, ХЧ, концентрацией 94% (ρ = 1,83 г/см³).
3. Дихромат калия, K₂Cr₂O₇, ХЧ.
4. Пероксид водорода, H₂O₂, ХЧ, концентрацией 30% (ρ = 1,11 г/см³).
5. Дистиллированная вода.

II.2. Методика синтеза

II.2.1. Методика синтеза бисульфата графита

Химическое окисление графита проводили с использованием в качестве окислителей дихромата калия и пероксида водорода.

В первом случае, окислительный раствор готовили растворением точной навески дихромата калия в рассчитанном объеме серной кислоты (растворимость K₂Cr₂O₇ в H₂SO₄ порядка 1 г / 100 г) в тefлоновом реакторе. К полученному раствору добавляли навеску порошка графита и при перемешивании выдерживали в течение 40–60 минут при комнатной температуре.

В зависимости от номера ступени *n* получаемого бисульфата графита, реакция окисления идёт согласно уравнению:



Во втором случае, к навеске графита, помещённой в тefлоновый реактор, приливали пероксид водорода и концентрированную серную кислоту в объёмном соотношении 1:15 из расчета $V_{H_2O_2}$ согласно химическому уравнению реакции:



II.2.2. Гидролиз бисульфата графита

Полученный бисульфат графита отделили от избытка серной кислоты методом декантирования, гидролизовали в избытке дистиллированной воды (из расчёта 20 мл воды на 1 г вещества) при перемешивании в течение 30 минут. Затем образцы переносили на воронку Бюхнера с двойным бумажным фильтром. Жидкую фазу отделяли с помощью водоструйного насоса, промывали дистиллированной водой. Полученный окисленный графит сушили в течение суток при комнатной температуре.

На данном этапе определяли привес Δ*m* (%) ОГ по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_{OG} - m_G}{m_G} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_G – масса исходной навески графита, г; m_{OG} – масса окисленного графита, г.

II.2.3. Методика получения ПГ и материала – гибкой графитовой фольги на его основе

II.2.3.1. Получение пенографита с использованием муфельной печи

Получение пенографита заключалось в термической обработке окисленного графита при 900°C. В муфельную печь помещали поддон из кварцевого стекла. Навеску окисленного графита насыпали в ложку из нержавеющей стали и аккуратно и быстро переносили в поддон. Вспенивание проводили в течение 5 секунд. После чего извлекали пенографит из печи, переносили в стакан емкостью 100 мл. с делениями, аккуратно разравнивали до получения ровной горизонтально поверхности, измеряли занимаемый ПГ объём. Затем взвешивали пенографит и определяли насыпную плотность ($d_{ПГ}$) по формуле:

$$d_{ПГ} = \frac{m_{ПГ}}{V_{ПГ}}, \quad (2)$$

где $m_{ПГ}$ – масса пенографита, г., $V_{ПГ}$ – объём пенографита, л.

Выход твёрдого продукта (ВТП) определяли по формуле:

$$ВТП = \frac{m_{ПГ}}{m_{ОГ}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $m_{ПГ}$ – масса пенографита, г., $m_{ОГ}$ – масса окисленного графита, г.

II.2.3.2. Получение пенографита на лабораторной установке для вспенивания окисленного графита и получения графитовой фольги. Процесс получения графитовой фольги

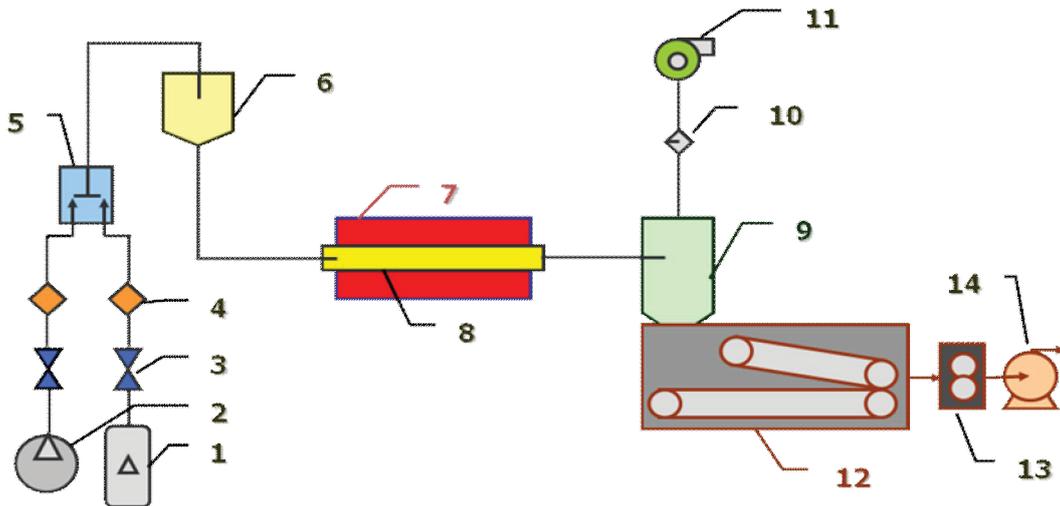


Рис. II.2.3.1. Блок-схема лабораторной установки.

- | | | |
|---|---------------------------|--|
| 1 – воздушный компрессор | 6 – дозатор ОГ | 11 – воздушный насос |
| 2 – газовый баллон (N ₂ , Ar, др.) | 7 – печь вспенивания | 12 – прокатный стан предварительного прессования |
| 3 – вентили | 8 – реактор | 13 – прокатная клеть |
| 4 – регуляторы расхода газа | 9 – бункер-газоотделитель | 14 – узел намотки фольги |
| 5 – измеритель давления газа | 10 – фильтр | |

Технологический процесс получения графитовой фольги начинается с дозирования окисленного графита (Рис. П.2.3.1.). Для этого навеску окисленного графита помещали в тарельчатый дозатор, способный формировать непрерывный поток сырья, подавали поток газа. При этом ссыпающийся с тарелки дозатора и уносимый потоком газа окисленный графит попадал в керамический трубчатый реактор, установленный в шахте горизонтальной электропечи, нагретой до 900°C, где происходило вспенивание и образование пенографита. Полученный продукт попадал в бункер-газоотделитель, предназначенный для отделения от транспортирующих и реакционных газов и сбора пенографита.

На данном этапе также определяли насыпную плотность ($d_{пг}$) и выход твёрдого продукта (ВТП). Для определения насыпной плотности, предварительно взвешенный химический стакан общей емкостью 1200 мл помещали в бункер-газоотделитель, наполняли пенографитом. Затем измеряли массу графита (с точностью 0,01 г). Расчет вели по формуле (2). Выход твёрдого продукта определяли после измерения суммарной массы полученного пенографита по формуле (3).

Далее из полученного пенографита с помощью прессформы и пневматического пресса формировали фольгоиды массой 7 г, размерами 15×15 см, толщиной 1,4–2,4 мм. Полученные образцы прокатывали на прокатном стане сначала предварительно – до 0,5 мм, чтобы избежать образования дефектов (пузырей) на поверхности фольги, а затем докатывали до 0,3 мм.

II.3. Методы исследования

II.3.1. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенофазовый анализ образцов БГ, ОГ и ПГ проводили при комнатной температуре на порошковом дифрактометре ARL X'TRA (корпорация Thermo, США – Швейцария) (Cu-K α излучение, $\alpha = 1,5406$ и $1,5443$ Å, полупроводниковый Peltier детектор) в специальных кварцевых кюветах под рентгеноаморфной плёнкой из тефлона, обеспечивающей фиксацию образцов в кювете и изоляцию от влаги. Съёмку образцов проводили непосредственно после их получения.

Съёмку осуществляли в интервале углов 10 – 60° с шагом сканирования $0,02^\circ$ и скоростью -2° в минуту. Точность определения межплоскостного расстояния при использовании в качестве стандарта кремния высокой чистоты составила $0,001$ Å. Обработку рентгенограмм осуществляли с помощью программ WinScaler и MS Excel 2007.

II.3.2. Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия.

Синхронный термический анализ, представляющий собой совокупность термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии проводили на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449 C Jupiter. Изучение термического поведения образцов окисленного графита проводили в интервале температур 50 – 600°C в потоке азота.

II.3.3. Исследование физико-механических свойств материала:

Упругость и прочность при растяжении.

Механические испытания образцов проводили на универсальной испытательной машине Hounsfield H100KS, управляемой с помощью пакета программ QMat 3.95s.

Определение прочностных характеристик графитовой фольги проводились по методике, разработанной в соответствии со стандартом ASTM F-152-95. Для испытаний подготавливались образцы прямоугольной формы длиной 150 мм шириной 25 мм. Перед началом испытаний определялась масса образцов. С помощью микрометра измерялась толщина каждого образца.

Образцы испытывали на воздухе при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 50 – 55% . Их закрепляли в зажимах, расстояние между которыми равно рабочей длине образца (100 мм). Далее проводили растяжение образца до разрыва. Данные испытаний передавались на компьютер и фиксировались в виде зависимости величины нагрузки от удлинения образца, мм. Программой рассчитывались следующие характеристики материала:

- предел прочности, МПа,
- относительное удлинение образца при максимальной нагрузке, %,

Определение упругих свойств графитовой фольги проводилось в соответствии с методикой, разработанной по стандарту ASTM F-36-95.

Образцы располагали на столе испытательной машины. Сжатие образцов проводили с помощью поршня диаметром $6,3$ мм. Образец нагружали до $23,7$ МПа, выдерживали

1 минуту и полностью снимали нагрузку. Данные при этом передавались на компьютер в виде зависимости величины нагрузки от высоты образца. По результатам испытаний рассчитали следующие характеристики материала:

– сжимаемость, $\frac{H1 - H0}{H0}$

– восстанавливаемость, $\frac{H2 - H1}{H0 - H1}$

– упругость $\frac{H2 - H1}{H1}$, где $H0$ – начальная толщина образца, $H1$ – толщина после

нагрузки, $H2$ – толщина после снятия нагрузки.

Для определения упругих свойств из образцов фольги вырезались образцы круговой формы диаметром 40 мм.

Определение удельной поверхности пенографита.

Для исследования пенографита разработаны и изготовлены специальные адсорбционные ячейки, измерительная емкость которых оснащена крышкой для удобства загрузки низкоплотного материала. Подготовка проб заключалась в нагревании образцов в потоке азота (30 мл/мин) при 250°C в течение 2,5–3 часов для удаления адсорбированной влаги и других легколетучих компонентов. Измерение удельной поверхности пенографита проводилось одноточечным методом: через образец подавалась газовая смесь N_2/He (30 мл/мин), содержание азота в которой составляло 30%. Сорбцию проводили при температуре жидкого азота до тех пор, пока теплоемкость газовой смеси не достигала значений базовой линии. Затем при комнатной температуре измеряли объем десорбированного азота и с учетом предварительной калибровки рассчитывали удельную поверхность образца.

П.3.4. Определение содержания серы в графитовой фольге.

Определение серы проводилось на экспресс-анализаторе на серу АС-7932. Кварцевую лодочку с навеской измельченного образца графитовой фольги помещали в рабочую зону печи при 1100°C с постоянной скоростью потока воздуха. Принцип данного прибора основан на переходе при повышенной температуре соединений серы в газообразные оксиды (в основном SO_2). При этом обеспечивалось поглощение выделяющегося сернистого газа поглотительным раствором, сопровождающееся изменением рН. Поглотительный раствор содержал $BaCl_2$, KCl , 0,1 М р-р. HCl , 30% раствор перекиси водорода, дистиллированную воду. После проведения титрования определяли массовую долю серы в образце на основании показания анализатора ($S, \%$) с учётом значения $S, \%$, полученного в холостом опыте.

III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

III.1. Система ГРАФИТ – H₂SO₄ – окислитель (K₂Cr₂O₇, H₂O₂).

Изначально проведён предварительный синтез бисульфата графита I, II, III ступеней на навесках 2 г графита. Подтверждена стехиометрия количества окислителя (K₂Cr₂O₇, H₂O₂) согласно уравнению реакции для получения необходимой ступени. Отработан способ гидролиза бисульфата графита и процесс получения пенографита (с использованием муфельной печи). Данные и результаты предварительных синтезов представлены в таблице III.1.1.

Таблица III.1.1.

Предварительный синтез бисульфата графита I, II, III ступеней (окислитель K₂Cr₂O₇, H₂O₂).

Ступень	m _{гр.} , Г	m _{окислит.} , Г	V _{H₂SO₄} , мл	I _c , Å	d _i , Å	Δm, %	ВТП, %	дпр, г/л
I	2,00	0,34	18	7,97	7,97	22,8	50,7	1,72
II	2,00	0,17	9	11,36	8,01	9,6	39,2	2,05
III	2,00	0,11	6	14,73	8,03	2,9	30,7	3,48
II (H ₂ O ₂)	2,00	0,37	6,5	11,36	8,01	8,0	36,5	2,70

РФА анализ образцов бисульфата графита проводили непосредственно после их получения ввиду неустойчивости данных соединений.

Затем для получения необходимого количества пенографита был проведён синтез бисульфата графита I, II, III (K₂Cr₂O₇) и II ступеней (H₂O₂) исходя из 25 г графита.

Данные синтезов представлены в таблице III.1.2.

Таблица III.1.2.

Бисульфат графита I, II, III (окислитель K₂Cr₂O₇, H₂O₂).

Ступень	m _{гр.} , Г	m _{окислителя} , Г	V _{H₂SO₄} , мл	I _c , Å	d _i , Å
I	25,00	4,26	235	7,98	7,98
II	25,00	2,13	120	11,36	8,01
III	25,00	1,41	81	14,73	8,03
II (H ₂ O ₂)	25,00	6,05	80	11,36	8,01

Использование H₂O₂ в качестве окислителя не позволяет получить бисульфат графита первой ступени, в отличие от K₂Cr₂O₇ (H₂O₂ – окислитель средней силы). Установлено, что наилучшее количественное соотношение H₂O₂ : H₂SO₄ для получения бисульфата графита II ступени составляет 1 : 15 (по объёму).

Из данных таблицы III.1.2. следует, что толщина заполненного слоя в бисульфате графита уменьшается с понижением номера ступени. Это можно объяснить тем, что для соединений низших ступеней графитовые сетки более окислены, и, соответственно, притяжение между ними и интеркалятом сильнее.

Показано, что варьирование окислителя не влияет на структуру соединения (толщину внедрённого слоя, период идентичности) согласно данным рентгенофазового анализа, представленным в таблицах III.1.1. и III.1.2., а также на дифрактограммах (Рис. III.1.1–2.):

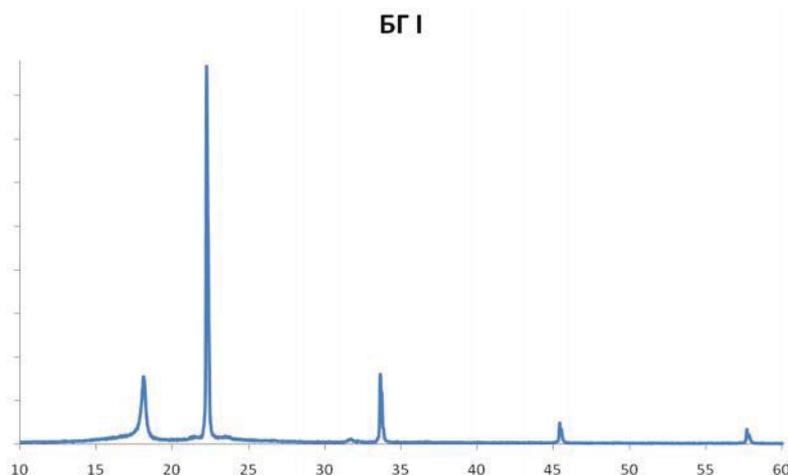


Рис. III.1.1. Дифрактограмма (Бисульфат графита I (окислитель $K_2Cr_2O_7$)).

Таблица III.1.3.

Обчисленные данные дифрактограммы (Бисульфат графита I (окислитель $K_2Cr_2O_7$)).²

Угол, град	Инт., %	$D_{(hkl)}$, Å	hkl
22,28	100	3,9902	002
33,66	18,6	2,6627	003
45,42	5,0	1,9969	004
57,68	3,5	1,5982	005

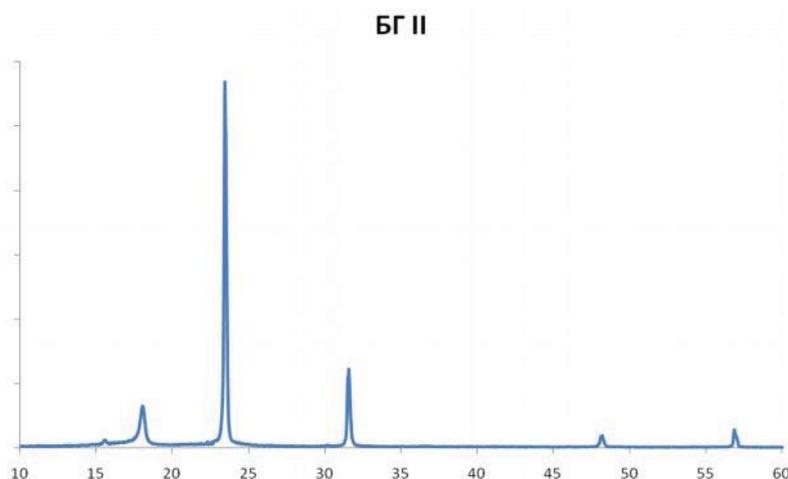


Рис. III.1.2. Дифрактограмма (Бисульфат графита II (окислитель $K_2Cr_2O_7$)).

Таблица III.1.4.

Обчисленные данные дифрактограммы (Бисульфат графита II (окислитель $K_2Cr_2O_7$)).

Угол, град	Инт., %	$D_{(hkl)}$, Å	hkl
15,58	1,7	5,6878	002
23,48	100	3,7889	003
31,56	21,4	2,8349	004
48,16	3,2	1,8895	006
56,7	3,5	1,6253	007

² Здесь и далее отражение 18,06 опущено как отражение, присущее рентгеноаморфной пленке.

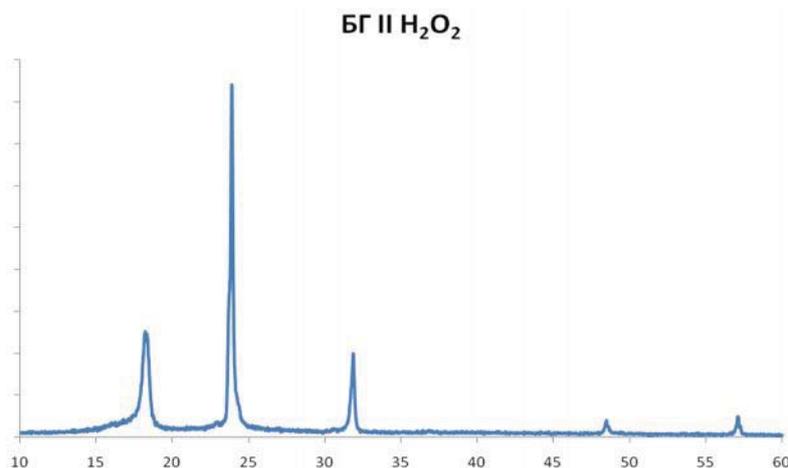


Рис. III.1.3. Дифрактограмма (Бисульфат графита II (окислитель H₂O₂)).

Таблица III.1.5.

Обсчитанные данные дифрактограммы (Бисульфат графита II (окислитель H₂O₂)).

Угол, град	Инт., %	D _(hkl) , Å	hkl
15,98	0,9	5,5463	002
23,86	100	3,7294	003
31,82	22,9	2,8123	004
48,44	3,6	1,8792	006
57,1	5,4	1,6131	007

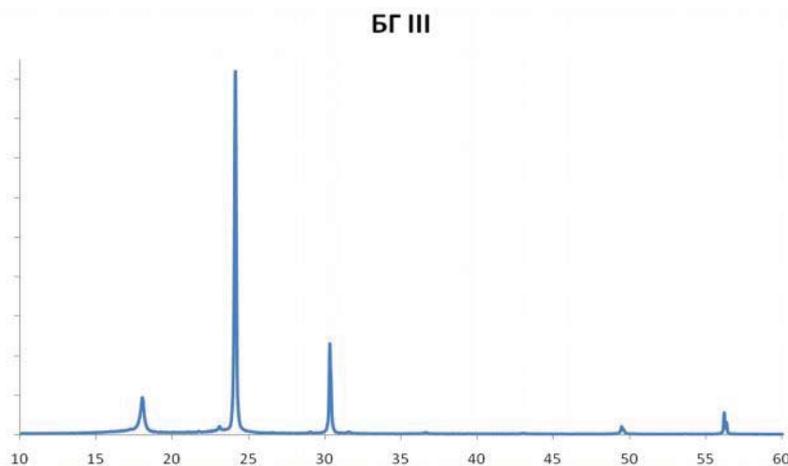


Рис. III.1.4. Дифрактограмма (Бисульфат графита III (окислитель K₂Cr₂O₇)).

Таблица III.1.6.

Обсчитанные данные дифрактограммы (Бисульфат графита III (окислитель K₂Cr₂O₇)).

Угол, град	Инт., %	D _(hkl) , Å	hkl
24,14	100	3,6868	004
30,36	23,6	2,9442	005
49,48	2,0	1,8421	008
56,2	5,2	1,6368	009

Пики на дифрактограммах (Рис. III.1.1–4.) узкие. Это свидетельствует о том, что образцы бисульфата графита хорошо закристаллизованны, а кристаллиты однородны по структуре. По полученным D_(hkl) и соответствующих им индексов hkl произведён расчёт периода идентичности и толщины внедрённого слоя.

III.2. Окисленный графит и пенографит

Сразу после синтеза полученный продукт (бисульфат графита) гидролизовали в 700 мл дистиллированной H_2O . Гидролиз вели постепенно ввиду экзотермичности процесса. Общее время протекания реакции для каждого образца составило 20 минут. Полученные образцы окисленного графита промыли дистиллированной водой, высушили с использованием водоструйного насоса, а затем оставили на воздухе в течение суток. Далее провели определение привеса (Таблица III.2.1.).

Таблица III.2.1.
Привес окисленного графита.

Степень	$\Delta m, \%$
I	16,5
II	9,1
III	2,5
II (H_2O_2)	8,1

Согласно данным эксперимента, с увеличением номера ступени исходного бисульфата графита уменьшается привес окисленного графита. Для соединений первой ступени (в сравнении с соединениями высших ступеней) это можно объяснить тем, что, во-первых, графитовая матрица несёт наибольший положительный заряд, поэтому в процессе гидролиза возможно образование бóльшего числа кислород содержащих групп, во-вторых, количество остаточной кислоты, а также воды, удерживающейся в дефектах графитовой матрицы, и кислоты, в виде соединений внедрения, в данном случае максимально.

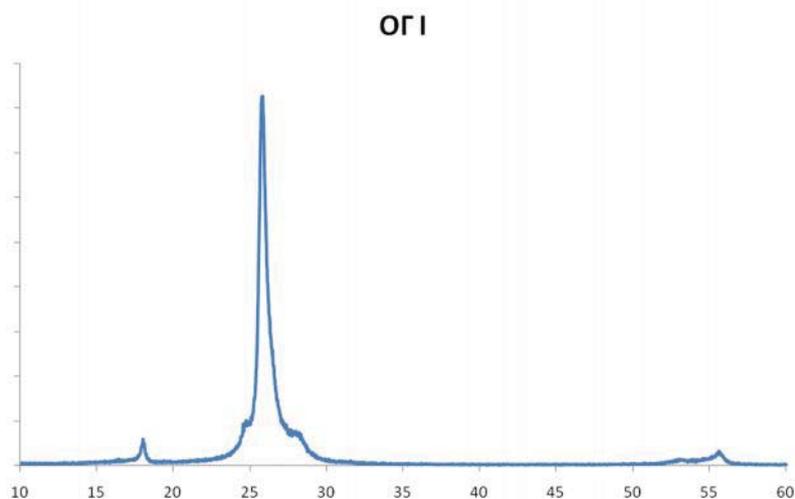


Рис. III.2.1. Дифрактограмма (Окисленный графит (из бисульфата графита I, $K_2Cr_2O_7$)).

Таблица III.2.2.

Обсчитанные данные дифрактограммы (Окисленный графит (из бисульфата графита I, $K_2Cr_2O_7$)).

Угол, град	Инт., %	$D_{(hkl)}, \text{Å}$	hkl
24,78	10,6	3,5930	
25,8	100	3,4506	001
27,72	8,2	3,2183	
27,9	7,8	3,1979	
28,22	7,4	3,1624	
55,6	2,8	1,6530	002

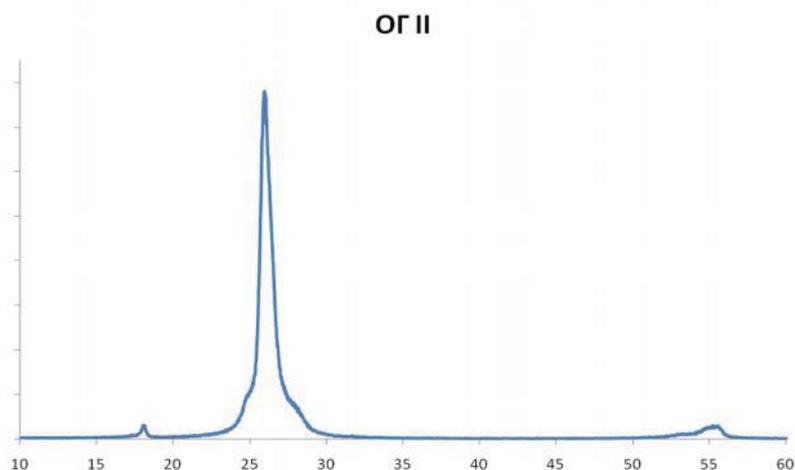


Рис. III.2.2. Дифрактограмма (Оксисленный графит (из бисульфата графита I, $K_2Cr_2O_7$)).

Таблица III.2.3.

Обчисленные данные дифрактограммы (Оксисленный графит (из бисульфата графита II, $K_2Cr_2O_7$)).

Угол, град	Инт., %	$D_{(hkl)}$, Å	hkl
24,82	10,2	3,5860	
25,98	100	3,4297	001
27,8	7,3	3,1971	
29,2	1,8	3,0584	
55,2	2,7	1,6640	002

Согласно данным рентгено-фазового анализа гидролиз приводит к разложению интеркалированного соединения. На дифрактограммах окисленного графита (Рис. III.2.2–3.) присутствуют отражения, характерные для графитовой фазы (25,98 и 55,2), а также отражения, присущие высшим ступеням бисульфата графита. Среднее межплоскостное расстояние в окисленном графите несколько выше, чем в исходном графите. Уширение пиков окисленного графита по сравнению с пиками бисульфата графита говорит о меньшей структурированности вещества.

Образцы окисленного графита изучались методом комплексного термического анализа. На рисунке III.2.4. представлены кривые термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Стоит сказать, что вне зависимости от степени исходного бисульфата графита, кривые имеют схожий вид.

На всех кривых ДСК наблюдается три эндо-эффекта. Первый эффект характеризует процесс удаления связанной воды. Второй эффект, вероятно, вызван процессом разложения поверхностных кислородсодержащих групп. Последний эффект отвечает деинтеркаливанию и испарению остаточной серной кислоты. Температурные интервалы и значения энтальпии тепловых эффектов представлены в таблице III.2.4.

Таблица III.2.4.

Температурные интервалы и энтальпии эффектов при разложении окисленного графита.

	1 ^{ый} -эффект		2 ^{ой} -эффект		3 ^{ий} -эффект	
	$T_{нач} \div T_{кон}, ^\circ C$	$\Delta H, Дж/г$	$T_{нач} \div T_{кон}, ^\circ C$	$\Delta H, Дж/г$	$T_{нач} \div T_{кон}, ^\circ C$	$\Delta H, Дж/г$
I	64,1÷143,5	-121,5	180,2÷257,7	-67,7	304,1÷460,3	-80,8
II	55,8÷151,1	-98,3	181,2÷225,3	-15,7	304,3÷440,5	-16,5
III	59,6÷147,4	-93,6	177,7÷225,7	-14,8	295,0÷420,6	-8,9

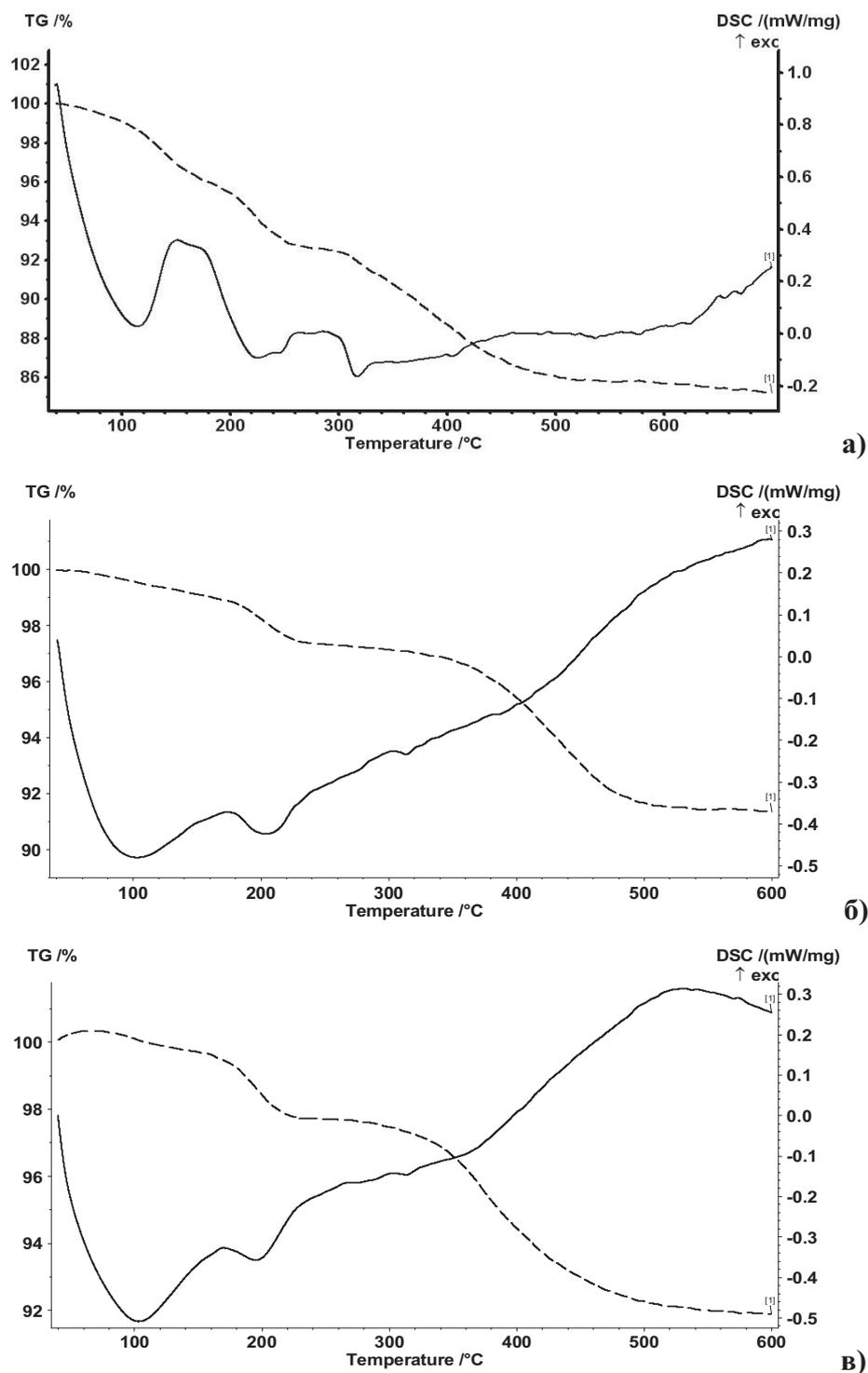


Рис. III.2.4. Кривые термического анализа образцов окисленного графита, полученного на основе:
 а) БГ I ступени, б) БГ II ступени, в) БГ III ступени; (окислитель $K_2Cr_2O_7$).

— — кривые ДСК — — — кривые ТГ

Из таблицы III.2.4. следует: первый эндо-эффект наибольший для окисленного графита, полученного из бисульфата графита I ступени. Это говорит о том, что содержание связанной воды в окисленном графите увеличивается с понижением номера ступени. Величины третьего эндо-эффекта свидетельствуют об уменьшении содержания остаточной (адсорбированной на дефектах графитовой матрицы) кислоты при повышении номера ступени.

Таблица III.2.5.

Соотнесение наблюдаемого теплового эффекта и потери массы, Δm , %.

	1 ^{ый} -эффект	2 ^{ой} -эффект	3 ^{ий} -эффект
I	3,7	3,35	7,08
II	1,21	1,41	5,94
III	1,20	1,42	5,89

Потеря массы окисленного графита для различных ступеней подтверждает выводы, сделанные по результатам тепловых эффектов.

Образцы окисленного графита подвергались термической обработке на лабораторной установке при температуре 900°C в трубчатом реакторе установки. Данные по полученному пенографиту представлены в таблице III.2.4.

Таблица III.2.5.

Свойства пенографита.

Ступень	ВТП, %	дпг, г/л	Удельная поверхность, S, м ² /г
I	65,5	2,71	40
II	81,1	3,48	34
III	77,6	5,06	15
II (H ₂ O ₂)	79,3	4,56	

Из полученных данных следует, что насыпная плотность пенографита понижается с понижением номера ступени исходного бисульфата графита. Это можно объяснить тем, что с понижением номера ступени исходного бисульфата графита в окисленном графите увеличивается количество кислоты и воды, способных при термоударе давать газообразные продукты. В результате при вспенивании межслоевое избыточное давление повышается, что приводит более сильной раздвижке соседних графитовых слоёв и, следовательно, к увеличению объёма, занимаемого пенографитом. Следствием также является увеличение удельной поверхности пенографита.

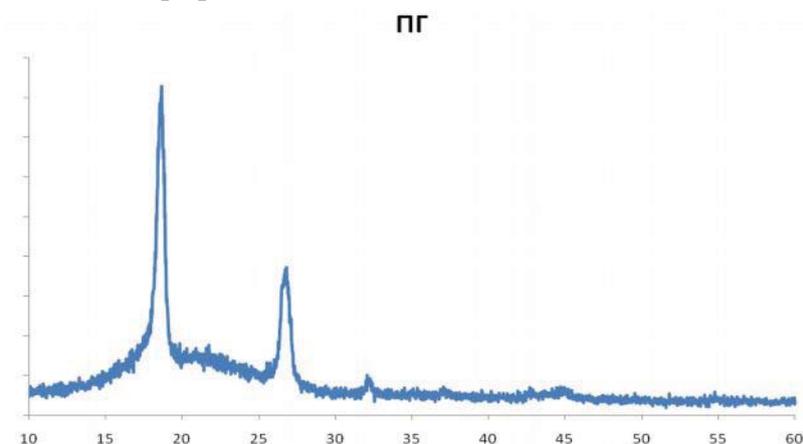
Рис. III.2.3. Дифрактограмма (Пенографит (из бисульфата графита I, K₂Cr₂O₇)).

Таблица III.2.6.

Обсчитанные данные дифрактограммы (Пенографит (из бисульфата графита I, K₂Cr₂O₇)).

Угол, град	Инт., %	D _(hkl) , Å	hkl
25,86	100	3,4585	001
55,20	0,4	1,6640	002

На дифрактограмме пенографита (Рис. III.2.3.) наблюдаются отражения, характерные для графитовой фазы. По сравнению с окисленным графитом и исходным графитом наблюдается значительное уменьшение интенсивностей пиков (Рис. III.2.4.). Это говорит о том, что пенографит не имеет упорядоченной структуры.

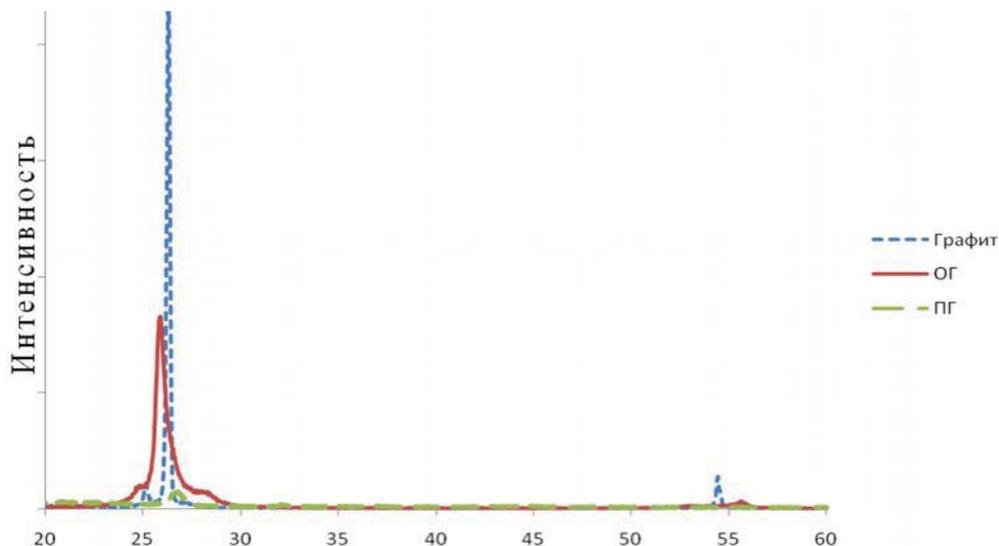


Рис. III.2.4. Дифрактограмма: сравнение интенсивностей пиков графита, ОГ и ПГ.

III.3. Графитовая фольга. Её свойства, характеристики.

Пенографит, полученный вспениванием окисленного графита на экспериментальной установке (линии), спрессовали для получения восьми фольгоидов средней толщины 1,8 мм.

Далее с использованием прокатного стана лабораторной установки получили образцы фольги толщиной $0,3 \pm 0,01$ мм ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$).

Для исследования прочностных и упругих свойств из графитовой фольги вырезали образцы прямоугольной и круговой форм. Данные определений представлены в таблицах III.2.1–4 и на рисунках III.3.1–2.

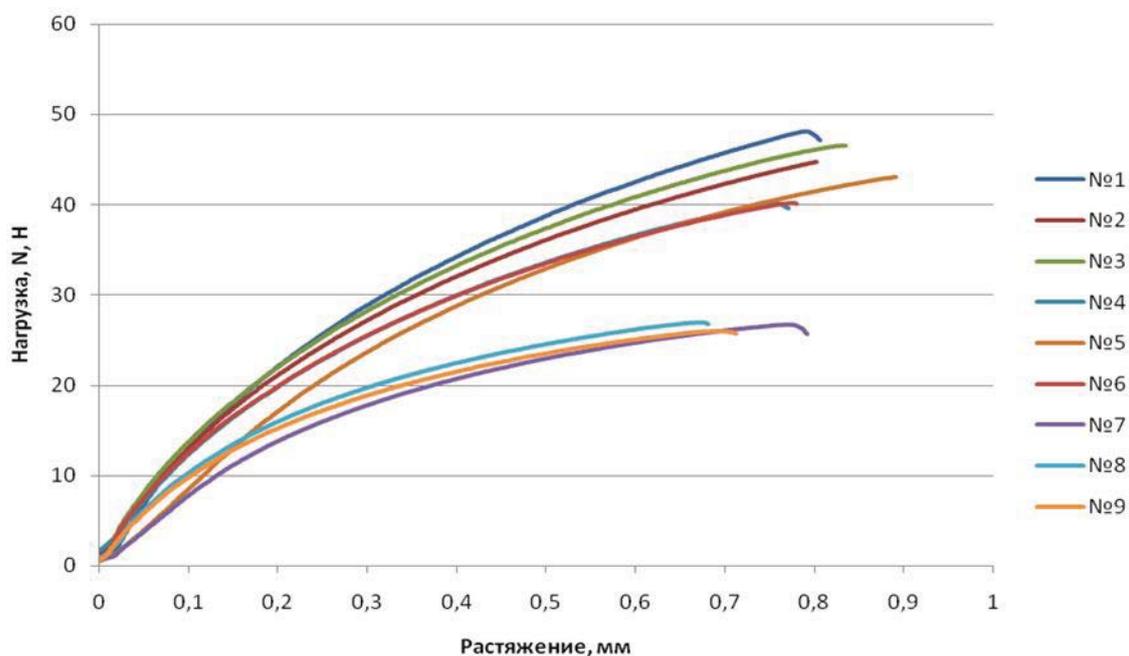


Рис. III.3.1. Прочностные характеристики графитовой фольги (БГ I–III, окислитель $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

На графике выделяются три пучка кривых, отражающих зависимость растяжения образцов фольги от силы нагрузки. Образцы фольги (№1,2,3), полученной из бисульфата графита I ступени, имеют большую прочность, чем образцы №4–9, т.к. выдерживают более значительную нагрузку, подвергаясь при этом максимальному растяжению. Таким образом, согласно полученным данным прочностные характеристики фольги напрямую зависят от номера ступени исходного бисульфата графита, чем выше ступень, тем прочностные характеристики ниже (Таблица III.3.1.).

Таблица III.3.1.

Прочностные характеристики графитовой фольги (БГ I–III, окислитель $K_2Cr_2O_7$).

№ образца	№ ступени исходного БГ	Макс. нагрузка, Н	Предел прочности, МПа	Растяжение, %
1	I	48,07	6,18	0,79
2	I	44,73	5,70	0,80
3	I	46,46	5,96	0,83
4	II	40,18	4,99	0,75
5	II	43,12	5,32	0,89
6	II	40,16	4,99	0,77
7	III	26,69	3,37	0,77
8	III	26,89	3,36	0,67
9	III	26,05	3,24	0,68

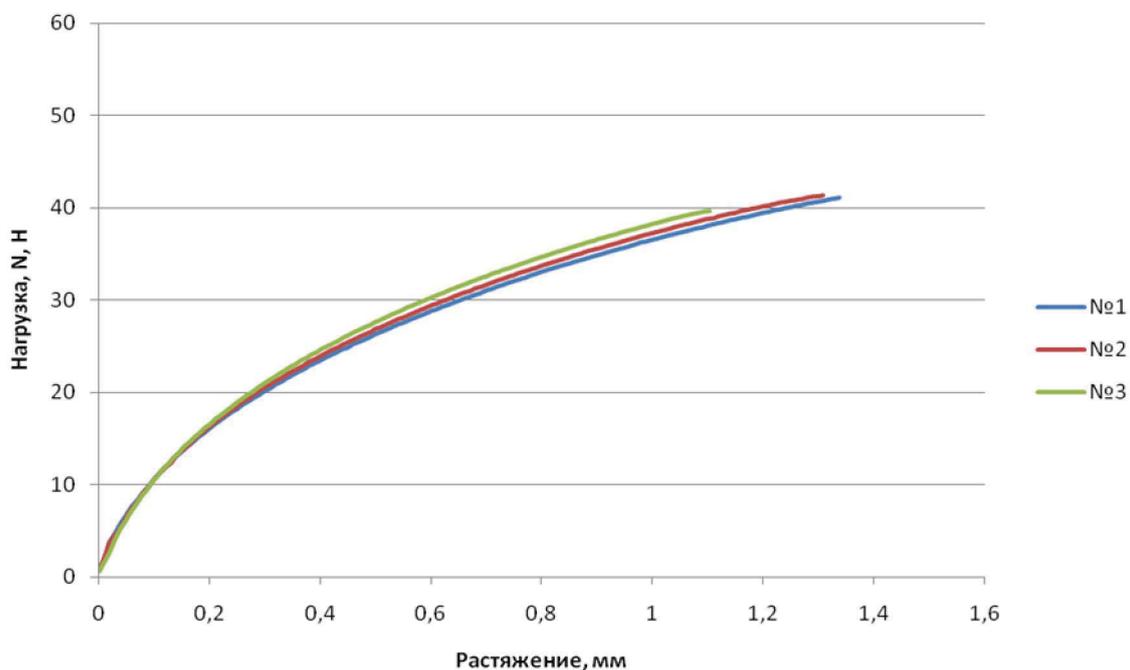


Рис. III.3.2. Прочностные характеристики графитовой фольги (БГ II, окислитель H_2O_2).

Таблица III.3.2.

Прочностные характеристики графитовой фольги (БГ II, окислитель H_2O_2).

№ образца	№ ступени исходного БГ	Макс. нагрузка, Н	Предел прочности, МПа	Растяжение, %
1	II	41,05	5,36	1,34
2	II	41,40	5,32	1,31
3	II	39,60	5,03	1,15

В ходе опыта показано (Таблица III.3.1–2.), что значения максимальной нагрузки и предела прочности для образцов графитовой фольги, полученной из бисульфата графита II ступени (окислитель H_2O_2) немного ниже, а величина растяжения образцов, напротив, превосходит соответствующую величину для образцов фольги (II ступень, окислитель $K_2Cr_2O_7$) практически в два раза.

Таблица III.3.3.

Упругие характеристики графитовой фольги (БГ I, II, III, окислитель $K_2Cr_2O_7, H_2O_2$).

№	H0, мм	H1, мм	H2, мм	Сжимаемость, %	Восстанавливаемость, %	Упругость, %
I	1,88	1,00	1,11	46,70	11,72	10,27
I	1,91	1,01	1,12	46,27	11,88	10,23
I	1,89	1,01	1,11	46,45	11,51	9,99
II	1,98	0,97	1,06	50,63	9,81	10,06
II	1,94	0,94	1,04	51,33	9,70	10,23
II	1,97	0,96	1,05	50,82	9,57	9,90
III	1,91	0,91	0,98	52,43	7,32	8,07
III	1,91	0,92	0,99	52,12	7,52	8,19
III	1,90	0,88	0,95	53,81	7,06	8,22
II	1,84	0,95	1,03	48,07	9,40	8,70
II	1,82	0,96	1,04	47,30	9,34	8,38
II	1,82	0,95	1,03	47,81	9,23	8,46

Как можно заключить из данных таблицы III.3.3., наибольшую упругость имеет фольга, полученная из бисульфата графита I ступени. С увеличением номера ступени упругость уменьшается.

Таблица III.3.4.

Содержание серы в графитовой фольге (БГ I, II, III, окислитель $K_2Cr_2O_7, H_2O_2$).

№ ступени исходного БГ	Содержание серы, %
I	0,23
II	0,20
III	0,18
II (H_2O_2)	0,19

В таблице III.3.4. представлены данные определения содержания серы в образцах графитовой фольги. Чем ниже ступень исходного бисульфата графита, тем больше, как уже было сказано, содержание остаточной серной кислоты в окисленном графите и, следовательно тем выше содержание серы в пенографите и получаемой из него фольги.

Содержание серы в графитовой фольге, полученной из бисульфата графита II ступени (окислитель H_2O_2) несколько ниже, чем в образцах (окислитель $K_2Cr_2O_7$). Количество серной кислоты, используемой в синтезе бисульфата графита с окислителем H_2O_2 , ниже, чем в случае $K_2Cr_2O_7$ (Таблица III.1.2.). Данный факт, вероятно, влияет на количество адсорбированной серной кислоты на дефектах графитовой матрицы, что впоследствии сказывается на содержании серы в окисленном графите.

IV. ВЫВОДЫ.

1. Синтезирован бисульфат графита I, II, III ступеней с использованием в качестве окислителей $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 ; обнаружено, что возможность получения низших ступеней зависит от силы окислителя;
2. Исследована зависимость физико-химических свойств окисленного графита, пенографита и графитовой фольги от номера ступени исходного бисульфата графита и от используемого окислителя;
3. Получены значения основных технологических и физико-химических характеристик материала. Установлено, что наилучшими характеристиками обладает графитовая фольга, полученная из бисульфата графита первой ступени, а именно:

– Макс. нагрузка, Н	46,4 ¹
– Предел прочности, МПа	6,07 ¹
– Упругость, %	10,2 ¹
– Содержание серы, %	0,23;
4. Показано, что, несмотря на то, что технологический процесс производства графитовой фольги с использованием пероксида водорода в качестве окислителя в синтезе бисульфата графита более экологичен, характеристики получаемого материала уступают соответствующим характеристикам графитовой фольги для случая дихромата калия как окислителя.

¹ – приведены средние значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. Пер. с англ.. М.: Мир, 1965. 256 с.
2. Шулепов С.В. Физика углеродных материалов. Челябинск: Metallurgy, 1990. 336 с.
3. Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П. и др. Физико-химические свойства графита и его соединений. Киев: Наук. думка, 1990. 200 с.
4. Новиков Ю.Н., Вольпин М.В. Слоистые соединения графита со щелочными металлами. // Успехи химии. 1971. Т.49. №9 с. 1568-1592
5. Rudorff U. Graphite intercalation compounds. // Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem. 1959 V.1. p. 223-266
6. Авдеев В.В., Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Монакина Л.А., Воронкина А.В. Синтез соединений внедрения в системе $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$. // Неорг. Материалы. 1997. Т.33. №6. с. 699-702
7. Solin S.A. The nature and structural properties of graphite intercalation compounds. // Adv. Chem. Phys. 1982. V.49. p. 455-532.
8. Metrot A., Fuzellier H. The graphite-sulphate lamellar compounds. // Carbon. 1984. V.22. №2. p. 131-133
9. Monyakina L.A., Nikol'skaya I.V. Sorokina N.E., Avdeev V.V. Calorimeter Investigation of Graphite-Sulfuric Acid-Oxidizer System // Ext. Abstr. Program-Bienn. Conf. Carb. 1991. 20th. p. 686
10. Inagaki M., Iwashita N., Kouro E. // Carbon. 1990. №1. V.28. p.49
11. Яковлев А.В., Финоюнов А.И. Терморасширенный графит: синтез, свойства и перспективы применения. // Ж. Приклад. Хим. 2006 Т.11. с. 1761-1771
12. Дядин Ю.А. Графит и его соединения включения. // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т.6. № 10. с. 43-49.
13. Kang F., Zeng Y., Wang H. Effects of Preparation Conditions on the Characteristics of Exfoliated graphite. // Carbon. 2002. V.40. №9. p. 1575
14. Махорин К.Е., Кожан А.П., Веселов В.В. Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой. // Хим. технология. 1985. №2. с. 3-6
15. Ionov S.G., Avdeev V.V., Kuvshinnikov S.V., Pavlova E.P. Physical and chemical properties of flexible graphite foils. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 2000. V. 340. p. 349-354.