

Применение суспензий графит-серная кислота для анодного получения терморасширяющихся соединений

А. И. Финаёнов, Н. Ю. Кузнецова, Н. В. Тимофеева,
В. В. Краснов, Е. В. Яковлева

Рассмотрена возможность использования суспензий графит-серная кислота для анодного получения интеркалированного графита с высокой степенью терморасширения. Подтверждено, что плотность терморасширенного графита (ТРГ) на основе синтезированных соединений зависит от сообщенной удельной емкости, динамика накопления которой значительно выше для суспензионного электрода по сравнению с подпрессованным графитовым анодом.

Ключевые слова: интеркалированные соединения графита, терморасширенный графит, суспензии графит-серная кислота, анодное интеркалирование.

Введение

В настоящее время широко используется терморасширенный графит (ТРГ) для производства гибкой графитовой фольги, уплотнительных материалов и изделий, как компонент различных композитов, для придания электропроводности, огнестойкости, коррозионной устойчивости, в качестве катализатора и носителя каталитически активных веществ [1]. ТРГ получают на основе интеркалированных соединений графита или, в более общем виде, на основе терморасширяющихся соединений графита (ТРСГ). Отличительной особенностью “классических” соединений внедрения графита от ТРСГ является то, что в них сохраняется планарность углеродных слоев и практически отсутствует аморфизация графита. ТРСГ, как правило, образуются в условиях совмещенного процесса интеркалирования с переокислением получаемых интеркалатов. Это происходит при повышенной концентрации окислителя в реакционной среде (химический синтез) или при повышенном потенциале анодной обработки графита (электрохимический синтез), аморфизации графитовой матрицы способствует возможное выделение кислорода [2].

В отличие от химического синтеза интеркалатов графита и ТРСГ, электрохимическое получение

можно вести в управляемом режиме с получением соединений заданных свойств. Это наглядно подтверждается хроновольтамперограммами пластинок пиролитического графита в концентрированной H_2SO_4 , на которых выраженные площадки и пики токов позволяют выделить интеркалаты потенциалов анодной поляризации для синтеза бисульфата графита различных ступеней внедрения и переокисления интеркалатов [3].

Применение дисперсного графита для электрохимического получения ТРСГ осложнено проблемой обеспечения равнодоступности частиц графита в реакциях интеркалирования. Самым простым вариантом создания электронного контакта по всему объему насыпного графитового анода является подпрессовка слоя углеродного материала к платиновому токоотводу [4]. Данный способ обеспечивает избирательный синтез ТРСГ при небольших толщинах слоя графита, и для реализации непрерывного получения продукта требует достаточно сложного оборудования [4, 5]. Кроме того, скорость анодного получения ТРСГ с подпрессованным слоем графита в 1,5 – 2 раза ниже, по сравнению с химическим синтезом. Одним из перспективных направлений интенсификации кинетики электрохимического интеркалирования кислот в графит, а также упрощения оборудования для реализации данного

процесса является использование суспензий графит-кислота, обладающих достаточной электронной проводимостью.

Цель работы — оценка эффективности применения суспензионного графитового электрода для анодного синтеза ТРСГ.

Методика эксперимента

Для проведения экспериментальных исследований использовали среднечешуйчатый китайский графит (GB/T 3518-95, зольность 0,2 %, основная фракция 125 – 250 мкм) и 94 % H_2SO_4 марки ХЧ. Кондуктометрические измерения проводили двухзондовым методом на постоянном токе с использованием платиновых электродов (99,9 %). Анодную обработку графита в составе суспензии осуществляли в электрохимических ячейках, схемы которых приведены на рис. 1 и 2. В обоих случаях токоотводом графитового анода служила платиновая пластина (99,9%), в качестве катода применяли нержавеющую сталь (12Х18Н10Т), в качестве электрода сравнения использовали ртутно-сульфатный электрод (РСЭ), с потенциалом равным 0,47 относительно нормального водородного электрода. Далее все значения потенциалов приведены относительно РСЭ.

Все электрохимические измерения были проведены с помощью потенциостатов П-5848 и Р-30S.

Электрохимическую обработку графита в составе суспензии проводили в ячейке с плоскопараллельными электродами, катод помещали в диафрагменный чехол из полипропиленовой ткани, свободный объем кислоты отсутствовал. Для сравнения анодную обработку графита проводили с подпрессовкой суспензии перфорированным поршнем (0,2 кг/см²). Катод располагался над поршнем в свободном объеме сернокислого электролита [6].

Синтезированные соединения гидролизовали и промывали 10 – 15-кратным объемом дистиллированной воды, высушивали до постоянной массы при 100 °С и терморасширяли при 900 °С в течении 5 с в муфельной печи в атмосфере воздуха. Насыпную плотность ТРГ определяли по стандартной методике (ОСТ 16-0689.031-74).

Результаты экспериментальных исследований

Для определения соотношения в суспензии графит-кислота, обеспечивающего достаточную электронную проводимость, в порцию дисперсного графита дозировано вводили серную кислоту. Как следует из рис. 3 увеличение содержания кислоты в суспензии приводит к росту удельной электропроводности, которая достигает максимума, а затем снижается до электропроводности сернокислого электролита. Превышение электропроводности

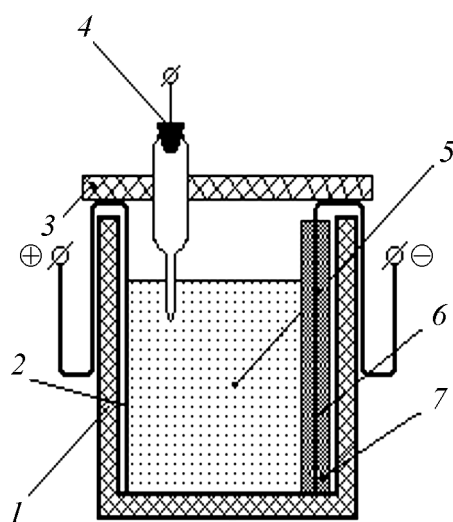


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для синтеза бисульфата графита на основе суспензий с плоскопараллельными электродами: 1 – корпус; 2 – токоотвод анода; 3 – крышка; 4 – ртутно-сульфатный электрод сравнения; 5 – суспензия графит-кислота; 6 – стальной катод (в чехле из полипропиленовой ткани 7).

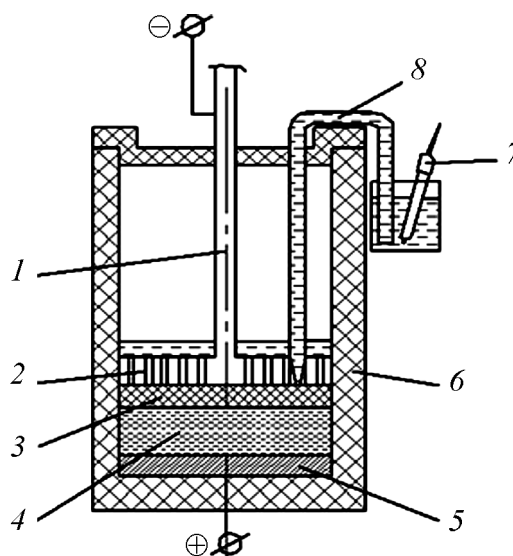


Рис. 2. Схема электрохимической ячейки для электрохимической обработки графитовых суспензий с подпрессовкой: 1 – шток катода; 2 – перфорированный стальной катод; 3 – диафрагма; 4 – анод – суспензия графит-серная кислота; 5 – платиновый токоотвод анода; 6 – корпус из фторопласта; 7 – электрод сравнения; 8 – электролитический ключ.

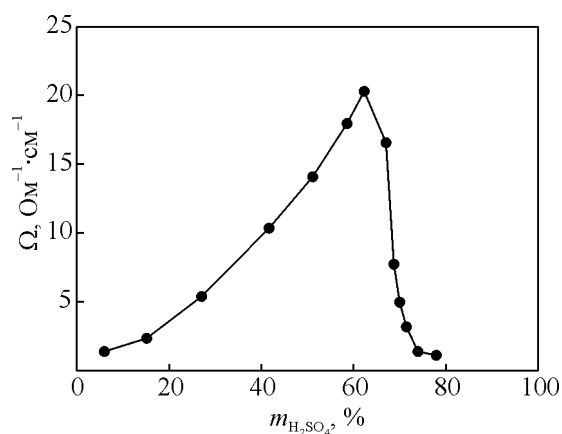


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности смеси графит-серная кислота (94 %) от содержания кислоты.

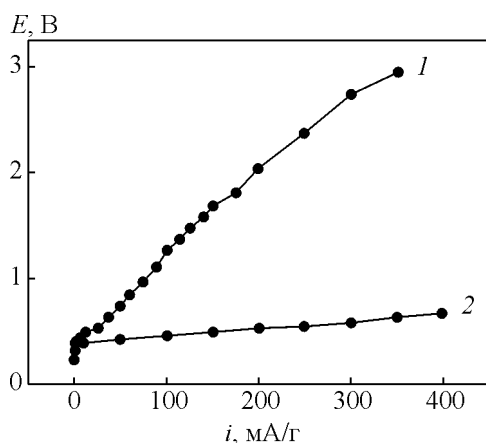


Рис. 4. Нестационарные гальваностатические кривые графитового анода в 94 % H_2SO_4 : 1 – суспензионный электрод, 2 – подпрессованный электрод.

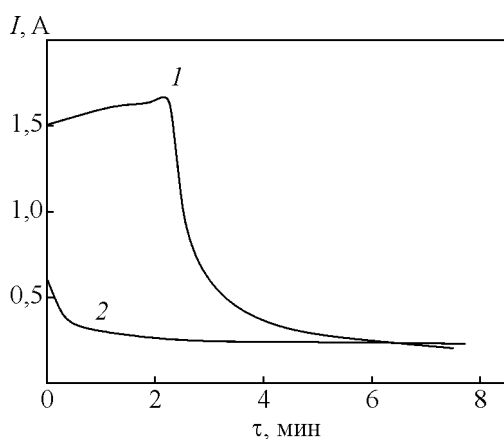


Рис. 5. Изменение тока во времени при потенциостатическом синтезе бисульфата графита в 94 % H_2SO_4 с применением графитовой суспензии (1) и подпрессованного графита (2).

суспензии по сравнению с порошком графита и дальнейшее ее значительное снижение с увеличением содержания кислоты указывает на то, что введение кислоты вызывает перколяцию графитовых частиц, которые выстраиваются в виде углеродных цепей (агломератов) и обеспечивают беспрепятственный перенос электронов. Как следует из рис. 3 содержание кислоты в смеси графит- H_2SO_4 ($C_{H_2SO_4} = 94 \%$) должно составлять 59 – 69 масс. %. В связи с этим все дальнейшие эксперименты проводили при содержании кислоты 70 масс. % (94 % H_2SO_4) в графитовой суспензии. Повышенное содержание кислоты обусловлено необходимостью пропитки диафрагмы и ее внедрением при образовании интеркалированных соединений.

Сравнение нестационарных гальваностатических поляризационных кривых, полученных в ячейках, представленных на рис. 1 и 2, с одинаковой нагрузкой графита (2 г), выявляет, что поляризуемость суспензионного электрода значительно ниже, чем подпрессованного (рис. 4). Более высокая поляризация подпрессованного электрода обусловлена локальным увеличением тока в зонах, контактирующих с перфорационными отверстиями катода (площадь отверстий ~ 48 %). Данные рис. 4 показывают, что плотность тока на подпрессованном электроде не должна превышать 200 мА/г графита, так как при этом потенциал графита достигает ~2,0 В, то есть потенциала интенсивного выделения кислорода. Для суспензионного анода таких ограничений нет.

Анодная потенциостатическая обработка графита в тех же электрохимических ячейках с одинаковой нагрузкой графита (2 г) выявляет, что токи в начальный момент поляризации значительно выше на суспензионном электроде по сравнению с подпрессованным (рис. 5). Для подпрессованного электрода потенциостатическая кривая имеет классический ниспадающий вид. Согласно рис. 5, изменение тока во времени на суспензионном электроде показывает, что некоторое увеличение тока в начальный период времени обусловлено переориентацией и уплотнением графитовых частиц, повышающих электронную проводимость анода в целом. Дальнейшее значительное снижение тока после завершения индукционного периода [7] вызвано интенсивным процессом интеркалирования графитовых частиц. Процесс внедрения анионов и молекул H_2SO_4 в межслоевые пространства графитовой решетки сопровождается значительным увеличением толщины графитовых частиц, уплотнением суспензионного электрода. Практическое совпадение токов свидетельствует о самоуплотнении суспензий до состояния подпрессованного электрода.

Таблица 1

Изменение сообщенной емкости во времени при потенциостатической обработке ($E_a = 1,8$ В) подпрессованного и суспензионного электродов (94% H_2SO_4), масса исходного графита 2 г

Время, t , мин	Сообщенная емкость (Q), (мА·ч)/г		$\frac{Q_{под}}{Q_{сус}} \cdot 100, \%$
	Суспензионный электрод, $Q_{сус}$	Подпрессованный электрод, $Q_{под}$	
2	52,2	15	28,7
4	85,5	24,2	28,3
6	97,1	32,5	33,5
8	106,3	38,8	36,5
10	113,8	46,3	40,7
12	120,5	52,9	43,9
30	180,4	112,8	62,5
60	247,0	179,4	72,6

Таблица 2

Зависимость насыпной плотности ТРГ (900 °С, г/дм³) на основе соединений полученных при потенциостатическом синтезе с сообщением разного количества электричества на подпрессованном и суспензионном электродах

Электроды	Насыпная плотность ТРГ, г/дм ³ при Q , (мА·ч)/г		
	40 – 60	80 – 100	120 – 140
Подпрессованный	2,4 – 2,9	1,3 – 1,6	1,0 – 1,1
Суспензионный	2,3 – 2,8	1,3 – 1,8	0,9 – 1,0

Динамика накопления удельной емкости во времени при потенциостатической обработке графита в составе подпрессованного и суспензионного электродов представлена в табл. 1. С увеличением времени анодной поляризации, то есть стремлением получить соединения с максимальным содержанием интеркалата в бисульфате графита преимущества суспензионного электролита нивелируются. Из табл. 1 следует, что накопление удельной емкости порядка 100 (мА·ч)/г, что обеспечивает весьма высокое качество ТРГ (табл. 2), на суспензионных электродах можно осуществить почти в 3 раза быстрее, чем на подпрессованных. Одновременно табл. 2 показывает, что удельная емкость является основополагающим параметром, определяющим степень терморасширения синтезированных соединений. Одинаковые значения Q не зависимо от вида электродов обеспечивают при терморасширении соединений сопоставимые значения насыпной плотности ТРГ (табл. 2).

Выводы

1. Экспериментально показано, что с изменением массового соотношения графита в смеси с концентрированной серной кислотой возможно полу-

чение электропроводящих суспензий, пригодных для анодного синтеза интеркалированных соединений с высокой степенью терморасширения.

2. Выявлено, что на суспензионных электродах графит-серная кислота скорость анодных процессов при потенциостатической обработке значительно выше, чем на подпрессованных электродах, что позволяет сократить время синтеза и повысить производительность электролизера.

3. Подтверждено, что основным параметром при анодном получении терморасширяющихся соединений графита является сообщенное количество электричества, величина которого не зависимо от скорости накопления и вида электродов определяет степень терморасширения синтезированных соединений.

4. Полученные результаты позволяют заменить сложную конструкцию электролизера непрерывного действия с подпрессовкой слоя графита к токоотводу на более простой вариант с прокачкой суспензии.

Литература

1. Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. Интеркалированные соединения акцепторного типа и новые углеродные материалы на их основе. Изв. Академии наук, сер. хим., 2005, т. 54, вып. 5, с. 1699 – 1716.
2. Яковлев И.П., Назаров А.С., Лисица В.В. Образование аддуктов окиси графита с азотной кислотой. Журнал неорганической химии, 1977, № 6, с. 1523 – 525.
3. Финаёнов А.И., Тимофеева Н.В., Кузнецова Н.Ю., Финаёнова Э.В., Забудьков С.Л. Влияние режима анодной обработки и концентрации серной кислоты на свойства интеркалированных соединений графита. Вестник СГТУ, 2014, № 3 (76), с. 52 – 59.
4. Финаёнов А.И., Апостолов С.П., Краснов В.В., Настасин В.А. Выбор и обоснование конструкции электролизера для синтеза гидросульфата графита. ЖПХ, 1999, т. 72, № 5, с. 767 – 772.
5. Финаёнов А.И., Авдеев В.В., Краснов В.В. и др. Способ получения бисульфата графита и реактор для его осуществления. Патент №2083723 РФ. Оpubл. 10.05.97. Изобретения, 1997, № 19.
6. Апостолов С.П., Краснов В.В., Финаёнов А.И. Электрохимический синтез гидросульфата графита в потенциостатическом режиме. ЖПХ, 1997, т. 70, с. 602 – 607.
7. Яковлев А.В., Забудьков С.Л., Финаёнов А.И., Яковлева Е.В. Терморасширенный графит: синтез, свойства и перспективы применения. Журнал прикладной химии, 2006, т. 79, № 11, с. 1761 – 1771.

References

1. Sorokina N.E., Nikol'skaya I.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. Interkalirovannye soedinenija akceptornogo tipa i novye

- uglerodnye materialy na ih osnove [Intercalation compounds of acceptor type and new carbon materials on their base]. *Izvestiya Akademii Nauk, Seriya khimicheskaya — The Russian chemical bulletin*, 2005, vol. 54, no. 5, pp. 1699 – 1716.
2. Yakovlev I.P., Nazarov A.S., Lisitsa V.V. Obrazovanie adduktov okisi grafita s azotnoj kislotoj [Formation of graphite oxide adducts with nitric acid]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii — Journal of inorganic chemistry*. 1977, no. 6, pp. 1523 – 1525.
 3. Finaenov A.I., Timofeeva N.V., Kuznetsova N.Yu., Finaenova E.V., Zabuđ'kov S.L. Vliyanie rezhima anodnoy obrabotki i kontsentratsii sernoy kisloty na svoystva interkalirovannykh soedineniy grafita. [Anodic treatment and sulfuric acid concentration effect for the properties of intercalated graphite compounds]. *Vestnik SGTU*, 2014, no. 3 (76), pp. 52 – 59.
 4. Finaenov A. I., Apostolov, C. P., Krasnov V.V., Nastasin V.A. Vybor i obosnovanie konstrukcii jelektrolizera dlja sinteza gidrosul'fata grafita [Selection and justification of electrolyzer design for synthesis of hydrosulphate of graphite]. *Zhurnal prikladnoy khimii — Russian journal of applied chemistry*. 1999, vol. 72, no. 5, pp. 767 – 772.
 5. Finaenov A.I., Avdeev V.V., Krasnov V.V. et al. *Sposob polucheniya bisul'fata grafita i reaktor dlja ego osushhestvleniya* [A method of producing of bisulfate graphite and its implementation in reactor]. Pat. №2083723 Ru. Publ. 10.05.97, invention 1997, no. 19.
 6. Apostolov S.P., Krasnov V.V., Finaenov A.I. Jelektrohimi-cheskij sintez gidrosul'fata grafita v potentsiosticheskom rezhime [Electrochemical synthesis of hydrosulphate of graphite in potentiostatic mode]. *Zhurnal prikladnoy khimii — Russian journal of applied chemistry*. 1997, vol. 70, pp. 602 – 607.
 7. Yakovlev A.V., Zabuđ'kov S.L., Finaenov A.I., Yakovleva E.V. Termorasshirennyj grafit: sintez, svoystva i perspektivy primeneniya [Thermally expanded graphite: synthesis, properties and application prospects]. *Zhurnal prikladnoy khimii — Russian journal of applied chemistry*. 2006, vol. 79, no. 11, pp. 1761 – 1771.

Статья поступила в редакцию 24.02.2015 г.

Финаёнов Александр Иванович — *Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского технического университета (413100, г. Энгельс, Саратовская область, пл. Свободы, 17), доктор технических наук, профессор, специалист в области химических источников тока, электрохимического синтеза интеркалированных соединений. E-mail: aif@techn.sstu.ru.*

Кузнецова Наталья Юрьевна — *Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского технического университета (413100, г. Энгельс, Саратовская область, пл. Свободы, 17), аспирант, специализируется в области электрохимического синтеза неорганических соединений. E-mail: kuz.net.sovaNata@yandex.*

Тимофеева Наталья Владимировна — *Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского технического университета (413100, г. Энгельс, Саратовская область, пл. Свободы, 17), аспирант, специализируется в области электрохимического синтеза неорганических соединений. E-mail: doloris@inbox.ru*

Краснов Владимир Васильевич — *Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского технического университета (413100, г. Энгельс, Саратовская область, пл. Свободы, 17), кандидат химических наук, доцент, специалист в области электрохимического синтеза неорганических соединений. E-mail: carbon@techn.sstu.ru.*

Яковлева Елена Владимировна — *Саратовский государственный аграрный университет (410000, Саратов, Саратовская обл., Театральная пл., 1А), кандидат химических наук, доцент, специалист по очистке сточных вод углеродными материалами. E-mail: elenayakovleva@list.ru*

Application of suspensions graphite-sulfuric acid for the anodic producing thermally expanding compounds

A. I. Finayonov, N. Yu. Kuznetsova, N. V. Timofeeva, V. V. Krasnov, E. V. Yakovleva

Presented experimental data on the possibility of using suspensions of the graphite-sulfuric acid to obtain the anode intercalated graphite with a high degree of thermal expansion. It is confirmed that the density of the expanded graphite on the basis of the synthesized compounds depends on the reported of specific capacity which of dynamics accumulation are significantly higher for the electrode of the suspension compared with pre-molded graphite anode.

Key words: intercalation compounds of graphite, thermally expanded of graphite, suspension of graphite-sulfuric acid, anodic of intercalation.

Finayonov Aleksandr — Engels technological institute, branch of Yuri Gagarin State technical University of Saratov (17 Svobody sq, Engels, 413100 Russia), DrSci (Eng), professor, specialist in chemical current sources, electrochemical synthesis, e-mail: aif@techn.sstu.ru.

Kuznetsova Nataliya — Engels technological institute, branch of Yuri Gagarin State technical University of Saratov (17 Svobody sq, Engels, 413100 Russia), postgraduate student, e-mail: kuz.net.sovaNata@yandex.ru

Timofeeva Natal'ya — Engels technological institute, branch of Yuri Gagarin State technical University of Saratov (17 Svobody sq, Engels, 413100 Russia), postgraduate student, specialist in electrochemical synthesis of inorganic materials, e-mail: doloris@inbox.ru

Krasnov Vladimir — Engels technological institute, branch of Yuri Gagarin State technical University of Saratov (17 Svobody sq, Engels, 413100 Russia), PhD, associated professor, specialist in electrochemical synthesis of inorganic materials, e-mail.ru: carbon@techn.sstu.ru

Yakovleva Elena — Saratov State Agrarian University (1A, Teatralnaya sq, Engels, 410000 Russia), Saratov, Russia, PhD, associated professor, e-mail: elenayakovleva@list.ru.