

Сатывалдиева Г.Э., Тойлубаев Э.К., Сатывалдиев А.С.

**ГРАФИТТИ СУУДА ЭЛЕКТР УЧКУНДУК ДИСПЕРСТӨӨ МЕНЕН АЛЫНГАН
ГРАФИТТИН ЖОГОРКУ ДИСПЕРСТҮҮ КҮКҮМҮН ИНТЕРКАЛЯЦИЯЛОО**

Сатывалдиева Г.Э., Тойлубаев Э.К., Сатывалдиев А.С.

**ИНТЕРКАЛИРОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ГРАФИТА,
ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ
ДИСПЕРГИРОВАНИИ ГРАФИТА В ВОДЕ**

Satyvaldieva G.E., Toilubaev E.K., Satyvaldiev A.S.

**THE INTERCALATION OF GRAPHITE FINE POWDER OBTAINED
BY ELECTROSPARK DISPERSION OF GRAPHITE IN WATER**

УДК:546.26-162

Макалада графитти сууда электр учкундук дисперстөө продуктасынын интеркаляциялоого чейинки жана андан кийинки фазалык курамын жана дисперстүүлүгүн изилдөөнүн жыйынтыгы келтирилген. Электр учкундук дисперстөө жана интеркаляциялоо продукталары өлчөмү 5-8 нм болгон кристаллдык графиттин сфера түрүндөгү бөлүкчөлөрүнөн турган нанодисперстүү система болору көрсөтүлгөн.

В статье приведены результаты изучения фазового состава и дисперсности продукта электроискрового диспергирования графита в воде до и после интеркалирования. Показано, что продукты электроискрового диспергирования и интеркалирования представляют собой нанодисперсную систему, состоящую из сферических частиц кристаллического графита с размерами 5-8 нм.

The paper presents the results of a study of the phase composition and dispersion of product of electrospark dispersing of graphite in water before and after intercalation. It was shown that the products of electrospark dispersion and intercalation represent nanodispersible system consisting of spherical particles of graphite crystal with dimensions of 5-8 nm.

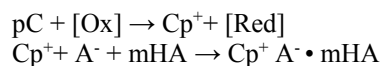
Реакция интеркалирования характерна для многих слоистых соединений, в том числе и графиту [1]. При внедрении атомов или молекул в межплоскостное пространство расстояние между монослоями увеличивается в несколько раз по сравнению с исходной матрицей и образуется новая периодическая структура в направлении тригональной оси. Новая сверхрешетка характеризуется периодом идентичности, который варьируется в пределах 0,8-3 нм. Меняя период идентичности интеркалированных соединений можно управлять их составом и физико-химическими свойствами, что позволяет получать материалы с заданными характеристиками. Взаимодействие графита с одним реагентом (интеркалатом) приводит к образованию бинарного интеркалированного соединения графита (ИСГ) [2]. Впервые синтез бинарного ИСГ акцепторного типа – бисульфата графита

$C_{24}^+ HSO_4 \cdot H_2SO_4$ – проведен в 1841 году обработкой графита в окислительном растворе на основе концентрированной H_2SO_4 с добавлением азотной

кислоты [3]. На сегодняшний день получены ИСГ и с другими кислотами (HNO_3 , $HClO_4$, H_2SeO_4 и др.). Наиболее известными методами синтеза ИСГ с кислотами являются жидкофазный, заключающийся в химической обработке графита в присутствии окислителя в растворе кислоты [3]. Поэтому определенный интерес представляет изучение продуктов интеркалирования высокодисперсных порошков графита, полученных при электроискровом диспергировании (ЭИД) графита, т.к. при этом процессе происходит образование нанодисперсного порошка [4].

Для получения продуктов диспергирования графита в условиях искрового разряда была использована установка, разработанная У. Асановым и его сотрудниками [5] и предназначенная для проведения химического синтеза. Электроискровое диспергирование графита проводилось при следующих электрических параметрах установки; питающее напряжение 220 В, частота следования импульсов 50 Гц, емкость разрядного контура 4 мкФ. Это соответствует значению энергии единичного импульса равной 0,1 Дж. В качестве электродов использовался технический электродный графит, а в качестве жидкой среды – дистиллированная вода.

Согласно литературным данным [2] при интеркалировании графита осуществляется следующие сопряженные реакции окисления и внедрения:



При интеркалировании анионы и молекулы кислоты распределяются в межслоевом пространстве графитовой матрицы.

Большинство интеркалирующие кислоты отличаются низкими окислительными потенциалами и не способны самостоятельно обеспечить отбор электронов с графитовой сетки. Поэтому возникает необходимость сопряжения реакций окисления и внедрения, т.е. присутствие интеркалата (кислоты - HA) и окислителя [Ox]. Фазовый состав конечных продуктов определяется силой и концентрацией кислоты, природой окислителя, времени и температуры обработки. В работе [6] отмечается, что потенциалы внедрения первой ступени зависит от концентрации

серной кислоты. При концентрациях ниже 85% образование бисульфата графита первой ступени не происходит. Это объясняется присутствием в растворах с концентрацией ниже 85% гидратированных молекул серной кислоты $H_2SO_4 \cdot H_2O$, внедрение которых в межслоевое пространство графита не происходит. Поэтому интеркалирование продуктов электроискрового диспергирования графита в воде проводился серной кислотой с концентрацией 95% и в присутствии окислителя – $KMnO_4$ при 25°C в течение 2 ч. Продукт интеркалирования промывался до нейтральной реакции и затем высушивался при 60-70°C.

Фазовый состав исходного и интеркалированного ЭИД-продукта графита установлен методом рентгенофазового анализа, а дисперсность - методом электронной микроскопии. Их дифрактограммы снимались на дифрактометре RINT-2500 HV на медном отфильтрованном излучении, а их микрофотографии - на просвечивающем электронном микроскопе JEOL-2000FX.

На рисунке 1 представлены дифрактограммы исходного и интеркалированного продукта электроискрового диспергирования графита в воде.

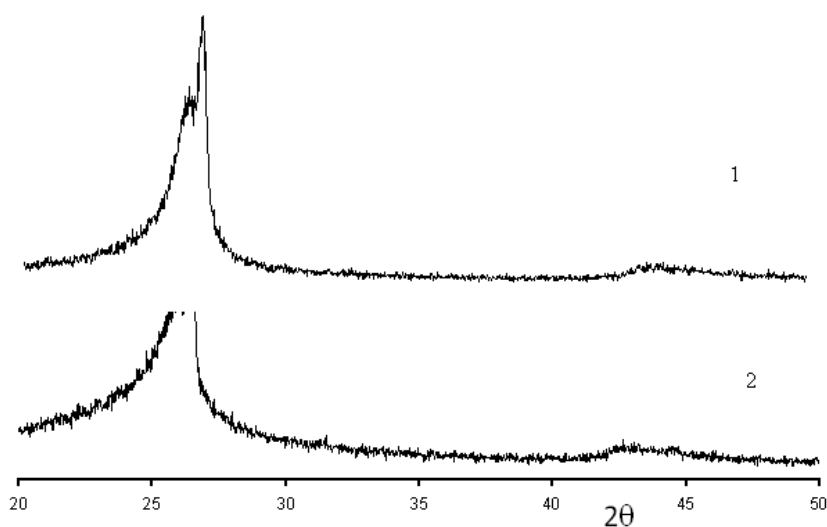


Рис.1. Дифрактограммы исходного (1) и интеркалированного (2) продукта электроискрового диспергирования графита в воде

Из рисунка видно, что дифрактограммы исходного и интеркалированного продукта электроискрового диспергирования графита в воде практически не отличаются. На обеих дифрактограммах имеется интенсивная и широкая линия d_{002} графита.

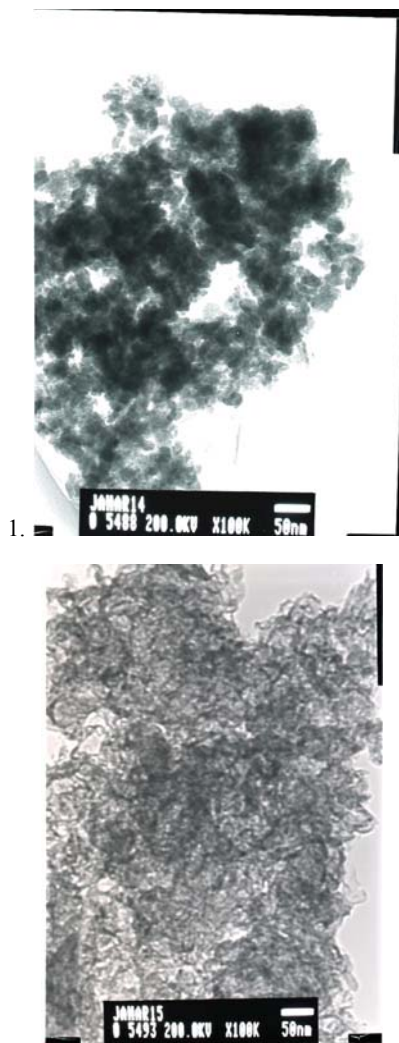
Параметр решетки d_{002} , вычисленный из дифрактограмм для продукта электроискрового диспергирования графита до и после интеркалирования составляет соответственно 6,757Å и 6,742 Å. Согласно литературным данным [1] графит имеет гексагональную решетку с параметрами:

$a = 0,2461$ нм, $c = 0,6708$ нм. Отсюда можно предположить о том, что при электроискровом диспергировании графита происходит образование высокодисперсного порошка графита, а при интеркаляции этого продукта концентрированной серной кислотой не наблюдается структурное изменение. Параметр решетки графита после интеркалирования даже уменьшается. Это, возможно, объясняется способностью интеркалированных соединений графита активно участвовать в реакциях гидролиза [7]. При гидролизе происходит разложение интеркалированного соединения графита с образованием аддукта, называемого интеркалированным или окисленным графитом. Как указано в методической части продукт электроискрового диспергирования графита в воде после обработки интеркалирующей смесью промывался водой до нейтральной реакции. В этих условиях происходит гидролиз интеркалированного

соединения графита с образованием окисленного графита. Окисленный графит содержит кислород содержащие группы на поверхности, адсорбированной кислоты и воды. В структуре окисленного графита сохраняются плоские, хотя и дефектные гексагональные углеродные сетки, межплоскостные расстояния между которыми составляет 3,36-3,39Å [7]. Межплоскостное расстояние полученного нами окисленного или интеркалированного графита составляет 3,37Å.

На рисунке 2 представлены микрофотографии продукта электроискрового диспергирования графита в воде до и после интеркалирования. Анализ микрофотографий

показывает, что по дисперсности и морфологии исходный и интеркалированный продукт электроискрового диспергирования графита в воде не отличаются. Они состоят из сферических частиц с размерами 5-8 нм и достаточно узким распределением по размерам.



Таким образом, методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлен фазовый состав и морфология исходного и интеркалированного продукта электроискрового диспергирования графита в воде. Показано, что продукты электроискрового диспергирования и интеркалирования представляют собой нанодисперсную систему, состоящую из сферических частиц кристаллического графита с размерами 5-8 нм.

Литература

1. Уббелода А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. - М.: Мир, 1965. – 256 с.
2. Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеева В.В. Интеркалированные соединения графита акцепторного типа и новые углеродные материалы на их основе // Изв. Академии наук, сер.хим. – 2005. - №8. – С.1699-1716.
3. Яковлев А.В. Особенности химической и электрохимической технологии синтеза соединений внедрения графита // Вестник СГТУ, 2006, №3 (15), вып.2. – с.67-72.
4. Сатывалдиева Г.Э, Сатывалдиев А.С. О продуктах электроискрового диспергирования графита в воде // Наука и новые технологии. – 2012. - №7. – С.73-74.
5. Асанов У.А., Петренко Б.Я., Денисов С. Установка для получения продуктов электроэрозии металлов // АС. №322249, БН., 1972, №36.
6. Плотникова А.В. Влияние концентрации серной кислоты на условия электрохимического синтеза бисульфата графита // Вестник ЧГПУ, 2013, №12. – С. 269-275.
7. Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Тихомиров А.С. и др. Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита. - М.: МГУ, 2010. – 50 с.

Рис.2 Микрофотографии продукта электроискрового диспергирования графита до (1) и после (2) интеркалирования

Рецензент: к.х.н., доцент Мырзабекова Э.Т.