

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт естественных и точных наук
Факультет «Химический»
Кафедра «Экология и химическая технология»

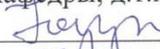
ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой, д.х.н.,
проф.


В.В. Авдин
23 июня 2017 г.

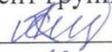
Разработка способа получения расширенного графита

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–18.03.01.2017.468.05.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, профессор
кафедры, д.т.н.


Н.В. Негуторов
23 июня 2017 г.

Автор работы,
студент группы ЕТ-453


А.А. Киреев
23 июня 2017 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,
к.х.н.


К.Р. Смолякова
23 июня 2017 г.

Челябинск 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
Институт естественных и точных наук
Кафедра «Экология и химическая технология»
Факультет «Химический»
Направление 18.03.01 «Химическая технология»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.


В.В. Авдин
23 июля 2017 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу студента

Кириба Артема Азиковича

(Ф. И.О. полностью)

Группа ЕТ-453

1 Тема работы

Разработка способа получения
расширенного графита.

(название)

утверждена приказом по университету от «23» июля 2017 г. № 835

2 Срок сдачи студентом законченной работы 21 июня 2017 г.

3 Исходные данные к работе

1. Свойства природного графита Машикского месторождения.
2. Диссертация: Краснов А. В. "Электронно-химический синтез оксидов графита на основе сульфидной графит-вермикулита"

4 Содержание расчетно-пояснительной записки (перечень подлежащих разработке вопросов)

1. Литературный обзор. Изучение свойств интеркалированных соединений графита и терморасширяемого графита.
2. Теоретические основы получения интеркалированных соединений графита и терморасширяемого.

5 Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей, плакатов, слайдов презентации)

Презентации результатов работы. В Power Point. Тезисы, задачи работы, шлодизна проведения эксперимента, результаты эксперимента. В виде графиков и таблицы. Выводы

Всего 14 листов

6 Консультанты по работе, с указанием относящихся к ним разделов работы

Раздел	Консультант	Дата, подпись	
		Задание выдал (консультант)	Задание принял (студент)
Лит. обзор	Иванов Н.В.	Иванов	Иванов
Методички.	Иванов Н.В.	Иванов	Иванов
Воспитательные резуль	Иванов Н.В.	Иванов	Иванов

7 Дата выдачи задания 1 марта 2017 г.

Руководитель Иванов (подпись руководителя) | Иванов Н.В. (И.О. Ф.)

Задание принял к исполнению Иванов (подпись студента) | А.А. Куршев (И.О. Ф.)

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Наименование этапов выпускной квалификационной работы	Срок выполнения этапов работы	Отметка о выполнении (отметка руководителя)
Лит. обзор	1 мая 2017	Иванов
Методич. часть	10 июня 2017	Иванов
Воспитательные резуль	23 июня 2017	Иванов
методич.		

Заведующий кафедрой Иванов | Иванов Н.В. (И.О. Ф.)

Руководитель работы Иванов | Иванов Н.В. (И.О. Ф.)

Студент Иванов | А.А. Куршев (И.О. Ф.)

АНОТАЦИЯ

Киреев А.А. Разработка способа получения расширенного графита. – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ; 2017, 52 с., 16 ил., библиогр. список – 25 наим.

Цель исследования – разработать способ получения расширенного графита.

Задачи исследования:

1. Изучить свойства каменноугольных пеков;
2. Изучить свойства нефтяного кокса;
3. Ознакомиться с методиками определения вязкости;
4. Исследовать зависимость вязкости пеков различной температуры размягчения от температуры нагрева;
5. Исследовать зависимость вязкости коксопексовых композиций различного состава от температуры нагрев;

Работа может быть полезна работникам производств, в которых активно используются каменноугольные пеки и их композиции с нефтяным коксом: углеграфитового, электродного, металлургического, пекококсового и других.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	8
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Графит.....	11
1.1.1 Гексоганальная модификация кристаллической структуры графита	11
1.1.2 Ромбоэдрическая модификация кристаллической структуры графита	12
1.2 Основные типы графитов и углеродов.....	14
1.3 Дефекты кристаллической решетки графита	14
1.4 Физические свойства графита	15
1.5 Химические свойства	17
1.6 Нахождение в природе.....	18
1.7 Интеркалированный графит	19
1.8 Терморасширенный графит.....	23
1.9 Применение графита	24
2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА	27
3 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	30
3.1 Исходное сырье.....	30
3.2 Методика электрохимического синтеза ИСГ	30
3.3 Гидролиз бисульфата графита.....	32
3.4 Получения терморасширенного графита	32
3.5 Методика определения насыпной плотности терморасширенного графита	32
3.6 Методика определения удельной поверхности природного графита.....	33
3.7 Методика определения зольности графита	33
3.8 Методика определения рН водной вытяжки терморасширенного графита	34

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	35
4.1 Получение ИСГ с 84 % серной кислотой, на основе которого получен ТРГ	39
4.2 Получение ИСГ с 50 % серной кислотой, на основе которого получен ТРГ	41
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	43
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	44

ВВЕДЕНИЕ

Современный научно–технический прогресс, инновационные технологии, бурное развитие техники, предъявляют все более жесткие, высокие требования к материалам, их свойствам и процессу получения. Возникает необходимость обновления выпускаемой продукции, повышение ее технического уровня и улучшения эксплуатационных показателей. Все это невозможно без разработки новых материалов с необходимыми характеристиками и заданным сочетанием свойств.

Одним из таких материалов является терморасширенный графит (ТРГ) или пенографит. Обладая всеми положительными качествами графита: химической стойкостью; низким коэффициентом трения; термостойкостью. ТРГ обладает способностью формироваться в изделия различной формы без применения какого – либо связующего. ТРГ отлично прокатывается в фольгу, из которой изготавливают уплотнительные кольца и прокладки различной формы, которые в дальнейшем эксплуатируются в агрессивных средах до 400°С. Материалы изготовленные на основе ТРГ обладают не только высоким значением термостойкости, но и пластичными свойствами и низкой газопроницаемостью.

К настоящему времени существуют большое количество публикаций о структуре и методах получения интеркалированного соединения графита, терморасширенного и окисленного графита, о влиянии технологических параметров на свойства получаемых материалов. Некоторые методы получения ТРГ могут не отвечать основным параметрам производительности и требовать доработок, или же полной замены на более современные и инновационные методы.

Целью настоящей работы является получение ТРГ электрохимическим способом и изучение закономерностей влияния концентрации серной кислоты на процесс интеркалирования.

Поставленная цель требует решения следующих задач:

1. Разработать установку синтеза интеркалированных соединений графита
2. Оценить влияние концентрации H_2SO_4 и условий анодной обработки на свойства терморасширенного графита;
3. Разработать методику электрохимического синтеза терморасширенного графита.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Человечеству углерод известен с древнейших времен, прежде всего как алмази уголь. Как индивидуальный химический элемент углерод был признан Лавуазье в конце XVIII века и получил свое название (Carboneum) от латинского carbo – уголь. В «Основах химии» Д.И. Менделеев писал, что «Ни в одном из элементов такой способности к усложнению не развито в такой мере как в углероде». Эти слова подтверждаются существованием десятков аллотропных модификаций углерода: алмаз, фуллерены, карбины, графит, нанотрубок. Это эталон прозрачности и «абсолютно» черное тело; металл и диэлектрик; сверхтвердый и сверхлегкий материал; пара – и диамагнетики; теплоизолятор и является одним из лучших проводников тепла; полуметалл и полупроводник. Такие уникальные свойства – причина того, что и чистый углерод, и содержащие его материалы служат объектами фундаментальных исследований и применяется в бесчисленных технических процессах. Все выше перечисленное ярко свидетельствует о том, что углерод имеет колоссальное значение для дальнейшего научно – технического прогресса человечества.

Среди веществ, обладающих 2D решеткой, графит занимает особое место вследствие своей способности к образованию множеств интеркалированных соединений графита (ИСГ). ИСГ обладают регулярной слоистой структурой, высокой анизотропией свойств, а также возможностью вариации составов интеркалированного слоя.

В настоящее время хорошо изучены акцепторные интеркалированные соединения с сильными кислотами H_2SO_4 и HNO_3 , которые лежат в основе получения таких уникальных углеродных материалов как пенографит (ПГ), окисленный графит (ОГ) и различные композиты, обладающие многофункциональным назначением. Обе кислоты необходимы для технологии, для интеркалирования серной кислотой необходимо использование анодной поляризации, а если процесс проводится химическим окислением, то в H_2SO_4 дополнительно вводят окислитель ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, HNO_3 , H_2O_2 и другие), однако наилучшим образом происходит интеркалирование азотной кислотой, данный агент является самовнедряющимся. Все возрастающий интерес к прикладным и фундаментальным проблемам данного научного направления вызван не только огромными возможностями целенаправленного создания материалов с

необходимыми сочетанием свойств, но и широкой областью применения ИСГ и их производных.

Разумеется, что для успешного решения прикладных задач, необходимы фундаментальные исследования в данной области. Вследствие чего, изучение закономерностей процессов образования и физико – химических свойств ИСГ, понимание взаимосвязи между условиями синтеза, составом, структурой и свойствами этих соединений является актуальной задачей.

Так как графитовая матрица обладает амфотерными свойствами и вследствие частичного переноса заряда, было получено большое количество интеркалированных соединений графита акцепторного и донорного типа. Одним из наиболее изученных областей прикладных и фундаментальных исследований принадлежат соединениям акцепторного типа с широко известными кислотами – азотной и серной, которые являются технологическим сырьем для получения углеродных материалов, включая графитовую фольгу и пенографит. В 1954 году появилось сообщение о синтезе тройного ИСГ, содержащего три различных интеркалата в межслоевом пространстве. Синтез тройных интеркалированных соединений графита (ТИСГ), которые содержат не менее двух интеркалатов, открывает ресурс неограниченного варьирования свойств и структур, например, образование би – и ко – интеркалированных ИСГ.

Одним из основных методов синтеза ИСГ является электрохимический, где графит является анодом, а электролитом – раствор интеркалата, и жидкофазный, смысл которого заключается в химической обработке графита в окислительном растворе кислоты.

Способность к интеркаливанию и заполнению межплоскостных пространств связана с силой кислоты, которая выражается константой диссоциации pK_{α} , и природой окислителя, которая влияет на степень окисления графитовой матрицы, что определяет возможность получения различных ступеней ИСГ. Состав ИСГ определяется количеством углеродных слоев между двумя ближайшими слоями внедренноинтеркалата, называемые ступенями. Номер ступени n представляет одну из главных характеристик ИСГ, которая определяет физико – химические свойства как соединения графита, так и материалов на его основе. Так как степень внедрения является важнейшей характеристикой ИСГ, то необходимость разработать технологию управляемого синтеза n ступени ИСГ, которая позволит в зависимости от природы интеркалата и окислителя провести оценку протекающих

в системе реакций: переокисление, образование ИСГ, объемного окисления графитовой матрицы и так далее.

1.1 Графит

Кристаллическая структура графита, наиболее распространенная полимерная модификация углерода. Структура состоит из плоских параллельных слоев, состоящая из правильных гексагонов. Три электрона каждого атома углерода кристалла образуют ковалентные связи между атомами слоя, π – электроны – обеспечивают молекулярную Ван – дер – Вальсову связь между атомами находящимися в параллельных слоях. Энергия σ – связей примерно на порядок выше энергии π – связей (2,6 – 3,2 эВ и 0,4 – 0,27 эВ соответственно). Энергия π – связей уменьшается по мере увеличения расстояния между атомами. Слабое Ван – дер – Вальсовое взаимодействие между слоями и слоистое строение графита дают возможность внедрить различные вещества между углеродными слоями. Это приводит к образования интеркалированных соединений графита. Графит – термодинамически устойчивая в обычных условиях аллотропная модификация углерода. Он представляет собой жирное на ощупь вещество от черного до темно– серого цвета с металлическим блеском (в зависимости от дисперсности и происхождения).

1.1.1 Гексоганальная модификация кристаллической структуры графита

В природных условиях графит встречается в отложениях, из которых можно выделить частички, представляющие собой почти совершенные кристаллы. Микроскопические исследования показывают, что они представляют собой плоские пластинки, у которых углы между боковыми гранями составляют 60° . Структура графита одна из первых, которая изучалась с помощью рентгеновский лучей. Из этих исследований следовало, что атомы углерода в графите располагаются в параллельных слоях (см. рисунок 1). Расстояние между слоями в элементарной ячейке в направлении оси с при комнатной температуре равно 0,3538 нм. Несколько отличное значение с получено для цейлонского естественного графита ($c = 0,3544$ нм).

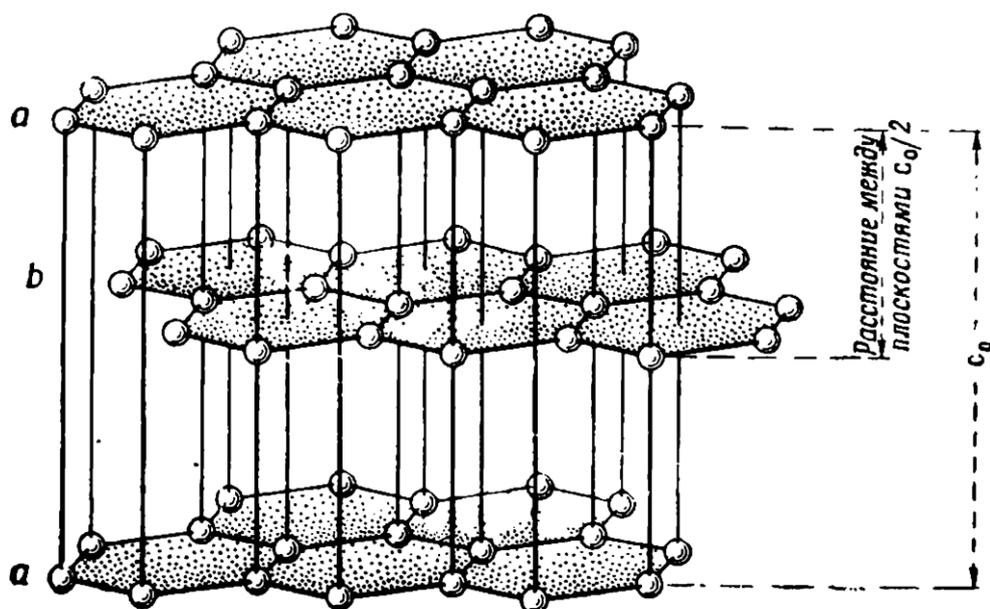


Рисунок 1 – Структура графита гексагональной модификации

Каждый слой состоит из гексагонально– связанных друг с другом атомов углерода с расстоянием $C - C$ 0,415 нм. Согласно идеализированной кристаллической структуре, предложенной Берналом, эти слои плоские; атомы углерода в каждом слое располагаются точно под центром правильных гексагонов в соседнем верхнем слое, причем порядок упаковки выражается чередованием слоев ababab. Эта последовательность означает, что по отношению к некоторой фиксированной оси с третий слой будет иметь точно такое же расположение атомов, что и первый и так далее.

1.1.2 Ромбоэдрическая модификация кристаллической структуры графита

В ромбоэдрической решетке были обнаружены такие же слои плоских шестигранных сеток. Однако в отличие от гексогональной кристаллической решетки где каждый третий слой имеет точно такое же расположение атомов, что и первый, то в ромбоэдрической структуре каждый третий слой находится в таком отношении ко второму, в каком второй относится к первому и только каждый четвертый слой имеет точно такое же расположение атомов, что и первый (см. рисунок 2). Вследствие чего вдоль оси с получается следующая последовательность: abcabc. В результате исследований было найдено соотношение между ромбоэдрической упаковкой и гексагональной, доля ромбоэдрической модификации в естественных графитах может достигать 30%.

Почти полное отсутствие ромбоэдрической упаковки в искусственном графите и переход ромбоэдрической структуры в гексагональную при нагревании до 2000 – 3000 °С свидетельствует о большой стабильности последней модификации.

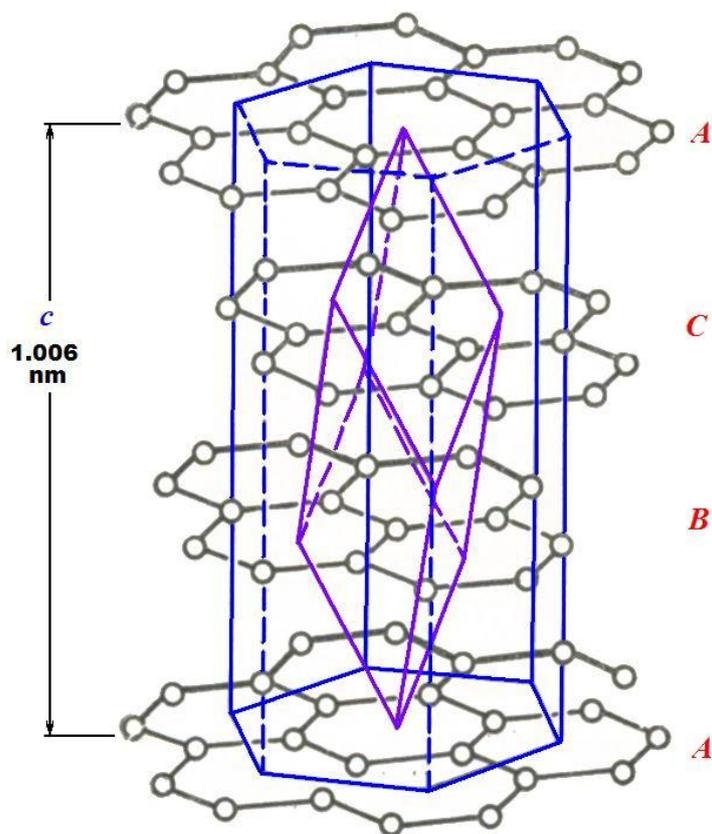


Рисунок 2 – Гексагональная структура графита

Обработка горячими крепкими кислотами также приводит к перестройке атомных слоев и подавлению структуры, соответствующей последовательности abc, с образованием гексагональной модификации. Так как не происходит заметных потерь углерода, то можно предположить, что под воздействием крепкой кислоты слои в углеродных сетках становятся подвижными и смещаются в новые отношения к соседним слоям положения. Механические и химические воздействия изменяют относительное содержание ромбоэдрической модификации графита, что можно объяснить движением плоскостей углеродных сеток друг относительно друга. Например, измельчение в порошок хорошо кристаллизованного графита может повысить долю ромбоэдрической структуры с 4 до 15%.

Описанные структуры характерны для монокристалла графита. Реальные тела состоят из множества областей упорядоченности углеродных атомов, имеющих конечные размеры, отличающиеся на несколько порядков для различных образцов углеродистых тел графитовой или графитоподобной структуры. Структура этих областей может приближаться к идеальной решетке графита или отличаться от нее за счет искажений как внутри слоев, так и за счет неправильностей их чередования. Кроме того, в реальных графитовых телах имеется некоторое количество неупорядоченных атомов (аморфный углерод), занимающих пространство между кристаллитами или внедренных между слоями. Эти атомы могут находиться в sp , sp^2 или sp^3 – гибридном состоянии.

1.2 Основные типы графитов и углеродов

Много недоразумений происходит в связи с тем, что в литературе для углерода разного происхождения встречаются различные наименования: графит, кокс, ретортный уголь, сажа, ламповая сажа, древесный уголь, животный уголь и так далее.

В настоящее время слово «графит» означает углерод, в котором атомы располагаются слоями, ориентированными по отношению друг к другу по типам упаковок абили abc. В случае углерода с неправильной «турбостратной» структурой, в котором слои не находятся в определенном кристаллографическом соответствии с друг другом, или углерода с заметным количеством других дефектов необходимо эти дефекты особо оговаривать и каким – то образом классифицировать. Есть три основных типа графитов почти с идеальной структурой:

1. естественный графит;
2. искусственный графит, который обычно образуется при дегидрогенизации и полимеризации углеводородов из конденсированной или газовой фазы.
3. выделение графита, кристаллизующиеся в процессе выплавки чугуна (спелевый или киш – графит);

1.3 Дефекты кристаллической решетки графита

Любой структурной характеристике идеализированной трехмерной решетки графита может соответствовать некоторый дефект. Разнообразие и устойчивость различных дефектов структуры в графите имеет первостепенное значение при

объяснении многих свойств твердого углерода. Наиболее подходящими методами при исследовании дефектов в почти идеальной структуре графита являются рентгеновские и другие дифракционные методы. Если концентрация дефектов очень мала, рентгеновские методы оказываются недостаточно чувствительными. В этом случае для оценок можно воспользоваться методами, основанными на изучении электрических или химических свойств.

Структурные дефекты удобно разделять на две группы:

1. дефекты относящиеся к нарушениям между слоями: совершенные плоские гексагональные сетки из атомов углерода могут быть смещены так, что будет нарушено чередование слоев, характерное для ромбоэдрической и гексагональной структуры, то есть сохраняется параллельность слоев, но нарушен порядок в последовательности укладки слоев.

2. дефекты в связях углеродной решетки – дефекты в связях углеродной решетки. К ним относятся вакансии и их группы, атомы примесей, внедренные в гексагональный слой, дефекты изомерных связей, когда часть атомов имеет гибридизацию sp^3 , краевые дефекты.

Основные виды дефектов в связях углеродной решетки:

1. Краевые дефекты, когда связь C–C не может образоваться, например, если одна макромолекула не находится в плоскости своих ближайших соседей.

2. "Дырочные" или "клещевидные" дефекты, когда при разрушении связей образуются пустоты или разрывы в гексагональной сетке углеродных атомов. У клещевидных дефектов могут возникать винтовые дислокации или другие искривления гексагональной сетки.

3. Дефекты двойникования, когда на линии двойникования возникают чередующиеся кольца, состоящие из четырех и восьми атомов.

Кроме того, существуют химические дефекты (включения инородных атомов в углеродную сетку) и дефекты, связанные со смещением атомов из своих нормальных положений в решетке.

1.4 Физические свойства графита

Так как кристаллическая структура графита, состоит из плоских параллельных слоев, состоящая из правильных гексагонов, графит обладает резко выраженной анизотропией. Вдоль слоев графит легко расщепляется на тонкие пластинки.

Особенности кристаллической структуры графита и слабые связи между слоями обуславливают скольжение слоев относительно друг друга даже при малых значениях напряжений сдвига в направлении скольжения. Это свойство определяет использование многих углеродистых материалы в качестве антифрикционных материалов, которые за счет слабых сил сцепления между соприкасающимися поверхностями работают без смазки.

Графит обладает хорошей электропроводностью. При повышении температуры электропроводность увеличивается. В связи с этим температурный коэффициент сопротивления графита, в отличие от металлов, для графита отрицателен.

Графит при атмосферном давлении и температурах от 0 до 4000°С является стабильным материалом. Переходу из ромбоэдрической модификации в гексагональную соответствует изменение энтальпии $0,14 \pm 0,04$ ккал/моль. Теплота сублимации графита при 4300°С равна 140 ккал/атом.

Углеродное тело, находящееся под постоянной нагрузкой, даже при относительно низких температурах со временем деформируется. Это явление получило название крипа или ползучести. При температурах до 2800К ползучесть можно объяснить скольжением разного рода дислокаций, а выше этой температуры вступает в силу диффузионный механизм. В интервале 2900–3100К скорость ползучести значительно чувствительнее к изменению температуры и напряжения. Увеличение напряжения от 13,7 до 22,5 МПа увеличивает скорость ползучести в 13 раз.

Ползучесть графита описывается тремя стадиями: неустановившейся ползучестью, когда скорость ползучести снижается; установившейся, с постоянной скоростью; ускоренной ползучестью, скорость которой во времени растет, что приводит материал к разрушению.

В монокристалле графита перенос тепла осуществляется, главным образом, вдоль слоев атомов углерода, что приводит к анизотропии теплопроводности, которая графита определяется тепловыми колебаниями решетки монокристалла.

Коэффициент светопоглощения графита постоянен для всего спектра и не зависит от температуры лучеиспускания тела; для тонких графитовых нитей он равен 0,77, с увеличением кристаллов графита светопоглощение уже находится в пределах 0,52–0,55.

Графит может быть подвергнут изгибанию и резанию. Графитовая проволока легко сгибается и закручивается в спираль, а при вальцевании дает удлинение около 10%. Сопротивление на разрыв такой проволоки равно 2 кг/мм^2 , а модуль изгиба равен 836 кг/мм^2 .

Важнейшими свойствами графита являются пластичность и жирность. Эти свойства определяют широкое использование графита в промышленности. Чем выше показатель жирности графита, тем меньше коэффициент трения, это позволяет использовать графит в качестве смазочного материала, а также создавать тонкие пленки при натирании графитом поверхности твердых тел.

1.5 Химические свойства

При обычных условиях графит химически инертен. При достаточно высоких температурах он соединяется со многими элементами, проявляя восстановительные свойства. С большинством металлов, бором и кремнием графит образует карбиды. С водородом графит начинает реагировать при 1200°C , со фтором – выше 900°C . При пропускании электрического разряда между угольными электродами в атмосфере азота образуется циан. Температура начала взаимодействия графита с кислородом воздуха по разным источникам различна: от 400 до 600°C (вероятно, в зависимости от степени дисперсности).

Графит не смачивается большинством расплавленных металлов и расплавленным стеклом.

В присутствии избытка воздуха графит начинает окисляться с заметной скоростью при 750°C . Температура начала окисления может несколько отличаться для различных марок графитов в зависимости от природы исходного сырья, содержания минеральных примесей и температуры термической обработки. Графит не растворяется в растворителях органического и неорганического происхождения, не взаимодействует со многими кислотами, растворами щелочей и солей. При некоторых реакциях структура кристалла разрушается не полностью. Таковы реакции с сильными окислителями, приводящие к образованию графитовой окиси. Графит теряет свои металлические свойства и превращается в диэлектрик.

1.6 Нахождение в природе

Основные морфологические виды графита: аморфизированный, плотнокристаллический (комовый) и чешуйчатый. Чешуйчатые графиты делят на крупно-, средне- и мелкочешуйчатые. Различают их и по толщине чешуйки. Наиболее крупночешуйчатые графиты – мадагаскарские. Крупночешуйчатые графиты в больших объемах добывают в Канаде, Китае и Корее. К мелкочешуйчатым относят, например, графиты Баварского месторождения (Германия). Плотнокристаллические графиты имеются в Шри-Ланке, России, Австрии, Канаде, Великобритании и т.д.

Природные графиты различной структуры имеются на всех материках. Добычей и переработкой графита занимаются такие страны как: Мексика (100 тыс. т), США (100 тыс. т), Китай (185– 250 тыс. т), Южная Корея (33– 100 тыс. т), Северная Корея (25– 75 тыс. т), Бразилия (более 45 тыс. т), Россия (20– 25 тыс. т) и др.

Одно из наиболее молодых месторождений находится в штате Сонора (Мексика) – возникло в Юрский период (около 170 млн. лет назад), наиболее древнее из месторождений графита – Дин Бей (Канада) – имеет возраст 2,5 млрд. лет. Однако наибольшее распространение графитовые руды имеют в метаморфических толщах докембрия. Например, графитовые жилы в Индии, Китае, Узбекистане, Шри-Ланке, на Украине, в Бурятии (Ботокольское месторождение) образовались в докембрийских толщах различного возраста (2400– 1700 млн. лет).

Искусственные графиты обычно получают из нефтяного кокса (наполнителя) и каменноугольного пека (связующего). Вместо каменноугольного пека в качестве связующего могут быть использованы синтетические смолы, например, фурановые или фенольные. При необходимости введения добавок применяют природный графит и сажу. Формование заготовок осуществляют методом экструзии или прессования. Полученные заготовки подвергают ступенчатой термообработке без доступа воздуха для карбонизации (до 1300– 1500°C) и, затем, графитации (до 2400 – 2700°C).

Разновидностью искусственного графита является пирографит, получаемый медленным осаждением на нагретой до ~2500°C поверхности углерода при термическом разложении углеводородов. Пирографит практически не обладает пористостью, ему свойственна анизотропия свойств.

Возможно получение искусственного графита методом нагревания антрацита до высоких температур ($\sim 2200^{\circ}\text{C}$) без доступа воздуха и некоторыми другими методами. Применяют искусственный графит в ядерной энергетике и в некоторых других целях.

1.7 Интеркалированный графит

Слоистое строение графита и слабое Ван – дер – Вальсовое взаимодействие между ароматическими сетками определяют возможность внедрения различных веществ между углеродными слоями. Это приводит к образованию ИСГ. Изучение указанного взаимодействия и образующихся новых структур необходимо не только для практики в связи с использованием углеродных материалов в самых разнообразных областях, но представляет собой большой научный интерес в связи со специфическим изменением кристаллической и электронной структуры графита. Необходимость композитов на основе углерода с определенными физико– химическими и механическими свойствами также стимулирует исследования таких слоистых соединений углерода.

Для получения конечного продукта с заданными свойствами в качестве интеркалянта могут быть использованы: фтор, щелочные металлы, серная кислота, хлориды и фториды некоторых металлов, фосфорная кислота, смесь серной и азотной кислот, азотная кислота, смесь серной и уксусной кислот, хлорная кислота и др. вещества. Интеркалирование кислотами в большинстве случаев проводят в присутствии окислителя: оксида хрома (VI), перекиси водорода, перманганата калия, бихромата калия, персульфата аммония и т.д. Интеркалирование щелочными металлами проводят под высоким давлением в запаянных ампулах. По механизму реакции различают химическое и электрохимическое (методом анодного окисления) интеркалирование.

Процесс интеркалирования сводится к внедрению молекул и ионов интеркалянта в присутствии окислителя между слоями кристаллической решетки графита. При этом происходит увеличение межслоевого расстояния углеродной матрицы (см. рисунок 3).

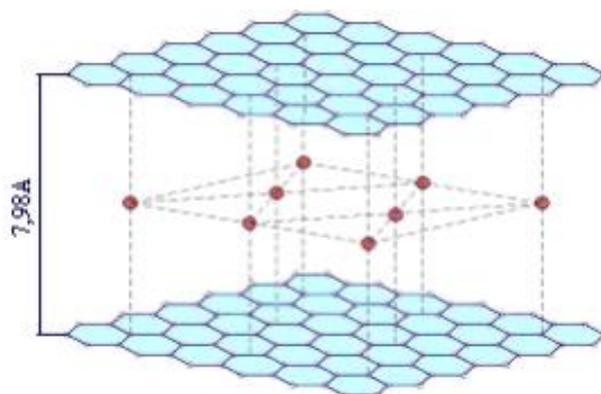


Рисунок 3– Схема кристаллической решётки интеркалированного графита

Распределение слоев внедренных веществ между углеродными слоями принято называть ступенями внедрения (см. рисунок 4).

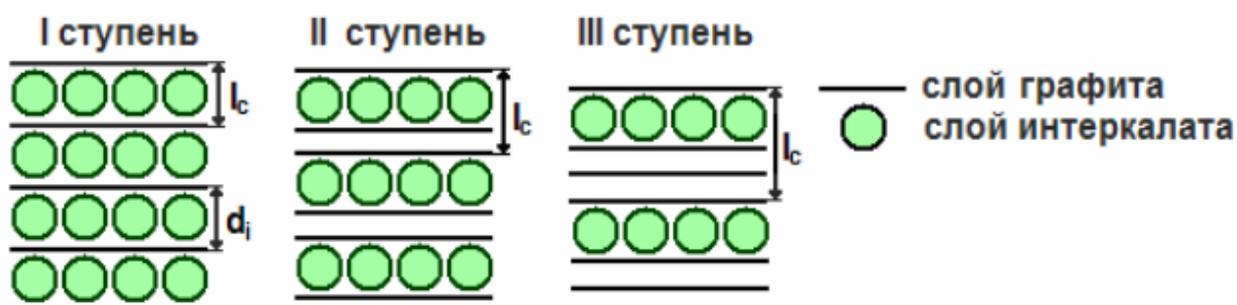


Рисунок 4 – Классическое строение интеркалированных соединений графита

Когда углеродные слои чередуются со слоями внедренного вещества, то есть достигается максимальная концентрация вещества, ИСГ характеризуется первой ступенью внедрения. Если внедренное вещество чередуется с двумя углеродными слоями образуется вторая ступень, при третьей – с тремя углеродными слоями и так далее. Всего ступеней внедрения может быть до 10 – 11.

Новая сверхрешетка характеризуется периодом идентичности, который варьируется в пределах 0,8– 3 нм. Изменяя период идентичности интеркалированных соединений можно управлять их физико– химическими свойствами и составом, что позволяет получать материалы с заданными характеристиками. Взаимодействие графита с одним интеркалятом приводит к образованию бинарного интеркалированного соединения графита. Впервые синтез бинарного ИСГ акцепторного типа – бисульфата графита проведен в 1841

году обработкой графита в окислительном растворе на основе концентрированной H_2SO_4 с добавлением азотной кислоты.

Интеркалированные соединения бывают:

1. Донорные. Соединения с щелочными металлами, лантанидами, сплавами этих металлов, металлами, полученными при восстановлении галогенидов переходных металлов, главным образом хлоридов, соединений металлов с водородом, полярными и ароматическими молекулами. В последнем случае углеродные сетки связываются с атомами металла, образуя своеобразные металлические комплексы.

2. Акцепторные относятся к типу $C_{8n}A$, где в качестве акцепторов могут служить соединения с кислотами (H_2SO_4 , HNO_3), галогенами (Cl_2 , Br_2), галогенидами и оксигалогенидами ряда металлов в их высшем окисленном состоянии, кислыми окислами (N_2O_5 , SO_3), сульфидами некоторых металлов. Соединения акцепторного типа сохраняют диамагнитное состояние углеродной матрицы в отличие от донорных, которые парамагнитны.

На данный момент известны ИСГ с кислотами (H_2SeO_4 , $HClO_4$, HNO_3 , и др.). Наиболее известными методами синтеза ИСГ с кислотами являются: электрохимический, графит является анодом, а электролитом – раствор интеркалята; жидкофазный, заключающийся в химической обработке графита в присутствии окислителя в растворе кислоты, и э. Основные закономерности процесса образования ИСГ с кислотами рассмотрены в фундаментальных работах Рюдорфа и Гофмана.



В процессе окисления происходит перенос электронов с графитовых сеток, что приводит к образованию макрокатиона C_p^+ . При достижении некоторого потенциала на графитовой сетке, определяемого как пороговый потенциал интеркалирования, начинается процесс внедрения анионов, сольватированных молекулами кислоты.

Природа окислителя влияет на глубину протекания реакции (степень окисления графитовой матрицы) так, что состав интеркалированных соединений зависит от окислительной способности реагента [Оx]. Необходимо отметить, что некоторые концентрированные кислоты (HClO_3 , HNO_3) имеют такую высокую окислительную способность, что дополнительного реагента не требуется. HClO_4 и HNO_3 являются и окислителями графитовой матрицы и интеркалатами, что обеспечивает спонтанное внедрение указанных самовнедряющихся кислот в графитовую матрицу. Например, в 90–98%–ной HNO_3 преобладает процесс самопроизвольного внедрения, причем электрический ток тормозит указанный процесс.

Интеркалированные соединения графита характеризуются слабым взаимодействием интеркалата с графитовой матрицей и, соответственно, высокой стабильностью внедренного слоя. Типичные реакции – реакции обмена, гидролиза, термолиза. Не менее важной с точки зрения практического применения является реакция деинтеркалирования, которую можно эффективно осуществить по крайней мере двумя методами. При гидролизе конечным продуктом является интеркалированный или окисленный графит, а при быстром нагреве интеркалированных соединений графита происходит его разложение, приводящее к образованию пенографита. В структуре интеркалированного графита сохраняются гексагональные углеродные сетки, расстояние между которыми составляет 0.336 – 0.339 нм.

Интеркалирующий агент при химическом способе воздействия полностью удалить невозможно. В продуктах разложения сохраняются остаточные соединения графита, состав которых не соответствует составу исходного интеркалированного соединения. Кроме того, в процессе гидролиза и последующей промывки практически никогда не удается полностью удалить адсорбированную кислоту. Количество остаточных соединений может меняться в широких пределах и определяется природой исходного графитового материала, условиями синтеза и разложения. Отсюда следует, что интеркалированный графит не имеет определенной стехиометрии.

1.8 Терморасширенный графит

Большинство видов интеркалированных графитов под кратковременном воздействии высоких температур 800 – 1500 °С образуют терморасширенный графит. В зависимости от морфологических особенностей исходного графита, полученный таким образом терморасширенный графит имеет удельную поверхность 30– 80 м²/г и насыпную плотность 1– 4 г/дм³

Движущей силой процесса расширения является минимизация поверхности частиц при данном объеме. Морфологию терморасширенного графита образно представляют в виде произвольно скрученных тонких листов бумаги. Червеобразная форма частиц объясняется разворотом плоских углеродных сеток, расклиниваемых по торцевой поверхности кристаллита поверхностными группами. Наличие дефектов и снижение степени упорядоченности вдоль оси С приводит к уменьшению степени вспенивания, которая в свою очередь также зависит от параметров исходного сырья.

Процесс расширения характеризуется коэффициентом термовспенивания, который принимается как отношение плотности исходного графита к плотности терморасширенного графита. Чем выше ступень внедрения тем выше коэффициент термовспенивания. Существует термодинамическая модель вспенивания, согласно которой существует некая критическая температура ниже которой расширение не наблюдается при любой скорости нагрева, выше данной температуры интеркалят в соединении внедрения графита становится нестабильным по сравнению с чистым интеркалятом. Установлено, что критические температуры термического расширения уменьшаются с понижением номера ступени и максимальный эффект термического расширения достигается при высоких температурах.

В процессе термического расширения интеркалированного графита воздействие продуктов деструкции внедренной серной кислоты приводит к увеличению размеров кристаллитов графита по оси с в 300– 500 раз и образованию червеобразных частиц терморасширенного графита.

Терморасширенный графит – материал эластичный, сжимаемый, упругий, химически инертный, пожаробезопасный, температуростойкий. Очень ценное качество терморасширенного графита состоит в том, что его свойства практически не зависят от температуры, конечно, в пределах рабочих температур.

1.9 Применение графита

Графит достаточно широко применяется в различных сферах промышленности, благодаря своим свойствам жирности и пластичности. Графит с высокими свойствами жирности способен уменьшить коэффициент трения, его применяют как смазочный материал. Свойство прилипания к твердым предметам позволяет использовать графит для образования тонких защитных пленок на поверхности твердых предметов.

В металлообрабатывающей, чугуно- и сталелитейной промышленности графит применяют в качестве вспомогательного элемента при работах, где поверхности необходимо предохранять от непосредственного воздействия металла, расплавленного до жидкого состояния. Применение его обусловлено низким коэффициентом теплового расширения и повышенной стойкости к высоким температурам. Использование графита в литейном производстве позволяет уменьшить количество бракованных деталей и увеличить количество качественно отлитых. На предприятиях литейной промышленности сырые формы для литья и стержни засыпают сухим графитовым порошком.

Изделия из графита достаточно часто находят свое применение в черной и цветной металлургии. Также графиты изготовленные из него изделия незаменимы в атомной энергетике. Его используют в атомных реакторах, благодаря высокому коэффициенту замедления и низкому коэффициенту поглощения нейтронов.

Графитовые электроды широко используют в химической промышленности для получения алюминия, а также теплообменников, применяющихся для агрессивных сред. Для целей машиностроения изделия из графита применяются в качестве материала с антифрикционными качествами в процессе изготовления подшипников, колец трения, торцевых и поршневых уплотнений, подпятников и т.д. Для производства более сложных изделий графит требует специальной обработки.

Интеркалированные соединения нашли широкое применение в создании огнезащитных материалов терморасширяющегося типа. Под действием огня такие материалы резко (в десятки раз) увеличиваются в объеме, образуя слои пены, имеющей низкую теплопроводность и высокую термическую стойкость. Образовавшаяся пена покрывает защищаемые поверхности, заполняет отверстия и щели, изолируя очаг пожара. Высокая эффективность материалов терморасширяющегося типа определяется тем, что для защиты от пожаров

требуется нанесение покрытий толщиной всего от нескольких десятых долей миллиметра до нескольких миллиметров, которые под действием огня превращаются в слои пены толщиной несколько сантиметров [13].

Интеркалированные соединения графита также нашли применение в качестве:

1. электродного материала для литийионных перезаряжаемых батарей; синтетических проводников;

2. катализаторов нефтехимических процессов; смазок (F-, K-, Cs-, Rb-содержащие);

3. мембран, в т.ч. для разделения изотопов и органических реагентов (Br-, K-содержащие и др.);

4. сырья для получения ультрадисперсных коллоидных препаратов из минерального графита;

5. сырья для производства фольги ТРГ (гибкого графита) и уплотнений из него.

Основным применением терморасширенного графита является производство гибких фольги ТРГ и графитового прокладочного материала, а также графитовых уплотнений на их основе, таких как уплотнительные прокладки разных типов, сальниковые кольца, плетеные набивки и др.

Существуют данные о применении ТРГ и материалов из него в качестве:

1. теплоизоляционных материалов (тепловых экранов вакуумных печей и др.);

2. наполнителя термопластичных и термореактивных полимеров (полиимидов, полиэфиров, полиэтилена, полипропилена) при изготовлении композитов с низким или анизотропным электросопротивлением (обивочных материалов, свободных от статического электричества; материалов для защиты от электромагнитных излучений);

3. составляющей пластичных антифрикционных смазок, работоспособных в широком интервале температур и нагрузок в течение длительного времени;

4. углеродной компоненты при реакционном спекании керамики на основе карбида кремния;

5. носителя катализатора;

6. мембран;

7. фильтров.

С точки зрения экологической безопасности актуальной является проблема очистки воды от мазута, масел, других органических соединений и тяжелых

металлов. Благодаря высокоразвитой удельной поверхности ($50\text{--}150\text{ м}^2/\text{г}$), низкой плотности ($1\text{--}10\text{ кг}\cdot\text{м}^3$), микропористой структуре, способности образовывать композиты с широким классом веществ, терморасширенный графит обладает высокой поглощающей способностью по отношению к нефтепродуктам и другим гидрофобным органическим соединениям, таким как масла, жироподобные вещества, толуол, ксилол, хлорированные фенолы, дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ) и т.п. Преимущество пенографита по сравнению с традиционно применяемыми сорбентами заключается в его малом расходе и высокой способности к регенерации. 1 грамм пенографита способен поглотить до 80 граммов органических веществ. Следует отметить, что легкий и гидрофобный пенографит способен удерживаться на поверхности воды в течение десятков часов, а после поглощения нефтепродуктов в течение нескольких суток. При этом пенографит может очищать воду, как с поверхности, так и из объема.

В качестве перспективных можно выделить следующие направления:

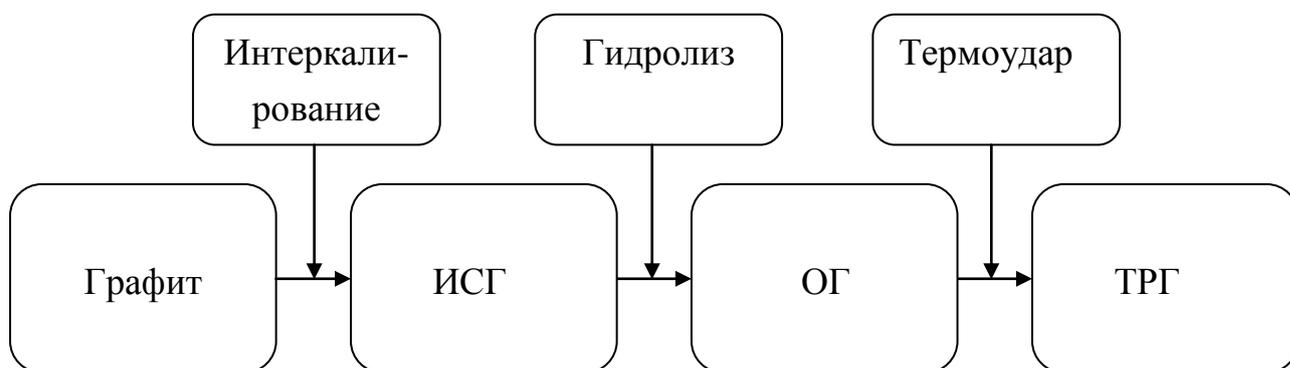
1. сорбенты для очистки и опреснения природных вод, очистки технических вод от техногенного загрязнения и сбора ценных металлов;
2. очистка сточных вод АЭС;
3. бытовые фильтры воды, очистка колодцев;
4. очистка воздуха от взвесей, аэрозолей дыма, ядовитых газов;
5. сорбционное разделение газовых смесей.

Высокая скорость сорбции нефтепродуктов связана с заполнением пространства между частицами слоя сорбента (первая стадия). Скорость сорбции, как и количество поглощенной углеводородной жидкости, на первой стадии определяются насыпной плотностью терморасширенного графита. Реализация второй стадии (смачивание поверхности частиц нефтепродуктами) зависит от пористости (удельной поверхности) частиц.

Вывод по разделу один:

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

На схеме представлена цепочка превращений графита в терморасширенный графит.



Возможность электрохимического синтеза ИСГ с кислотами впервые была показана Рюдорфом в его работе [3 краснов]. Сущность анодного получения акцепторных ИСГ с кислотами заключается в электрохимическом окислении графитовой матрицы в растворах соответствующих кислот. Анодное окисление проводится в малогабаритных ячейках. В работах (109– 112 краснов) показано, что проведение синтеза ИСГ в потенциометрическом режиме позволяет избежать целого ряда побочных процессов (переокисление ИСГ, выделение O_2 и др.), снизить расход электроэнергии и обеспечить более высокую однородность состава и свойств получаемых соединений.

В работе (112 краснов) были проведены исследования потенциостатического синтеза интеркалированного соединения бисульфата графита, изучены свойства ТРГ, получаемого на основе ИСГ, результаты которых приведены в таблице 1

Таблица 1– Условия синтеза, степень получаемого БГ и свойства ТРГ на его основе

Потенциал синтеза E, В	Время синтеза τ , ч	Количество электричества Q, мАч/г графита	Степень БГ	Насыпная плотность ТРГ $d_{ТРГ}$, г/дм ³
1,1	3	60	II	2,5
1,3	2	65	II	2,4
1,3	4,25	102,5	I+II	1,35
1,5	1	60	II	2,35
1,5	4,25	150	I+II	1,4
1,8	2	165	I+II	1,3
1,8	4	315	I	1
2	2	215	I+II	1,3
2	4	380	I	1
1,5	2	82	II	2,25

Так же в работе (112 краснов) было проведено исследование влияния концентрации H_2SO_4 на процесс образования БГ. Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 2

Таблица 2– Влияние концентрации и потенциала синтеза на степень получаемого бисульфата графита

$C_{H_2SO_4}$	E_a , В	Степень бисульфата графита по РФА
17,3	1,3	II
	1,5	II
	1,7	I+II
14,1	1,3	II+III
	1,5	II
	1,7	II
7,1	1,3	III+IV
	1,5	III+IV
	1,7	III+IV

Таблица 2– Влияние концентрации и потенциала синтеза на степень получаемого бисульфата графита

$C_{H_2SO_4}$	$E_a, В$	Степень бисульфата графита по РФА
5,0	1,3	V
	1,5	VIIи >
	1,7	VIIи >

Вывод по разделу два:

Проанализировав данные таблиц 1 и 2 можно сделать вывод, что определяющими параметрами получения ИСГ с высокими степенями внедрения (I - II), является сообщенное количество электричества и концентрацию кислоты в системе.

Для получения интеркалированного соединения бисульфата графита II степени необходимо сообщить системе емкость не менее 60 мАч/г графита, а для образования БГ I степени – не менее 150 мАч/г графита и использовать растворы серной кислоты концентрацией 14 – 18 М (80 – 96 %)

3 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для решения сформулированных выше задач и целей требовалось проведения физико – химических и электрохимических исследований системы графит – H_2SO_4 . Для проведения электрохимических экспериментов применялся потенциометрический метод исследования, а физико – химические исследования проводились с использованием стандартных методик.

Контроль свойств окисленного графита осуществлялся рентгеноструктурным методом. Зольность и содержание серы определялись по стандартным методикам, приведенным ниже.

3.1 Исходное сырье

Природный графит Тайгинского месторождения ГТ– 1

Таблица 3 – Характеристика исходного сырья

Свойство	Исходный графит
Зольность, % не более	7
Удельная поверхность, m^2/g	0,2

3.2 Методика электрохимического синтеза ИСГ

Синтез бисульфат графита проводили в потенциостатическом режиме в малогабаритной электрохимической ячейке (см. рисунок 6). Анодная поляризация графита в ячейке осуществлялась источником постоянного и переменного напряжения ($V = 24$). В качестве катода и анода использовали стаканы из стеклографита. В один из стаканов, который является анодом насыпали углеродный материал (графит) массой 0,2 – 1 грамм и прижимался полунепроницаемой мембраной состоящий из стекловаты и резиновой прокладки. Подпрессовка графита осуществлялась катодом. Конструкция ячейки изображена на рисунке 7.

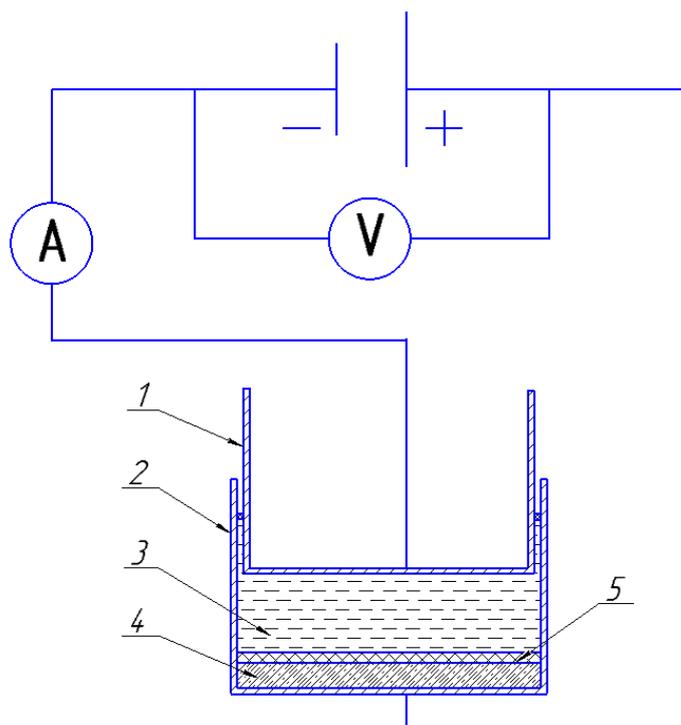


Рисунок 6– Схема установки электрохимической ячейки:
 где 1 – стеклографит анод; 2 стеклографит катод; 3 – раствор электролита;
 4 – суспензия графит – серна кислота; 5 – полунепроницаемая мембрана.



Рисунок 7– Внешний вид установки электрохимического интеркалирования

3.3 Гидролиз бисульфата графита

После проведения электрохимического синтеза полученный образцы бисульфата графита подвергали гидролизу: реакцию смесь помещали в мерный стакан объемом 500 мл и разбавляли холодной дистиллированной водой при температуре 15 – 20 °С при перемешивании. Образцы выдерживались в воде в течение 15 – 20 минут. После разбавления образцы отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали холодной дистиллированной водой до рН = 5 ÷ 7 для промывных вод. Расход воды на гидролиз составлял 100 – 200 мл, а на промывку образца – 600 мл воды.

Сушка гидролизованного бисульфата графита осуществлялась до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 90 ÷ 100 °С. Полученные образцы окисленного графита хранили в закрытых бюксах. Привес образца определяли весовым методом, затем рассчитывали по формуле:

$$+ \Delta m(\%) = \frac{(m_{\text{ог}} - m_{\text{гр}})}{m_{\text{гр}} \cdot 100}, \quad (3)$$

где $m_{\text{гр}}$ – масса исходного графита, $m_{\text{ог}}$ – масса окисленного графита.

3.4 Получения терморасширенного графита

Для получения терморасширенного графита проводили термическую обработку окисленного графита при статических условиях (муфельная печь 846516468), которая заключалась в быстром нагреве образцов. Окисленный графит в небольшом количестве помещали в муфельную печь и выдерживали 10 – 15 секунд при температуре 800 – 900 °С. Потом образцы ТРГ вынимали из печи, охлаждали и измеряли насыпную плотность.

3.5 Методика определения насыпной плотности терморасширенного графита

Методика эксперимента заключается в заполнение цилиндра емкостью 100 миллилитров точной навеской исследуемого образца. Порошок терморасширенного графита равномерно распределили по стенке цилиндра. Затем по формуле находим насыпную плотность:

$$d_{\text{ТРГ}} = \frac{m_{\text{ТРГ}}}{V_{\text{ТРГ}}} \quad (4)$$

где $m_{\text{ТРГ}}$ – масса терморасширенного графита, $V_{\text{ТРГ}}$ – объем терморасширенного графита.

3.6 Методика определения удельной поверхности природного графита

Для определения удельной поверхности порошка графита используем метод газопроницаемости, который позволяет измерить внешнюю поверхность порошка (метод Кармана – Козени). Основными достоинствами данного метода являются простота оборудования, а также независимость результатов измерения от химической природы исследуемых порошков. Удельную поверхность определяли на ПСХ типа 8-автомат.

С точностью $\pm 0,05$ г отмеряли навеску порошка графита, масса которого 7,59 г. Засыпали навеску в кювету, измеряли толщину слоя порошка в кювете, включали вибронасос и выполняли измерение.

Удельную поверхность вычисляем по формуле:

$$\Pi = K \cdot \frac{M\sqrt{\tau}}{m}, \text{ м}^2/\text{г} \quad (5)$$

где K – постоянная прибора для соответствующего диапазона измерений; M – табличная величина, определяемая как функция высоты слоя исследуемого порошка; τ – время; m – навеска порошка, г/м²;

3.7 Методика определения зольности графита

Методика эксперимента заключается в полном выжигании природного графита в муфельной печи и определение зольного остатка.

Навеску исходного графита 0,5 – 1 г помещают в предварительно прокаленный до постоянной массы фарфоровый лодочку или тигель. Затем тигель с образцом поместили в муфельную печь при температуре 900 °С и выдерживали при этой температуре 4 часа. Потом тигель с зольным остатком охлаждаем в эксикаторе и взвешиваем. Массовую долю зольного остатка (X) в процентах вычисляем по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m} \quad (6)$$

где m – масса навески графита, г; m_1 – масса навески графита с тиглем после прокаливания, г; m_2 – масса пустого тигля, г.

3.8 Методика определения рН водной вытяжки терморасширенного графита

Сущность метода заключается в получении водной вытяжки, путем холодного экстрагирования образца с последующим определением в ней величины рН, характеризующий активную кислотность или щелочность среды терморасширенного графита.

Точную навеску терморасширенного графита (~0,01 г) поместили в колбу, заливаем 20 мл дистиллированной воды, выдерживаем 1 час. Затем пробу отфильтровывают и определяют рН фильтра.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение ИСГ с 95 % серной кислотой, на основе которого получен ТРГ

Исходный графит массой 1 г помещаем в электрохимическую ячейку прижимаем полупроницаемой мембраной в систему водим 20 мл 95 % серной кислоты ($\rho = 1,835 \text{ г/см}^3$). Подпрессовку осуществляем катодом.

Условия проведения опыта в системе графит – серная кислота представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Условия синтеза бисульфата графита

τ , мин	i , А/г	U, В
0	0,13	3,66
10	0,10	3,78
20	0,09	3,79
30	0,08	3,96
40	0,08	3,97
50	0,08	3,99
60	0,07	4,02
70	0,07	4,01
80	0,06	4,00
90	0,06	3,99
100	0,06	4,01
110	0,06	4,00

Кривая изменения тока во времени при потенциостатическом синтезе БГ в концентрированной H_2SO_4 приведена на рисунке 8

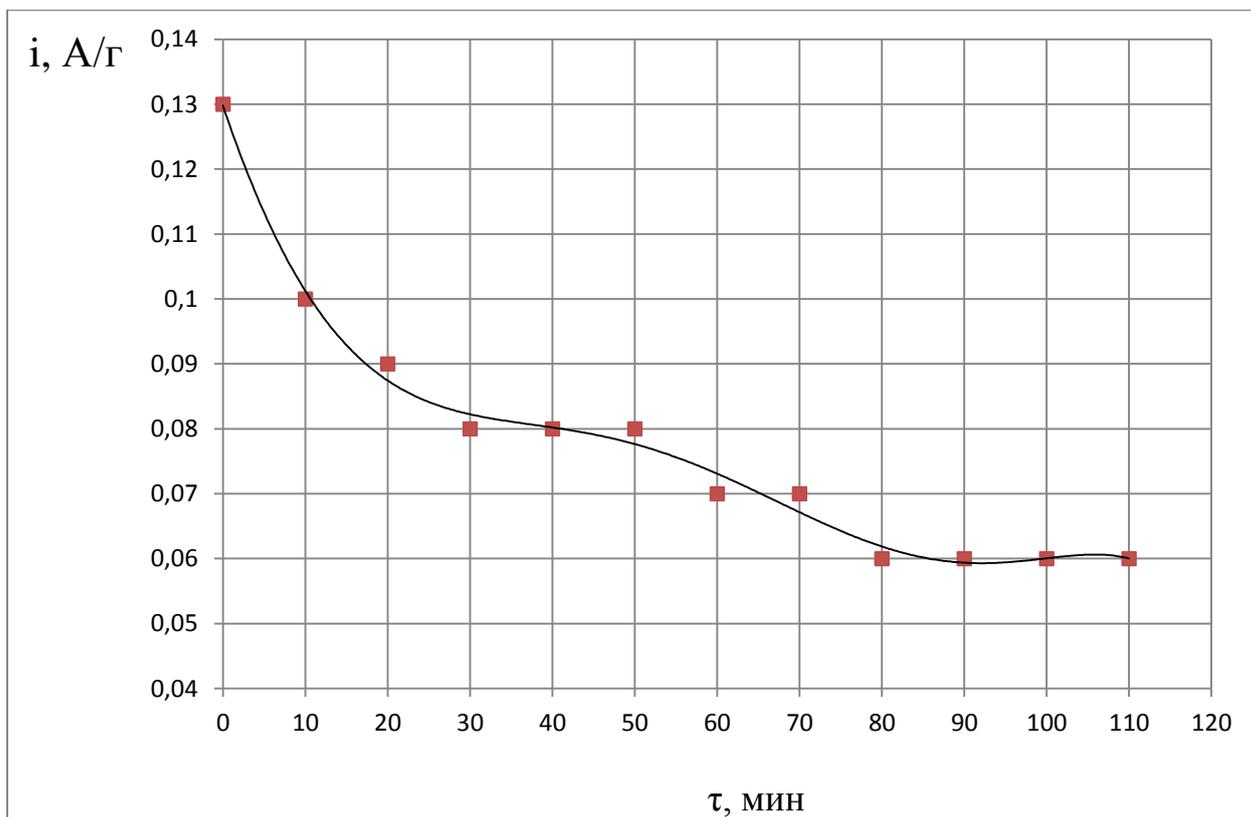


Рисунок 8– Изменение плотности тока во времени при потенциостатическом синтезе бисульфата графита в 95% H_2SO_4

Ниспадающий участок $i - \tau$ кривой характеризует ряд последовательно протекающих процессов: заряд двойного электрического слоя (ДЭС), окисление поверхностно функциональных групп и электрохимическое внедрение.

Визуальное изменение исходного графита после гидролиза бисульфата графита и после термической обработки ИСГ приведены на рисунках 9 – 11.



Рисунок 9– Исходный графит

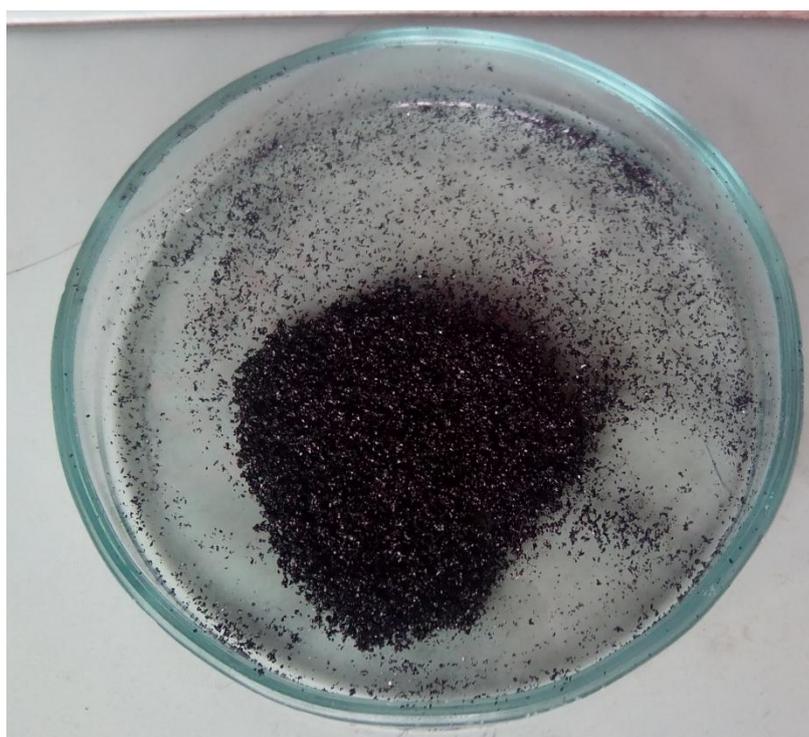


Рисунок 10– Окисленный графит



Рисунок 11– Терморасширенный графит

Микроструктура исходного графита, окисленного графита и ТРГ (пенографита) приведены на рисунке 12 - 14

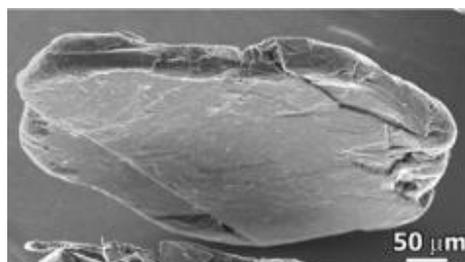


Рисунок 12– Микроструктура исходного графита

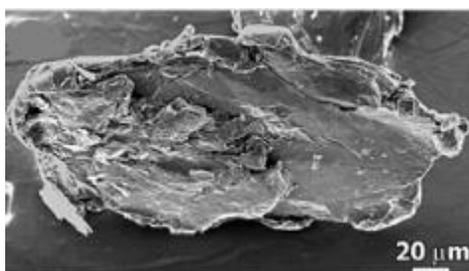


Рисунок 13 – Микроструктура окисленного графита

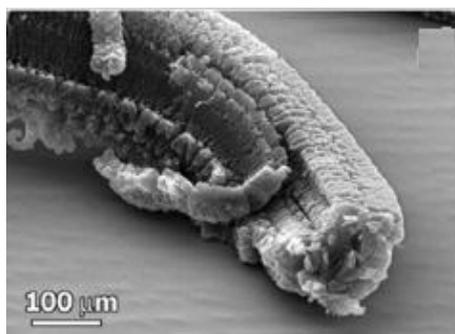


Рисунок 14 микроструктура ТРГ

Результат потенциостатического синтеза бисульфата графита, свойства терморасширенного графита получаемого на основе ИСГ, приведены в таблице 4.

Таблица 4– Условия синтеза, степень получаемого бисульфата графита и свойства ТРГ на его основе.

Время синтеза τ , час	Количество электричества Q , мАч/г графита	Степень БГ	pH водной вытяжки	Насыпная плотность ТРГ $d_{\text{ТРГ}}$, г/дм ³	Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г
1,83	315	I – II	5,94	2,13	18-20

4.1 Получение ИСГ с 84 % серной кислотой, на основе которого получен ТРГ

Исходный графит массой 1 г помещаем в электрохимическую ячейку прижимаем полупроницаемой мембраной в систему водим 20 мл 84 % серной кислоты ($\rho = 1,7693 \text{ г/см}^3$). Подпрессовку осуществляем катодом.

Условия проведения опыта в системе графит – серная кислота представлены в таблице 5.

Таблица 5– Условия синтеза бисульфата графита

τ , мин	i , А/г	U, В
0	0,14	3,75
10	0,13	3,85
20	0,10	3,88
30	0,10	3,91
40	0,09	3,92

Таблица 5 – Условия синтеза бисульфата графита

τ , мин	i , А/г	U, В
50	0,09	4,00
60	0,09	4,24
70	0,08	4,34
80	0,08	4,42
90	0,08	4,45
100	0,08	4,40
110	0,08	4,39

Кривая изменения тока во времени при потенциостатическом синтезе БГ в концентрированной H_2SO_4 приведена на рисунке 15

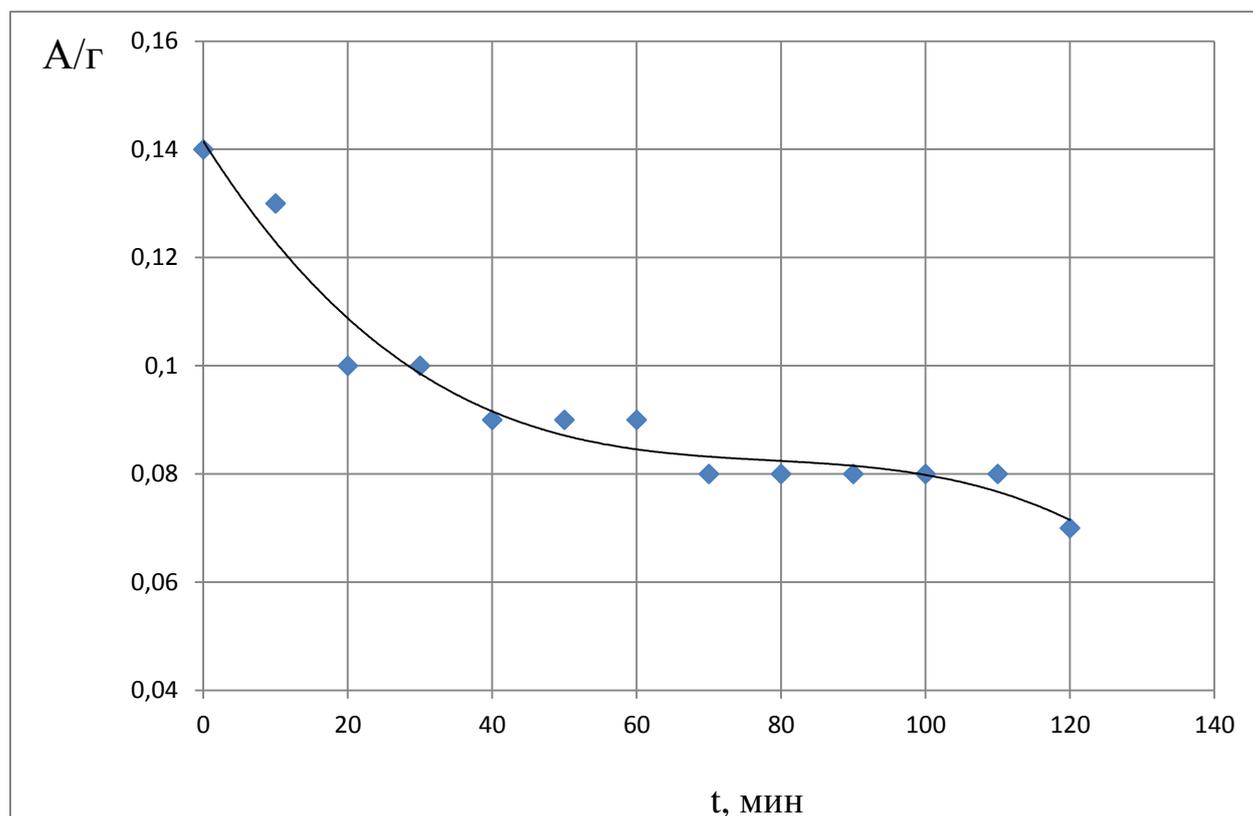


Рисунок 15– Изменение плотности тока во времени при потенциостатическом синтезе бисульфата графита в 84% H_2SO_4

Результат потенциостатического синтеза бисульфата графита, свойства терморасширенного графита получаемого на основе ИСГ, приведены в таблице 6

Таблица 6– Условия синтеза, степень получаемого бисульфата графита и свойства ТРГ на его основе.

Время синтеза τ , час	Количество электричества Q , мАч/г графита	Степень БГ	pH водной вытяжки	Насыпная плотность ТРГ $d_{ТРГ}$, г/дм ³	Привес образца + $\Delta m(\%)$, г
1,83	400	II	6,17	2,4	0,676

4.2 Получение ИСГ с 50 % серной кислотой, на основе которого получен ТРГ

Исходный графит массой 1 г помещаем в электрохимическую ячейку прижимаем полупроницаемой мембраной в систему водим 20 мл 95 % серной кислоты ($\rho = 1,3951 \text{ г/см}^3$). Подпрессовку осуществляем катодом.

Условия проведения опыта в системе графит – серная кислота представлены в таблице 7.

Таблица 7– Условия синтеза бисульфата графита

τ , мин	i , А/г	U, В
0	0,06	2,63
10	0,05	2,72
20	0,04	2,77
30	0,04	2,78
40	0,03	2,85
50	0,02	2,9
60	0,02	3,03
70	0,02	3,1
80	0,01	3,19
90	0,02	3,3
100	0,02	3,31
110	0,02	3,32

Кривая изменения тока во времени при потенциостатическом синтезе БГ в H_2SO_4 приведена на рисунке 16

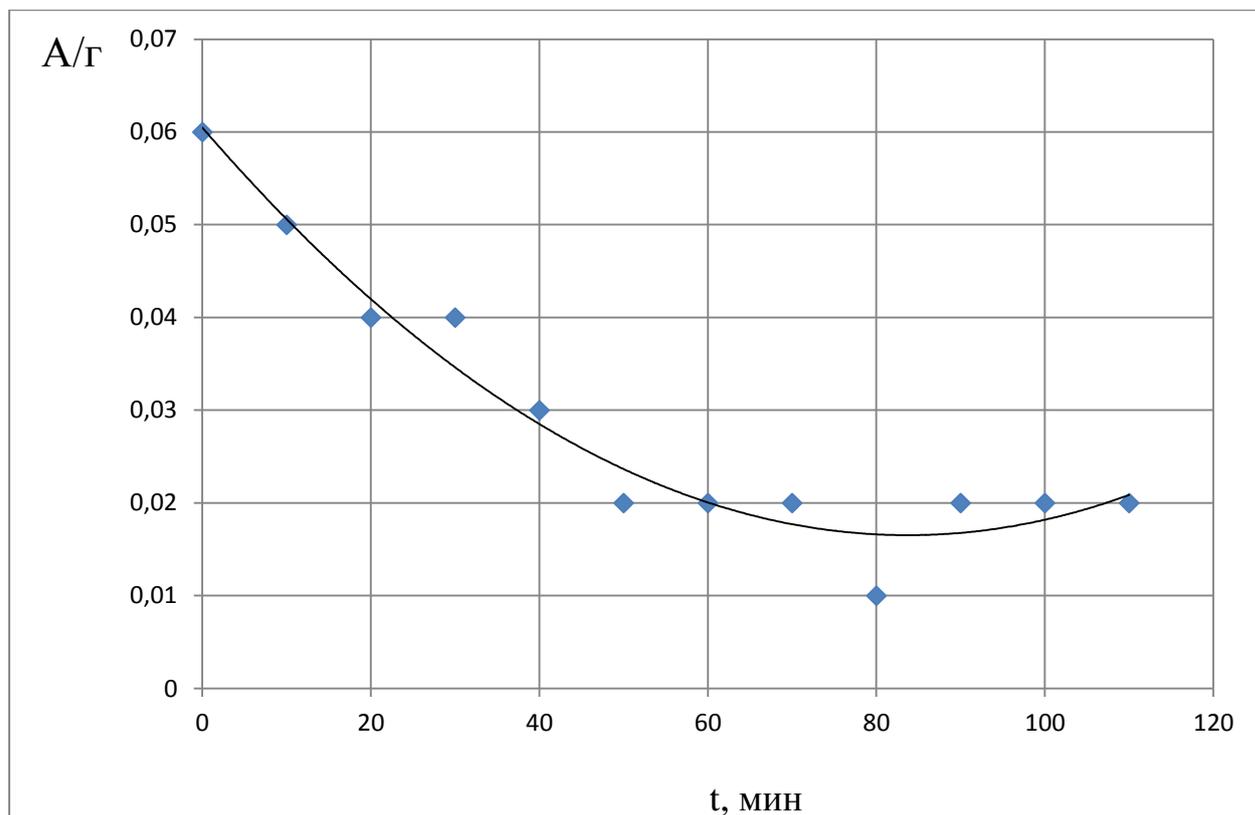


Рисунок 16– Изменение плотности тока во времени при потенциостатическом синтезе бисульфата графита в 50% H_2SO_4

Результат потенциостатического синтеза бисульфата графита, свойства терморасширенного графита получаемого на основе ИСГ, приведены в таблице @

Таблица 8– Условия синтеза, степень получаемого бисульфата графита и свойства ТРГ на его основе.

Время синтеза τ , час	Количество электричества Q , мАч/г графита	Степень БГ	pH водной вытяжки	Насыпная плотность ТРГ $d_{ТРГ}$, г/дм ³	Привес образца + $\Delta m(\%)$, г
1,83	220	III– V	6,25	15,4	0,348

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Создана установка и разработана методика получения ИСГ на основе электрохимического синтеза природного графита.
2. Исследовано электрохимическое поведение графита в растворах систем вода - серная кислота в диапазоне концентраций H_2SO_4 50 – 95 %.
3. Показано, что снижение концентрации H_2SO_4 в электролите сопровождается сглаживанием потенциальных кривых, смещением их в область более высоких потенциалов, повышением номера ступени, усложнением условий синтеза одноименной ступени.
4. Установлено, что поляризация графита в электролите с концентрацией серной кислоты 50% сопровождается существенным переокислением графитовой матрицы, о чем свидетельствуют высокие ступени внедрения.
5. В отличие от химического окисления графита, электрохимический метод окисления графита позволяет получать ИСГ с заданной степенью внедрения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Русьянова Н.Д. Углекислотная химия. М.: Наука, 2003. 316с.
2. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: Учебное пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1999. 195с.
3. Веселовский В.С. Углерод, алмазы, графиты и угли и методы их исследования. М.: ОНТИ, 1936. 180с.
4. Костиков В. И. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами. М.: «Металлургия» 1981. 184с.
5. Вяткин С.Е., Деев А.Н., Нагорный В.Г. Ядерный графит; Автомиздат 1967г.
6. Уббеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. 256с.
7. Белова М.Ю. От «черного мела» к уплотнениям из ТРГ. // Ж. Арматуростроение. 2008. №1(52). С. 42-49.
8. Шулепов С.В. Физика углеродных материалов. Челябинск: Metallurgia, 1990. 336с.
9. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3. Пер. с англ. М.: Мир, 1988. С. 18-22.
10. Schafhaeutl P. Neue Verbindung von arseniger Saure und Schwefelsaure // J. Prakt. Chem. 1841. V.43. №1. S.298-300.
11. Rudolf W., Hoffman U. Ubergraphitsaltze // Z. Anorg. Allg. Chem. 1938. B.238. №1. S.1-50.
12. Фиалков А.С. Межслоевые соединения графита и компоненты на его основе. М.: Аспект пресс, 1997. 718с.

13.Композиционные материалы на основе интеркалированного графита/ Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Тихомиров А.С. и др. Учебное пособие. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 50с.

14.Сорокина Н.Е. Интеркалированные соединения графита с кислотами: синтез, свойства, применение. Автореф. ... доктора хим. наук. М. 2007.

15.Финаенов А.И., Краснов В.В. и др. Электрохимическое получение терморасширенного графита для электродов химических источников тока. // Электрохимическая энергетика. 2003. Т. 3. №3. С. 107-118.

16.Дунаев А., Шапорев А. Богатое семейство углеродных материалов. <http://www.nanometer.ru/2008/12/21/grafit_54995.html>.

17.Махорин К.Е., Кожан А.П., Веселов В.В. Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой // Химическая технология. 1985. №2. С. 3-6.

18.Свойства графита//<<http://equipnet.ru/netcat/modules/st1/unit21/24.html>>

19.Бондаренко Б.И., Кожан А.П., Сергиенко А.А., Семенюк Н.И. Новые возможности и перспективы использования графита // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2004. №1. С. 24-29.

20.Дедов А.В. Кинетика сорбции терморасширенным графитом нефтепродуктов с поверхности воды // Химия и технология топлив и масел. 2005. №6. С. 48-49.

21.Кольченко, А.С. Электрохимическое получение теморасширяющихся соединений графита для углеродсодержащих композитов / А.И. Финаенов, А.С. Кольченко, С.Л. Забудьков // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2011. № 2 (53). Вып. 1. С. 40-46.

22.Бондарь Е.С.Современные бытовые электроприборы и машины - М., Машиностроение, 1987

23. Практическое руководство по методам контроля качества сырья для производства углеграфитовых материалов. М.: 1982. 144с.

24. Величутина, Т.Н. Адсорбция алифатических галогенсодержащих углеводородов на углеродной поверхности: Дипломная работа/ Челяб. гос. ун-т. Челябинск, 2003. 57 с.

25. Я. З. Перпя. Как работает радиолокатор. Оборонгиз, 1955