

**ELECTROCHEMICAL DISPERSION OF CARBON-GRAPHITE MATERIALS
AS A WAY TO GET NANOSIZED GRAPHITE**

Viktor D. Zakharov¹, Viktor V. Vaganov¹, Dmitry Y. Park¹, Vladimir V. Shapranov²

¹ Vladimir State University (VLSU), Gorkova 87 str., Vladimir 600005,

²Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry,
National Academy of Science, Donetsk.

Abstract

Method of obtaining nanographite as a dispersion stable in water during several months has been developed. Samples were characterized by methods of electronic scanning microscopy and Raman spectroscopy. It has been established that lateral size of nanographite plates is varies in diapason from 3 to 20μ, thickness 35-59 nm, that is equal to 105-175 graphene layers.

Key words: nanographite, electrochemistry, dispersion

1. ВВЕДЕНИЕ

Углерод постоянно находится в центре внимания ученых - химиков, физиков, материаловедов, геологов. По словам Д.И.Менделеева «ни в одном из элементов способность атомов соединяться между собой не развита в такой мере, как в углероде». Эти слова подтверждаются существованием десятка аллотропных модификаций углерода: графита, алмаза, нанотрубок, фуллеренов, карбинов, графена и др. [1].

Для получения коллоидных дисперсий наноуглерода в качестве предшественников, как правило, используются углеродные материалы: терморасширенный графит, природный или высокоориентированный пиролитический графит, а также другие углеграфитовые материалы (УГМ).

Существующая в настоящее время технология производства коллоидного графита основана на окислении предварительно подготовленного (термоочистка, виброизмельчение) дисперсного графита в смеси серной и азотной кислот. Основным недостатком является большая продолжительность процесса (около 24 часов), неоднородность состава полученных соединений и невозможность целенаправленного получения материалов с необходимыми свойствами важнейшими из которых являются: размеры частиц, дисперсия по размерам, стабильность суспензии, способность к когезии с покрываемой поверхностью.

Электрохимическая технология по сравнению с химическим способом синтеза коллоидного графита позволяет улучшить эти показатели, повысить производительность, обеспечивает повышение чистоты и однородности продукта.

Среди веществ, обладающих 2D решеткой, графит занимает особое место вследствие своей способности к образованию множества интеркалированных соединений (ИСГ). ИСГ обладают регулярной слоистой структурой, высокой анизотропией свойств, а также возможностью вариации составов интеркалированного слоя. Наиболее известны акцепторные интеркалированные соединения с сильными кислотами H₂SO₄ и HN0₃, на основе которых получают такие уникальные углеродные материалы как окисленный графит (ОГ), пенографит

(ПГ) и различные композиты многофункционального назначения. Обе кислоты принципиально важны для технологии, однако азотная кислота является самовнедряющимся агентом, для интеркалирования же серной кислоты необходимо использование дополнительного окислителя или анодной поляризации. Успешное решение прикладных задач невозможно без развития фундаментальных исследований. В связи с этим изучение закономерностей процессов образования и физико-химических свойств ИСГ, понимание взаимосвязи между условиями синтеза, составом, структурой и свойствами этих соединений является актуальной задачей.

Целью работы является: исследование общих закономерностей расслоения и диспергирования углеграфитовых материалов электрохимическими методами. Объекты исследований: графит марки ГТ-2, ГЛ-2, пирографит, спектральночистый графит, окись графита (ЭГО), терморасширяющаяся окись графита (ТРОГ).

Электрохимические свойства углеграфитовых материалов в растворах электролитов

В водных растворах электролитов углерод анода термодинамически нестабилен [2] и подвергается оксидеструкции до оксидов углерода, карбонатных и бикарбонатных ионов. В обычных условиях (разбавленные водные растворы кислот или их соли, температура до 100° С) реакции протекают с большим перенапряжением [3,4] и отвечают за электрохимическую коррозию УГМ. По сути, термины коррозия и оксидеструкция являются синонимами. Оксидеструкция графитового анода обычно вредна для прикладной электрохимии, где важно иметь стабильные по свойствам электроды, например, получения C_{12} [3,5] и в органическом электросинтезе [4]. В нашем случае оксидеструкция (электрохимическая коррозия) используется для получения ценных продуктов из графита и является фактором положительным.

Первая попытка исследования водорастворимых продуктов анодного окисления УГМ была, предпринята Папазогли и сотр.[6], которые провели длительное (до 200 ч) анодное окисление ряда УГМ в воде. Полученный и выделенный ими продукт был хорошо растворим в воде, в разбавленной и концентрированной серной и азотной кислоте и при окислении переходил в смесь карбоновых и бензолполикарбоновых смол. Авторы[2-4] предположили, что в электролите накапливается высокодиспергированная окись графита - слоистое соединение графита с ковалентно-связанным кислородом.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Главный параметр, определяющий качество терморасширяющейся окиси графита (ТРОГ), - коэффициент вспучивания ($K_v, \text{см}^3/\text{г}$), определяющийся по формуле:

$$K_v = V_k/m_0, \text{см}^3/\text{г},$$

где V_k – кажущийся объем расслоенного графита после нагревания до 1000°С, см^3 ; m_0 – масса исходного образца, г.

Коэффициент вспучивания окисленного графита определяли путем пропускания навески через предварительно нагретую до 1000°С вертикальную трубчатую печь; время контакта с нагретой зоной 0,5-2,0 с.

Нами установлено, что коэффициент вспучивания зависит от потенциала получения ТРОГ, концентрации интеркалянта, температуры электролиза и состава электролита. Рассмотрим влияние этих факторов более подробно.

Исследовано влияние растворов неорганических веществ. Некоторые из них (HCl, CH₃COOH) способствуют образованию ТРОГ, в то время как другие Na₂SO₄, NaNO₃ ведут к продукту с низким $K_v < 10 \text{ см}^3/\text{г}$. Лучшие результаты достигнуты для H₂SO₄ и HNO₃ ($K_v = 50-100 \text{ см}^3/\text{г}$), однако серная кислота является более удобной, так как при электролизе не генерирует в отличие HNO₃ активных радикалов и не летуча.

При использовании в качестве электролитов водных растворов серной или азотной кислот получается ТРОГ хорошего качества, но процесс протекает с высоким перенапряжением выделения кислорода. С целью снижения энергозатрат, испытаны катализаторы – ионы металлов переменной валентности Mn⁺⁷, Co⁺³, Cr⁺⁶ и H₂O₂. Все катализаторы снижают перенапряжение, но наиболее сильно это происходит в случае добавки H₂O₂. Кроме того, при введении катализаторов возрастает коэффициент вспучивания, однако, использование ионов металлов увеличивает удельный расход электроэнергии.

Таблица 1. Влияние катализаторов K_v

Добавка.	Концентрация добавки, масс. %	Коэффициент вспучивания при 250°C, см ³ /г	Удельный расход электроэнергии, кВт-ч/кг
Без добавки		50-80	10-15
Mn ⁺⁷	5	100-180	25-30
Cr ⁺⁶	5	100-110	20-22
Co ⁺³	5	150-160	30-35
H ₂ O ₂	0,1	250-400	1,5

Наиболее эффективной, из применявшихся нами добавок оказалась H₂O₂, которая не только увеличивает скорость образования ТРОГ и приводит к максимальным значениям $K_v = 250-400 \text{ см}^3/\text{г}$, но и значительно снижает удельный расход электроэнергии при малых вводимых концентрациях перекиси водорода.

Исследования потенциостатическим, потенциодинамическим, хроматографическим методами и методом электронной растровой микроскопии найдены условия диспергирования поляризованной поверхности графитового электрода. В результате такой обработки в электролизере накапливаются коллоидоподобные продукты графита с дисперсностью от 1 нм до 10 м.

Электрохимический синтез дисперсного графита ГТ-ОСЧ (ГОСТ 1891-78) проводился в гальваностатическом режиме по методу [6] при потенциале анода 2,1В с сообщением количества электричества 50÷700 А·ч/кг в два этапа.

Первый этап. В качестве анода использовался электродный графит марки ЭГ-0, для катода – металл (нержавеющая сталь) или электродный графит (Российский стандарт ЭГ). Применялся аналоговый источник питания АТН – 2232 (20 ампер). Расстояние между анодом и катодом составляло интервал от 0.5 до 1.5 см. В качестве электролита применялся 20%-ый водный раствор Na₂SO₄. Анодная плотность тока составляла 0.4-0.8 А/см². Температура электролиза не превышала более 80°C. В результате в электролизере накапливался шлам – продукт коррозии анода. Шлам отмывали от сульфата натрия дистиллированной водой. Полученный материал высушивали при температуре 90°C в сушильном шкафу СНОЛ 10/11 на воздухе до полного

высыхания, когда вес материала не изменялся. Из сухого порошка изготавливали электрод прессованием в матрице для второго этапа электролиза.

Таблица 2. Результаты электрохимического диспергирования

Q, А·ч/кг	Размер частиц преимущественной фракции, м	Выход по коллоидному графиту, %	Размер частиц исходного графита, м
500	13,0-18,0	12,2	50 – 250
	14,0-20,0	11,2	50 – 85
700	11,0-16,0	18,0	50 – 250
	15,0-21,0	9,6	50 – 85
50	0.05-0,1	30-40	15-21

Было установлено что при анодном окислении коллоидного препарата в электролитах содержащих Na_2SO_4 на платиновом аноде при плотностях тока до 0.5 A/cm^2 окись графита переходит в устойчивую суспензию (1-2 месяца) за счет окислительно-гидролитического диспергирования окисленного графита. Устойчивость суспензии определялась на спектрометре UV -2450 (Япония) по ГОСТ 7601-78. В результате такой обработки в электролизере накапливаются коллоидоподобные продукты графита с дисперсностью от 1 нм до 10 м. Размеры определены на растровом микроскопе Quanta 200 3D.

Второй этап. Изготовленный электрод из материала первого этапа применялся в качестве анода. Катодом служил - электродный графит. Электролит – 12-15% водный раствор Na_2SO_4 . Расстояние между анодом и катодом выдерживалось в параметрах от 0.5 до 1.5 см. Анодная плотность тока $0.4-0.8 \text{ A/cm}^2$. Применялось интенсивное перемешивание. Время электролиза составляло 1-3 часа. К полученной в результате обработки суспензии при перемешивании приливали дистиллированной воды в 3-4 раза превышающей исходный объем для удаления остатков раствора Na_2SO_4 . Полученный состав центрифугировали для осаждения частичек графита, отделяли осадок от раствора. Эту процедуру повторяли до полного обесцвечивания промывных вод. Обработанную суспензию оставляли на время коагуляции (выпадения осадка). Осадок отделяли центрифугированием или фильтрованием. Накопившийся осадок высушивали при температуре окружающей среды до постоянного веса материала при температуре 90°C в сушильном шкафу СНОЛ 10/11 на воздухе.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы охарактеризованы методами электронной растровой микроскопии и спектроскопией комбинационного рассеяния.

Важно отметить, что спектры и микрофотографии образцов свидетельствуют об идентичности наблюдаемых структур вне зависимости от исходных материалов. Это говорит об аналогичности формирующихся структур и позволяет сделать заключение о воспроизводимости технологии получения материала.

На рисунке 1(а) показана частичка микрографита после первой стадии электрохимического диспергирования и окисления. На второй стадии электрохимической обработки происходит образование наногرافита, микрофотография которого представлена на рисунке 1 (б).

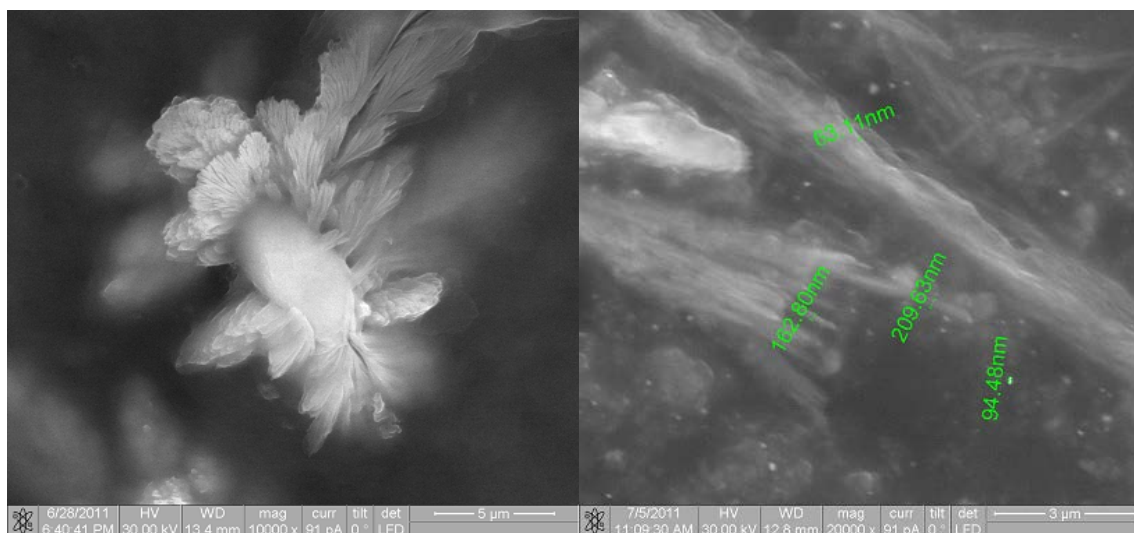


Рис. 1. Микрофотография фрагмента образования коллоидоподобного графита (а); наногرافита (б)

На рисунке 2 представлены графитовые листы толщиной 35 нм и 59 нм, которые получены после второго этапа электролиза графита.

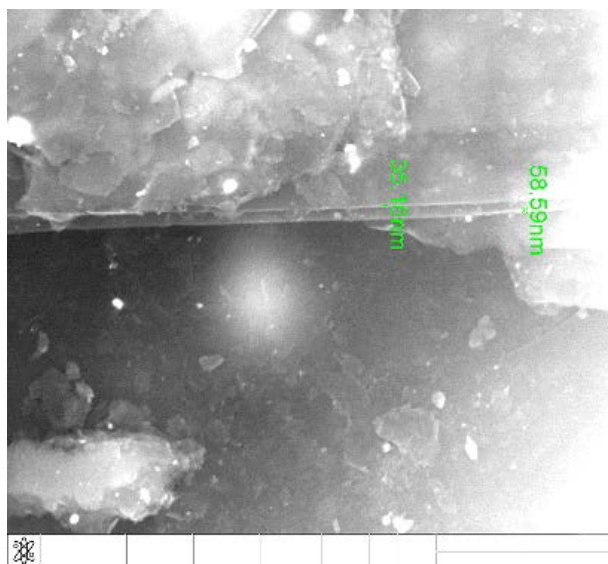


Рис. 2. Микрофотография фрагмента образования наногرافита.

В работе [7] при изучении наноблоков графеновых слоёв в терморасширенном графите была предложена методика расчёта толщины наноблоков. В соответствии с предлагаемой оценкой и исходя из расстояния между графеновыми слоями исходного графита (0.335 нм), можно предположить, что количество таких слоёв в наноблоках составило: в блоке 35 нм – 105 слоёв и в блоке 58.59 нм – 175 слоёв.

Дальнейший анализ образца структуры ЭГ-0 был проведен методом комбинационного рассеяния света (КРС). Для возбуждения спектров использовался He—Ne и полупроводниковый - лазеры с длинами волн 473 nm и 632.8 nm. Исследования проводились при комнатной температуре. Анализ спектров комбинационного рассеяния образца (рис.3) ЭГ-0 позволил выявить наличие нескольких фаз: линия D около 1360 cm^{-1} , пик G около 1580 cm^{-1} , 2D –линии (около 2720 cm^{-1}), а так же линия вблизи 2953 cm^{-1} и неявно выраженной линии 2455 cm^{-1} .

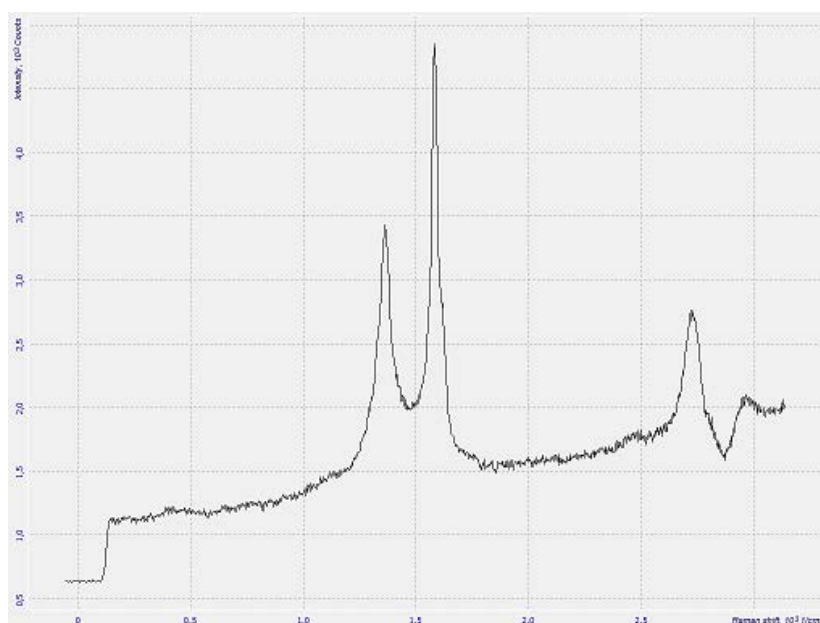


Рис. 3. Спектр КРС образца ЭГ-0.

Известно, что [8-13] при структурных нарушениях кристаллической решетки графита начинает появляться линия в области 1355 cm^{-1} – D-линия, запрещенная по правилам отбора в бездефектном кристалле графита. Принято считать, что эта линия обусловлена дефектами кристаллической структуры графита, ее наличие характерно для поликристаллического графита, всех видов аморфного графита и нанокристаллических графитовых пленок. При детальной интерпретации спектра необходимо иметь в виду, что слоистые кластеры (чешуйки), полученные в данной работе, имеют нерегулярную форму, и углеродные плоскости сильно деформированы. Анализ выше приведенного спектра основанный на результатах исследований [8-13] по спектрам графеновых слоёв и имеет преимущественно оценочный характер. 2D – линия с максимумом при 2700 cm^{-1} является обертоном дефектной полосы D. Такое расщепление характерно для графита с высокой степенью порядка [9].

Более определённую информацию о локальном количестве монослоёв графена можно получить из анализа спектральной 2D–линии (2710 cm^{-1}). Автор [13] приводит спектры смещения 2D – линии в зависимости от слоёв графена. Однослойный графен имеет смещение линии спектра в

области 2710 cm^{-1} , в то время как линия интенсивности двухслойного графена смещается в область 2730 cm^{-1} . Образец ЭГ-0 имеет 2D –линию в области 2720 cm^{-1} . Сравнивая спектры, представленные в работах [8-13] с полученными в данной работе, можно говорить о наличии в полученных нами материалах некоторого количества однослойного графена.

4. ВЫВОДЫ

Электрохимическим методом удалось диспергировать следующие материалы: пирографит; природный графит; искусственный (электродный) графит; углеродные наноматериалы.

Разработанный способ расслоения графита отличается от известных тем, что в процессе наработки исключаются – применение взрывоопасных, токсичных смесей окислителя и минеральных кислот (серная кислота), устраняются кислые сточные воды, отпадает необходимость применения ультразвуковой обработки суспензии.

Полученные результаты создают предпосылки для разработки новой технологии получения нанографита, основанной на электрохимическом диспергировании различных углеродных материалов.

Дальнейшая разработка такого способа позволит осуществлять получение окиси мелкодисперсного графита в одну стадию с возможностью регулирования свойств получаемых соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Katsai M.Y., Blank V.D. The classification scheme of nanoscale and bulk carbon modifications. // Chemistry and chemical technology. Vol. 54. № 7, p. 13-18
2. Shulepov S.V. Physics of carbon materials // М.: Metallurgy, 1972, P. 254
3. Ybellode A.R., Luis F.A. Graphite and its crystal compounds // М.: World, 1965. P. 265.
4. Yakimenko L.M. Electrode materials in applied electrochemistry// М.: Chemistry, 1977, P. 264.
5. Kasatochkin V.I. The structural chemistry of carbon and coal, - М.: Science, 1969, P.308
6. Tarasevich M.R., Electrochemistry of carbon materials, 1984. P.253
7. Nasedkin D.B., Babich I.V., Pluto Y.B. Graphene layers nanoblocks study in thermal extended graphite. // Nanostructured Materials – 2010: Belorussia, Russia, Ukraine. Kiev 19-22 oct. 2010. Abstracts. P.501.
8. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14095.
9. Maslova O.A., Mikheikin A.S., Leontiev I.N., Yuzyuk Y.I., Tkachev A.G. Raman spectra of carbon nanomaterial "Taunit." // Russian Nanotechnology. Vol 5. №9-10. 2010, P.89-93.
10. Murat Alanyalioglu, Juan Jose Segura, Judith Oro-Sole, Nieves Casan-Pastor. The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes // C A R B O N 5 0 (2012), P. 142– 152.
11. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C, Lazzeri M., Mauri F., Pkcanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Gaim A.K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. / Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 187401.

12. Bukalov S.S., Mikhailicin L.A., Zubavichus Y.V., Leites L.A., Novikov Y.I. Investigation of the structure of graphite and other sp² carbon matrix by micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction.
13. Shekin A.A. Research of carbon nanostructures by combined atomic force microscopy and Raman spectroscopy. / Synopsis / Zelenograd, Moscow. 2011. P.18.;