

## ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ: СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ

С. Тұрсынбек<sup>1</sup>, Г. О. Турешова<sup>1</sup>, К.К. Кудайбергенов<sup>1</sup>,

С. Любчик<sup>2</sup>, Е.К. Онгарбаев<sup>1</sup>, З.А. Мансуров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казахский Национальный Университет имени аль-фараби, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Научно Технический Центр HORIZONTOMORROW, Португалия. E-mail: chem\_sabyt.777@mail.ru

### Аннотация

Одной из актуальнейших задач в области оценки экологического состояния является разработка единого комплексного подхода к проблеме качества среды и, в частности, воды, а также критериев оценки этого качества. В этом исследовании природный графит преобразован в адсорбент, предназначенный для использования в избавлении от нефтяных пятен. Микроструктура и морфология термографенита, приготовленного термоударом природного графита были исследованы Раман спектроскопией и сканирующим электронным микроскопом (SEM). Обнаружен и исследован инновационный термоинициируемый процесс в системах "графит - реагент-окислитель" - прямая окислительная конверсия графита в ТРГ, протекающий через стадию образования СИГ как нестабильного интермедиата реакций термолиза. Исследование графитов в качестве сорбентов нефти в Казахстанской науке и технике является очень актуальной и имеет практическое будущее.

**Ключевые слова:** термографенит, соединения интеркалирования графита, термодеструкция, углеродных плоскость

### Введение

Однокомпонентные системы из углерода представлены многообразием структурных форм: алмаз, графит, угли, углеродные волокна, сажи, фуллерены и нанотрубки. Терморасширенный графит (ТРГ) также состоит из чистого углерода, но имеет пеноподобную структуру. Насыпная плотность образцов ТРГ колеблется в широких пределах ( $1-10 \text{ г/дм}^3$ ) и определяется условиями его получения [1-2]. Пикнометрическая плотность ТРГ по воде составляет  $0.4-0.3 \text{ г/см}^3$ .

Удельная поверхность равна  $15-100 \text{ м}^2/\text{г}$  углерода. Как и графит, ТРГ химически инертен, электропроводность и теплопроводность определяются пороговой структурой материала и могут варьироваться в широких пределах.

Общий принцип, заложенный в основу различных методов получения ТРГ, заключается во внедрении в межслоевые пространства графита веществ или соединений, которые при быстром нагреве либо сами переходят в газообразное состояние, либо продукты их распада являются газами [3]. Таким образом способствует слоистая структура графита и слабое Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие между слоями (энергия связи,

по разным оценкам, составляет  $2-80 \text{ кДж/моль}$ ).

Внедренные частицы удерживаются благодаря трем типам взаимодействий с атомами углерода сетки: 1) ионным; 2) ванн-дер-ваальсовым; 3) ковалентным связям. В последнем случае теряется сопряжение слоев и они искривляются.

Такие соединения выделяют в класс ковалентных. К ним относят оксиды и фториды графита.

В настоящее время в качестве интеркалантов применяется более сотни химических веществ. Известно множество акцепторных соединений интеркалированного графита (СИГ). В общем случае для образования акцепторных СИГ требуется реагент или смесь реагентов, сочетающих три разные функции [4]:

- 1) сильного окислителя;
- 2) источника анионов для компенсации положительного заряда графитовой решетки;
- 3) источника сольватирующих молекул, стабилизирующих внедренный анион.

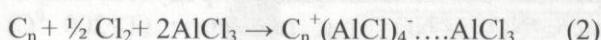
По механизму взаимодействия исходного реагента-окислителя (Ox) с графитом различают следующие типы Ox:

1 тип - в результате восстановления молекулы Ox в восстановительно-окислительных реакциях с углеродными сетками образуется анион-интеркалант.



Этот случай характерен для СИГ с  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Br}_2$ , кислотами Льюиса:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MoCl}_2$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{AsF}_5$  [4-9] и др.

2 тип - Ох является только источником анионов  $A^-$ . Для образования графитовых макрокатионов  $C_n^+$  требуется дополнительный окислитель. Примеры таких систем: СИГ с  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{TaCl}_2$  и др., которые образуются только в присутствии акцепторов электронов, таких, как  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  [4], например:



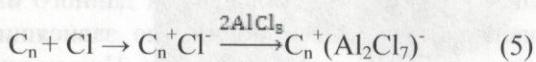
Фосфорная, трифторуксусная, 80 % серная кислоты также внедряются в графит только при содействии окисляющих агентов, в качестве которых успешно используют  $\text{KMnO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , и др.

3 тип - смешанная функция Ох. Исходный реагент-окислитель одновременно служит акцептором электрона, источником аниона и сольватирующих молекул. Такими окислителями являются  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ , пентафториды мышьяка и сурьмы. При этом активные частицы (акцептор электрона и интеркалант) появляются в результате диссоциации исходного Ох, например:



или более условно:  $2C_n^+ \rightarrow 2C_n^+$ .

Стадия 1 - представляет собой перенос электрона с блока углеродных атомов  $C_n$  на электроноакцептор с образованием ионной-радикальной пары, которая далее может присоединить интеркалируемые частицы, например:



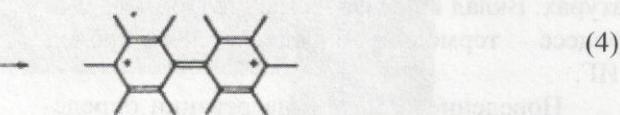
Стадия 2 - ионное взаимодействие частиц  $C_n^+$  и  $A^-$ , включающее транспорт анионов в решетку, откликающуюся на внедрение «гостей» изменением ближнего и дальнего порядка С - атомов.

Для отдельно взятого кристаллита  $(C_n)_x$  стадии 1 и 2 последовательны. При реализации в макрообъеме эти две стадии развиваются



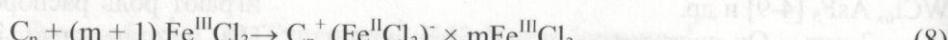
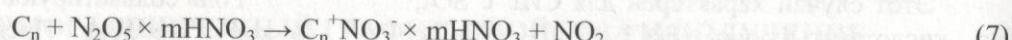
Роль сольватирующих молекул-лигандов до конца не ясна. Предполагается, что они играют роль распорок между слоями графита [10] или участвуют в образовании сетки водородных связей, стабилизирующих двухмерную структуру слоя гостей, или стабилизируют структуру за счет своей высокой диэлектрической проницаемости и препятствуют обрушиванию углеродных слоев, как это наблюдают в случае бисульфата графита и нитрата графита [11].

Упрощенно принято, что графитовая матрица сложена из кластеров ( $C_n$ ), агрегированных в надмолекулярные образования – кристаллиты ( $C_n)_x$ , которые состоят из x полиареновых слоев  $C_n$ , связанных нековалентными взаимодействиями, и являются донорами электронов в реакциях интеркалирование; n-число С - атомов в участке сетки, которые сообща отдают один из делокализованных  $\pi$ -электронов и стабилизируются кулоновским взаимодействием с одним анионом. Хотя в таких реакциях должен образовываться именно катион-радикал  $C_n^+$ , матрица СИГ не проявляет свойств, характерных для неспаренного электрона. Можно предположить, что делокализованные спины соседних блоков  $C_n^+$  спариваются, например:



параллельно, скорее всего по эстафетному механизму (аналогично передаче электронов в полимерных матрицах). Стадии 1 и 2 обратны. Обратные реакции (к<sub>2</sub> и к<sub>1</sub>) передают деинтеркалирование - реакцию по определению [12], обратную интеркалированию.

Исследования методом рентгенофазового анализа показывают, что при внедрении интеркалантов – акцепторов в межслоевое пространство графита расстояние между углеродными сетками вдоль С оси ( $d_i$ ) увеличивается до 0,7-1,1 нм в зависимости от природы интеркаланта. Общим для этих соединений является то, что углеродные сетки ( $C_n$ ) несут положительный заряд и функционируют как поликатион ( $C_n^+$ ). Примерами могут служить наиболее изученные реакции [13-16]:



Термолиз СИГ включает совокупность изменений на молекулярном и надмолекулярном уровнях, внешние проявления которых - газообразные, химическое диспергирование и увеличение кажущегося объема. Тип СИГ, энергия связи внедренных частиц и термолабильность решетки графита определяют качественный состав продуктов термолиза. На молекулярном уровне можно выделить несколько основных маршрутов и соответствующих им продуктов термолиза:

1. Диффузия внедренных частиц из межплоскостных пространств при обязательном условии сохранения молекулярной структуры интеркаланта и твердого тела.

2. Деструкция термолабильных фрагментов интеркаланта и решетки в отсутствие химического взаимодействия между ними.

3. Химические реакции интеркаланта с решеткой вещества, а также вторичные реакции продуктов их термодеструкции.

Указанные маршруты протекают последовательно и их можно выделить, изучая кинетику термолиза при различных температурах. Вклад каждого из маршрутов в общий процесс термолиза определяется природой СИГ.

Поведение СИГ при нагревании определяется физико-химическими характеристиками интеркаланта и, в меньшей степени, структурой графита [17]. Относительно легко из СИГ выходят молекулы-лиганды. Например, нитрат графита  $C_n^{+}NO_3^{-} \cdot mHNO_3$  до 150 °C отдает  $HNO_3$  [18], оксид графита до 100 °C – воду, бисульфат графита  $C_n^{+}SO_4^{-} \cdot mH_2SO_4$  – до 300 °C теряет  $H_2SO_4$ . СИГ с бромом значительную часть последнего (9/10) отдают до 100 °C. Первый маршрут характерен для СИГ с кислотами Льюиса,  $SO_3$ ,  $Br_2$ ; регенированный графит незначительно отличается от исходного. Диффузия интеркаланта протекает с повышением стадии интеркалирования.

При невысоких температурах доминирует маршрут 2; он же в значительной мере определяет характер химических реакций для ионных СИГ низких стадий интеркалирования, характеризующихся большой энергией связи с

решеткой графита и низкой летучестью внедренного вещества [19]. Наиболее простая ситуация – восстановление интеркаланта: одноэлектронное –  $CuCl_2$  до  $CuCl$ ,  $FeCl_3$  до  $FeCl_2$  или многоэлектронное с образованием  $Fe^0$  [20]. В других случаях регистрируются разнообразные газообразные продукты, например,  $NO$  и  $NO_2$  при термолизе ( $T \geq 200$  °C) нитрата графита [21];  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $SO_2$  при термолизе бисульфата графита, причем, с максимальными скоростями при двух температурах – 330 °C ( $E_{\phi}=178 \pm 8$  кДж/моль) и 550 °C ( $E_{\phi}=300$  кДж/моль) [18,22]. В чистом виде маршрут 2 реализуется редко, поскольку продукты собственно термодеструкции трудно отделить от продуктов вторичных реакций.

Особый случай – ковалентные СИГ (оксид и фторид графита), где маршрут диффузии, вероятно, невозможен. Последующий термолиз определяется энергией связей C-O, C-F, C-C в углеродных слоях. При медленном нагревании оксида графита ( $\leq 1$  град/мин) фиксируются стадии дегидратации, деструкция происходит за счет разрушения кислородсодержащих фрагментов, генерации большого числа дефектов с нескомпенсированными σ-связями [23], образуются газы  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  (80-290 °C) [24].

При быстром нагреве диффузия и деструкция идут неглубоко, термолиз быстро переводится в режим параллельного протекания процессов 1, 2 и 3. Образующийся новый углеродный материал является продуктом этих реакций. При неполном удалении молекул протекает комплекс химических реакций (маршрут 3). Конкретные механизмы термолиза СИГ индивидуальны для данного интеркаланта, но есть и общие, не зависящие от природы СИГ, закономерности. При повышенных температурах решетка графита выступает донором электронов и инициирует распад сложных молекул, например,  $HNO_3$  до  $NO_2$  и  $NO$ ,  $H_2SO_4$  до  $H_2O$ ,  $SO_3$ ,  $SO_2$ ,  $FeCl_3$  до  $FeCl_2$ ,  $Fe$ ,  $Cl_2$  [18-25]. Подобные реакции могут способствовать гомолитическому расщеплению связей решетки и генерации радикальных частиц, многократно увеличивающих число

реакций маршрута 3 [26]. Также вероятно гетеролитическое расщепление непрочных C-C и C-O-C связей в решетке.

Вследствие совместного протекания маршрутов 1-3 конечный углеродный продукт и/или остаточные содинения (ТРГ и/или ОС) имеет большое число структурных и химических дефектов, концентрация которых уменьшается при повышении температуры и приближается к нулю при  $T \geq 2000^{\circ}\text{C}$

(рисунок 2) [27]. Интеркалант, независимо от природы, является донором решеточно связанных гетероатомов (Br, Cl, F, N, O, S) в твердых продуктах термолиза – ТРГ, ОС. Реакции идут через образование разных функциональных групп [28]. Кислородсодержащие интеркаланты всегда выступают донорами O-атомов, а их распад в матрице графита сопровождается выделением в газовую фазу оксидов углерода.

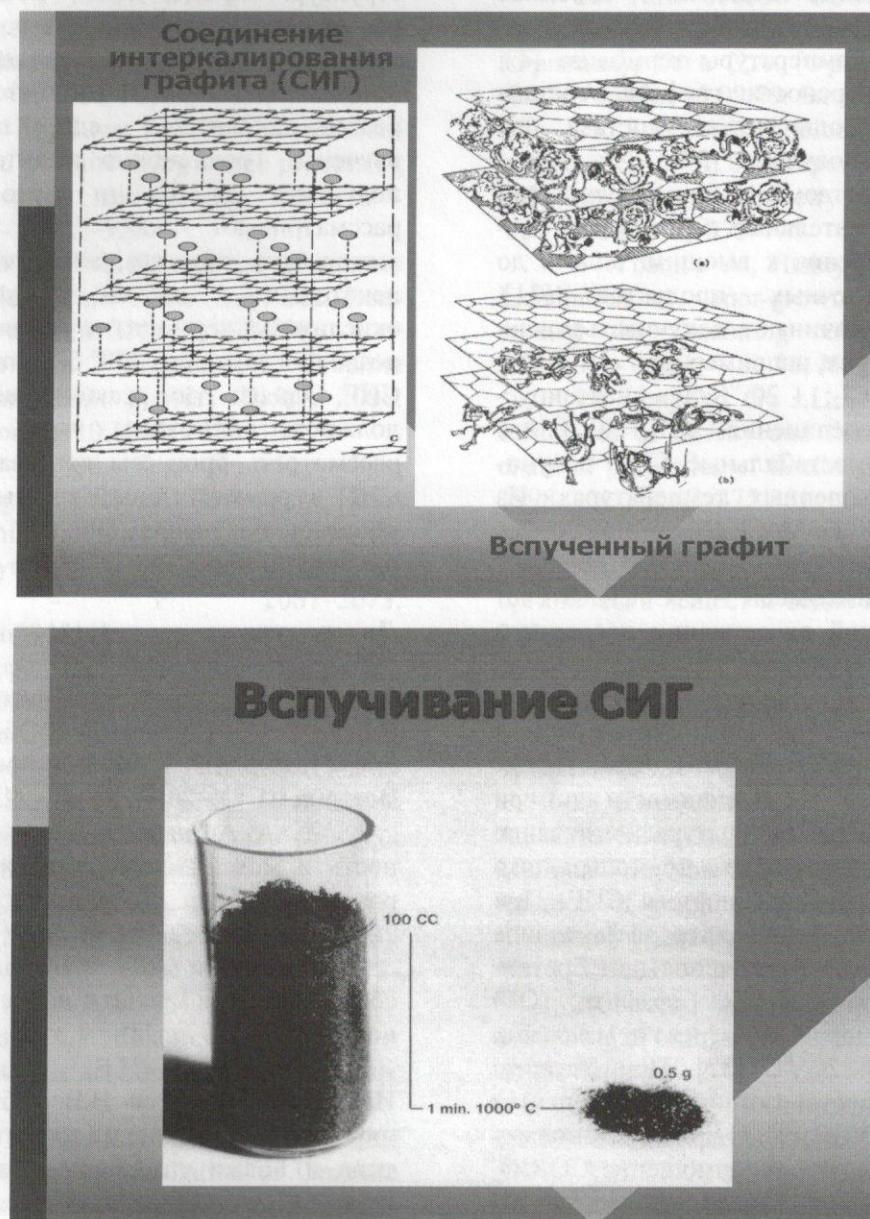


Рис. 1 – Процесс термодеструкции. Образование термографенита (ТРГ)

Макроструктура СИГ также влияет на характер образующихся продуктов термолиза. При нагревании ковалентных СИГ интеркаланты и продукты реакций выходят через

динамическую сеть каналов и микропор (трехмерная диффузия), что при больших скоростях нагрева ведет к химической дезинтеграции решетки и частичному выго-

ранию графита до CO, CO<sub>2</sub>. Для других СИГ выход молекул из решетки возможен по межслоевым пространствам (двумерная диффузия) с образованием ОС и, в случае ограниченной «пропускной способности», макроструктура разрушается – наблюдается эффект вспучивания и образуется ТРГ [29].

Свойство СИГ вспучиваться удобно оценивать через показатель вспучивания  $K_v = V/m$ , где V – геометрический объём, занимаемый продуктом термолиза СИГ, m – исходная навеска СИГ. Способность вспучиваться зависит от конечной температуры термолиза (T), природы и дисперсности графита, состава СИГ. Для СИГ одинакового состава она зависит от метода получения [30].

Общим свойством СИГ при вспучивании являются последовательные переходы от низших стадий внедрения к высшим, вплоть до образования конечных продуктов [31]. Некоторые СИГ начинают вспучиваться при низких температурах, например, при -15 °C для C<sub>11.5</sub>AlCl<sub>3</sub>(1.0-1.5)Cl<sub>2</sub>; - 20 °C для синтезируемого при -78 °C соединения C<sub>8</sub>Cl; - 80 °C для C<sub>n</sub>JF<sub>5</sub>. Более термостабильные СИГ вспучиваются при повышенных температурах. Из соединений графита с MeCl<sub>n</sub> (Me = Mn, Co, Cu, Ni, Fe) наибольшей устойчивостью обладает СИГ с NiCl<sub>2</sub>, наименьшей – с CuCl<sub>2</sub> за счет низкотемпературной диссоциации последнего до Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, а для систем графит – RuCl<sub>3</sub> температура 790 °C – лишь начало синтеза СИГ. Характер вспучивания изменяется с увеличением скорости нагрева. При малых скоростях нагрева на зависимости потери массы ( $\Delta m/m$ ) от температуры отчетливо диагностируется стадийность термолиза, что используют для изучения состава СИГ. При больших скоростях реализуется эффективное вспучивание, иногда разложение приобретает взрывной характер. Оксид графита (ОГ) взрывается при скоростях нагрева  $\geq 1$ град/мин в интервале 180-220 °C [32]. При быстром разложении образуется сажа и газы с мольным отношением (CO/CO<sub>2</sub>)=1,5 при медленном – мелкодисперсный графит (отношение CO/CO<sub>2</sub> в газе равно 0,25). Конечная температура термолиза определяет выход и структуру углеродного остатка [9], а также степень вспучивания, максимальные значения которой достигаются в режиме теплового удара – быстрого введения СИГ в предварительно нагретую зону, температура которой определяет скорость нагрева.

Обобщая представленные данные, можно утверждать, что при быстром нагреве СИГ или продуктов их гидролиза между слоями углеродных сеток в графите возникает давление, оказывающее диспергирующее действие. Деинтеркаляция из графитовой матрицы осуществляется как через торцы слоев, так и через имеющиеся дефекты, вызывая разрыв и подвижку слоев. При высоких скоростях нагрева это приводит к образованию пеноподобных структур. Кроме того, показано, что к настоящему времени многие стороны протекания процесса конверсии графита (синтез СИГ, ТРГ, ОС) в системах «графит – реагент-окислитель» еще полностью не изучены. Традиционно в литературе стадии получения СИГ и его деструкции рассматривают как два обособленных химических процесса, хотя известно, что для некоторых систем «графит-реагент-окислитель» термолиз в условиях термоудара позволяет получать ТРГ без стадии выделения СИГ. Однако этим реакциям не было удалено должного внимания, что не позволило рассмотреть процессы синтеза и деструкции СИГ в рамках единой схемы и подойти к процессу получения ТРГ как технологически одностадийному.

## Литература

- 1.Финасов А.И., Трифонов А.И., Журавлев А.М., Яковлев А.В.Области применения и получения терморасширенного графита. Вестник СГТУ. 2004. № 1(2). С.75-85
- 2.И.М.Афанасьев и др. Теплопроводность и механические свойства терморасширенного графита. Неорганические материалы. 2009. Т.45, №5, с.540-544
- 3.Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на их основе. М.: Аспект Пресс, 1997.с.718
- 4.Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. Обзоры. Интеркалированные соединения графита акцепторного типа и новые углеродные материалы на их основе //Изв. Академии наук. сер. хим. - 2005. - Т. 54. № 8, - С. 1699-1716.
- 5.Celzard A., Mareche J.F., Furdin G. Modelling of exfoliated graphite //Progress in Materials Science. - 2005. - Vol. 50. - P. 93-179.
- 6.Furdin G. Exfoliation process and elaboration of new carbonaceous materials //Fuel. - 1998. - Vol. 77. № 6, - P. 479-485.

- 7.Chung D.D.L. Review Exfoliation of graphite //J. Mater. Sci. - 1987. - Vol. 22. - P. 4190-4198.
- 8.Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько В.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. - Киев: Наукова думка, 1990. - 200 с.
- 9.Kang F., Zheng Y. P., Wang H. N., Nishi Y., Inagaki M. Effect of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite //Carbon. - 2002. - Vol. 40. - P. 1575-1581.
- 10.Beecham T., Lafdi K., Elgafy A. Bubble growth mechanism in carbon foams //Carbon. - 2005. - Vol. 43. - P. 1055-1064.
- 11.Inagaki M., Suwa T. Pore structure analysis of exfoliated graphite using image processing of scanning electron micrographs //Carbon. - 2001. - Vol. 39. - P. 915-920.
- 12.Griffith A. The phenomena of rupture and flow in solids //Phil. Trans. Roy. Soc. London. Ser. A. - 1921. - Vol. 221. - P. 163-198.
- 13.Fischer J.E., Thompson T.E. Graphite intercalation compounds Physics Today, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2995104>.
- 14.Yoon G., Seo D., Ku K., Kim J., Jeon S., Kang K., Factors Affecting the Exfoliation of Graphite Intercalation Compounds for Graphene Synthesis //Chem. Mater., - 2015, 27 (6), - P 2067-2073. DOI: [10.1021/cm504511b](https://doi.org/10.1021/cm504511b).
- 15.Rangappa D., Sone K., Wang M., Gautam U., Gilberg D., Iton H., Ichihara M. Honma Rapid and Direct Conversion of Graphite Crystals into High-Yielding, Good Quality Graphene by Supercritical Fluid Exfoliation Chemistry //A European Journal, - 2010. - Vol 16, N 22. - P. 6488-6494.
- 16.Cai M., Thorpe D., Adamson D. H., Schniepp H.C. Methods of graphite exfoliation //Mater. Chem. - 2012. - Vol. 22, - P. 24992-25002. DOI: [10.1039/C2JM34517J](https://doi.org/10.1039/C2JM34517J).
- 17.Убеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. - М.: Мир, 1965. - 265 с.
- 18.Parvez K., Wu Z.S., Li R., Liu X., Graf R., Feng X., Müllen K. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts //J. Am. Chem. Soc., - 2014. - Vol. 136, N16, - P 6083-6091. DOI:[10.1021/ja5017156](https://doi.org/10.1021/ja5017156)
19. Allwar A. Characteristics of pore structures and surface chemistry of activated carbons by physisorption, Ftir and Boehm Methods //Journal of Applied Chemistry. - 2014. Vol. 2, - P. 13.
- //Journal of Applied Chemistry. - 2014. Vol. 2, - P. 13.
- 20.Retitjean D., Furdin G., Herold A., Dupondt N. New data on graphite intercalation compounds containing  $\text{HClO}_4$  //synthesis and exfoliation //Molecular Crystals and Liquid Crystals. - 1994. - Vol. 244, - P. 103-113.
21. Бурлешин М. Графит приходит на смену асбеста //Вестник Мосэнерго. - 2001. № 9, - С. 3-4.
22. Пат. 686598 СССР. МКИЗА 62 Д 1/00. Способ тушения металлов /Жан Саррю (Франция), Сека С.А. (Франция). - N2348348 /23-26; опубл. 15.09.79. Бюл. №34. - 2 с.
23. Solymosi F., Block J.H. Catalytic decomposition of  $\text{HClO}_4$  vapor over CuO by field ion mass spectrometry// J. Catal. - 1976. - Vol. 42, №1, - P. 173-176.
- 24.Yoshida A., Hishiyama Y., Inagaki M. Exfoliation of vapor-grown graphite fibers as studied by scanning electron microscopy //Carbon. - 1989.- Vol. 28, № 4. - P. 539-543.
25. Leng Y., Gu J.L., Cao W.Q., Zhang. Influences of density and flake size on the mechanical properties of flexiblegraphite //Carbon. - 1998. - V. 36. - P. 875-881.
26. Когановский А.М., Клименко А.А., Левченко Т.М., Рода И.Г //Адсорбци органически веществ и воды. Л., 1990. - С. 210-215.
27. Bockel C., Thomy A. Adsorption properties of exfoliated graphites prepared by dissociation of different intercalation compounds //Carbon. - 1981. - Vol.19, - P. 142-151.
28. Kovtyukhova N.I., Wang Y., Berkdemir A., Cruz-Silva R., Terrones M., Crespi V.H., Mallouk T.E. Non-oxidative intercalation and exfoliation of graphite by Brønsted acids //Nature Chemistry. - 2014. - Vol. 6. - P. 957-960. DOI: [10.1038/NCHEM.2054](https://doi.org/10.1038/NCHEM.2054).
- 29.Celzard A., Mareche J.F., Furdin G. Modelling of exfoliated graphite //Progress in Materials Science. - 2005. - Vol. 50. - P. 93-179.
30. Furdin G. Exfoliation process and elaboration of new carbonaceous materials //Fuel. - 1998. - Vol. 77. № 6, - P. 479-485.
- 31.Chung D.D.L. Review Exfoliation of graphite //J. Mater. Sci. - 1987. - Vol. 22. - P. 4190-4198.
- 32.Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько В.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. - Киев: Наукова думка, 1990. - 200 с.