

Лекція 7

Тема лекції: “Інтеркалювання графіту. Термографеніт”.

Мета лекції: познайомити студентів із сучасними досягненнями хімічної науки щодо синтезу сполук інтеркалювання графіту та одержання терморозширеного графіту - термографеніту.

Вступ

Новий вуглецевий матеріал, так званий терморозширений графіт, отримують з використанням як вихідної сировини сполук інтеркалювання графіту (СІГ). Унікальні властивості терморозширеного графіту пов'язані з його високою питомою поверхнею ($50-200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), малою густиною ($1 \div 50 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$), високою електропровідністю ($\approx 10^3 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$). Термічна деструкція інтеркальованих сполук графіту приводить до розщеплення його шаруватої структури і дозволяє отримати наночастинки вуглецевого матеріалу, які містять 10-20, а іноді й одиничні моноатомні шари графену.

План лекції:

1. Хімічні аспекти інтеркалювання графіту.
2. Методи одержання сполук інтеркалювання графіту.
3. Термографеніт.

Зміст лекції

1. Хімічні аспекти інтеркалювання графіту

Сполуки інтеркалювання графіту утворюються внаслідок впровадження атомів або молекул інших речовин у міжатомні площини графіту. Явище інтеркалювання є характерним для анізотропних шаруватих матеріалів, всередині яких сила міжатомної взаємодії в площині шарів суттєво перевищує силу міжшарової взаємодії атомів. До групи шаруватих матеріалів придатних для інтеркалювання належать TiS_2 , V_8O_8 , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , Mo_4O_{11} та інші.

Шарувата будова графіту дозволяє йому утворювати сполуки інтеркалювання з кислотами, галогенами, галогенідами металів та металами.

У залежності від перенесення електрону від інтеркаляту на графенові шари або з графенових шарів на інтеркалят, СІГ розділяють на донорні і акцепторні. Якщо інтеркалят являється сильним донором електронів то шари графіту виконують роль їх акцепторів, а коли інтеркалят є сильним акцептором електронів, шари стають їх донорами. За цих умов графіт веде себе як амфотерна речовина.

Кількість графенових шарів між двома шарами впровадженої речовини відповідає номеру ступеня інтеркалювання графіту (рис. 7.1). Зокрема інтеркальований матеріал першого ступеню містить найбільшу кількість впровадженої речовини, оскільки в кожному міжшаровому проміжку графіту розміщений шар інтеркаляту.

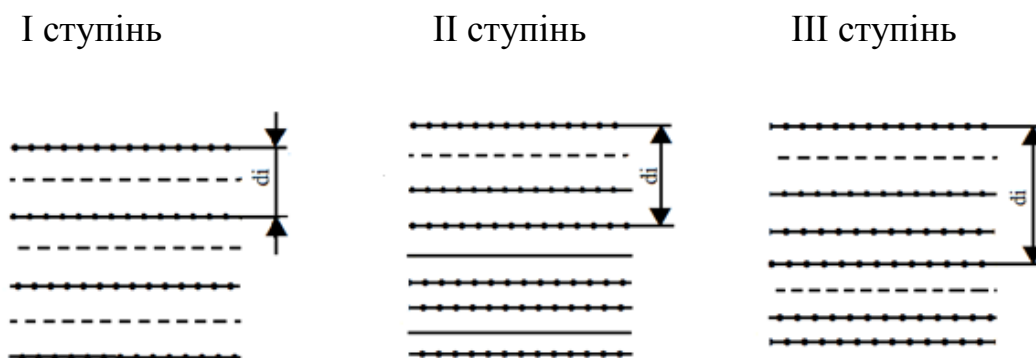
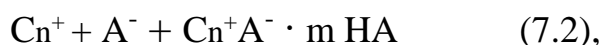
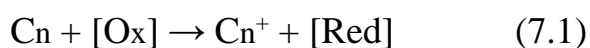


Рис. 7.1. Діаграми інтеркалювання графіту (крапками позначені шари вуглецю, штриховою лінією - шари інтеркаляту)

Нова надгратка характеризується параметром ідентичності d_i , величина якого може становити 0,8-3 нм. Змінюючи параметр ідентичності інтеркалюваних сполук, отримують матеріали з заданими фізико-хімічними властивостями. Крім моноінтеркальованих сполук можна одержувати гетероінкальовані сполуки графіту, в якому два різні інтеркаляти розміщуються в різних міжшарових проміжках, та коінтеркальовані сполуки графіту, коли два інтеркалята впроваджені в один міжшаровий проміжок.

Вперше синтез СІГ акцепторного типу – бісульфату графіту $C_{24}^{+}HSO_4^{-} \cdot 2H_2SO_4$, був здійснений у 1841 році, шляхом контактування графіту із концентрованою сульфатною кислотою до якої добавлена нітратна кислота [2].

На цю пору синтез СІГ здійснюють за рідкофазною технологією, яка базується на реакційній взаємодії графіту з кислотою за участю окиснювача. Поширеним також є електрохімічний метод. У цьому методі графіт виконує функцію аноду, а електролітом служить розчин інтеркаляту. Утворення СІГ за участю кислот розглянуті в працях Рюдорфа і Гофмана. Процес інтеркалювання графіту відбувається ступінчасто і обов'язково при наявності окиснювача. Він здійснюється внаслідок перебігу спряжених реакцій окиснення і приєднання:



де HA – кислота; A^{-} - аніон; C_n – вуглецевий кристал.

При окисненні вуглецевого матеріалу здійснюється перенесення електронів із графенових стінок, що приводить до зниження рівня фермі графітових енергетичних зон та утворення макрокатіона C_n^{+} (реакція 7.1). При досягненні порогового потенціалу інтеркалювання починається процес впровадження аніонів сольватовиних молекулами кислоти (реакція 7.2).

Природа окиснювача впливає на ефективність перебігу реакції (ступінь окиснення графітової матриці), тому хімічний склад СІГ залежить від окиснюючої здатності реагента $[Ox]$. Слід зазначити, що деякі концентровані кислоти ($HClO_4$, HNO_3) володіють настільки високою окиснюючою здатністю, що додаткові реагенти не потрібні.

2. Методи одержання сполук інтеркалювання графіту

Більшість інтеркалюючих кислот характеризуються низькими окиснючими потенціалами і не здатні виконувати функцію окиснювача графенових листків. Експериментальні результати щодо синтезу СІГ з використанням кислот

приведені в таблиці 7.1. Фазовий склад продуктів синтезу залежить від сили і концентрації кислоти, природи окиснювача, тривалості процесу та температури реагентів. Слід зазначити й те, що утворення СІГ відповідних ступенів обмежене потенціалам переокиснення графітової матриці, тому зниження концентрації кислоти приводить до підвищення ступеня СІГ, а саме утворення вуглецевого матеріалу з меншим вмістом інтеркаляту. Одержаний на цю пору досвід щодо синтезу СІГ засвідчує, що найбільш легко впровадження модифікуючого реагенту здійснюється за участю сильних кислот. Сила кислот виражається константою їх дисоціації pK_d , а в концентрованих розчинах – функцією Гамета - H_0 . Чим вища ступінь дисоціації кислоти, тим нижча порогова концентрація її впровадження в графітову матрицю і менше значення потенціалу утворення СІГ.

Із проведених в таблиці 7,1 аналітичних характеристик кислот та інтеркальованого графіту бачимо, що органічні кислоти в порівнянні з неорганічними є слабкішими і для їх впровадження у вуглецевий матеріал необхідні спеціальні технологічні умови. Як правило, СІГ з органічними кислотами отримують електрохімічним методом, причому бінарні сполуки здатні утворювати лише трифтороцтова і мурашина кислоти, які є найбільш сильними в ряді органічних кислот.

Дослідження базових систем графіт – сульфатна кислота і графіт – нітратна кислота показали, що визначальну роль під час інтеркалювання відіграє потенціал окиснюючого середовища: для утворення СІГ I ступеня необхідно досягнути потенціалу $E_{СІГ} = 1,6-2,0$ В; для II ступеня – $E_{СІГ} = 1,2-1,5$ В; а для III ступеня - $E_{СІГ} = 1,2-1,1$ В і т. д. Другим важливим чинником є кислотність інтеркаляту, яка пов'язана з концентрацією кислоти.

Для порівняння сили кислот використовують шкалу значень pK_d . Для характеристики концентрованих кислот застосовують функцію кислотності Гамета - H_0 .

Таблиця 7.1

Сполуки інтеркалювання графіту, одержані рідкофазним та електрохімічними методами

Найменування кислоти	Показники кислотного реагенту			Рідкофазний синтез		Електрохімічний синтез	Сполука інтеркалювання	$d_i, \text{Å}$
	pK_d	$-H_0$	C, %	Окиснювач	Ступінь інтеркалювання	Ступінь інтервалювання		
HClO ₄	-6,15	13,8	70-100	HClO ₄	I	I	C _{8n} HClO ₄	7,94
H ₂ SeO ₄	-3,0	-	70-100	K ₂ Cr ₂ O ₇	I	I	C _{8n} H ₂ SeO ₄	8,25
H ₂ SO ₄	-2,80	11,94	70-100	C _r O ₃	I	I	C _{6n} H ₂ SO ₄	7,98
HNO ₃	-1,64	9,5	80-100	HNO ₃	II	I	C _{6n} HNO ₃	7,84
H ₄ P ₂ O ₇	1,0	-	100	C _r O ₃	II	-	*	8,19
H ₃ PO ₄	2,12	5,2	100	C _r O ₃	II	-	*	8,03
HCOOH	3,75	2,2	100	-	-	III	*	7,71
CH ₃ COOH	4,76	2,5	100	-	-	-	-	-

Залежність $-H_0$ від концентрації кислоти приведена в таблиці 7.2.

Таблиця 7.2

Функція кислотності $-H_0$ водних розчинів сульфатної і нітратної кислот.

Концентрація кислоти, %	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90	96	100	
$-H_0$	H ₂ SO ₄	-	0,43	1,10	1,82	2,54	3,4	4,5	5,9	7,5	9,0	9,8	11,9
	HNO ₃	-	0,45	1,15	1,85	2,55	3,2	3,5	-	-	-	8,0	9,5

Експериментально встановлена кореляція між редокс-потенціалом окиснюючого розчину і номером ступеня СІТ для базових систем.

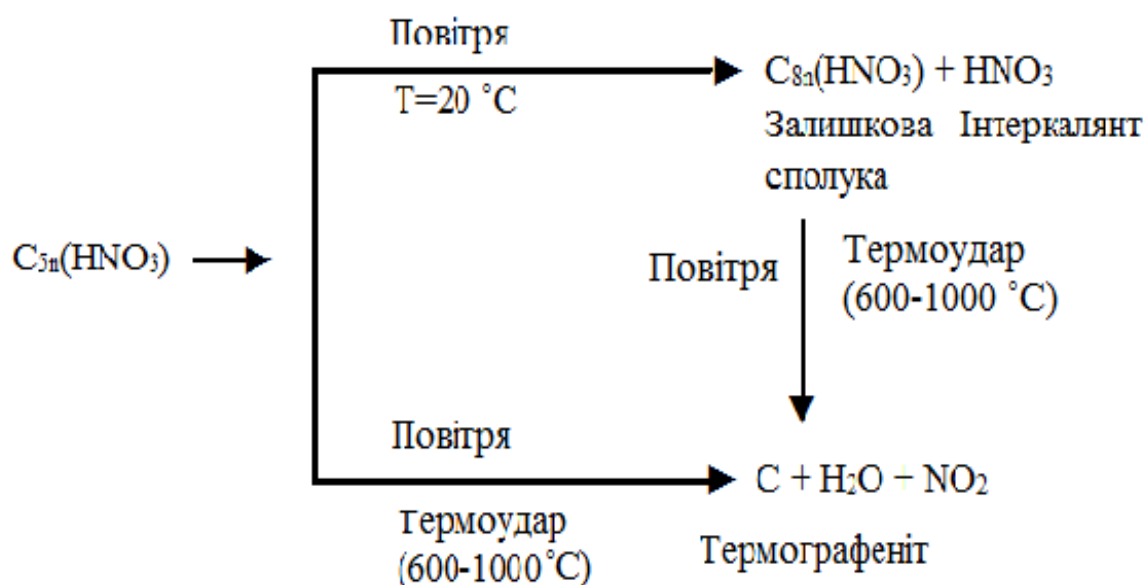
Інтеркалювання графіту можна здійснити, використовуючи як інтеркалят твердий, рідкий або газоподібний реагент. Поширеними є газофазні і рідкофазні процеси. Для впровадження простих молекул зазвичай використовують пару, а для інтеркаляції великих органічних молекул – розчини. Швидкість інтеркалювання і утворена при цьому відповідного ступеня СІГ залежить від умов інтеркалювання (тиску, температури реагентів) і типу графіту (розміру частинок, коефіцієнту дифузії інтеркалянта, степені упорядкованості і густини дефектів у матеріалі).

Чистий монокристалічний графіт відноситься до напівпровідників, які мають відносно малу концентрацію вільних носіїв струму, але при цьому володіють доволі високою рухливістю. Впровадження різних речовин у графіт приводить до зміни електронної структури графіту. Додаткова доля вільних носіїв струму, що утворюється при впровадженні інтеркалянта, сприяє зростанню електропровідності вуглецевого матеріалу.

3. Термографеніт

Сполуки інтеркалювання графіту нестійкі в атмосфері повітря і поступово перетворюються в так звані залишкові сполуки. Якщо СІГ швидко нагріти до температури 600-1000 °С, то внаслідок випаровування та розкладу інтеркалянта відбудеться спучення вуглецевого матеріалу та утворення так званого терморозширеного графіту. Українські вчені спучений графіт називають термографенітом. Даний ефект є характерним для СІГ із різноманітними інтеркалянтами – кислотами, хлоридами металів, галогенами, однак найбільш сильно він виражений для солей графіту з аніонами неорганічних кислот, молекули яких легко утворюють газо- і пароподібні продукти. Під час сполучення питомий об'єм матеріалу збільшується в 200-1400 разів.

Послідовність утворення термографеніту можна простежити на схемі:



Частинки утвореного термографеніту мають вермикулярну форму (рис 7.2). Порівняльний аналіз графіту та термографеніту виявив, що в терморозширеному матеріалі збільшена міжшарова відстань, зменшені розміри кристалітів і степінь структурної впорядкованості, підвищена структурна анізотропія. Питома поверхня спученого матеріалу становить $40\text{-}100\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, а його маса може змінюватися, в залежності від способу одержання, в межах від 1 до $50\text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$.

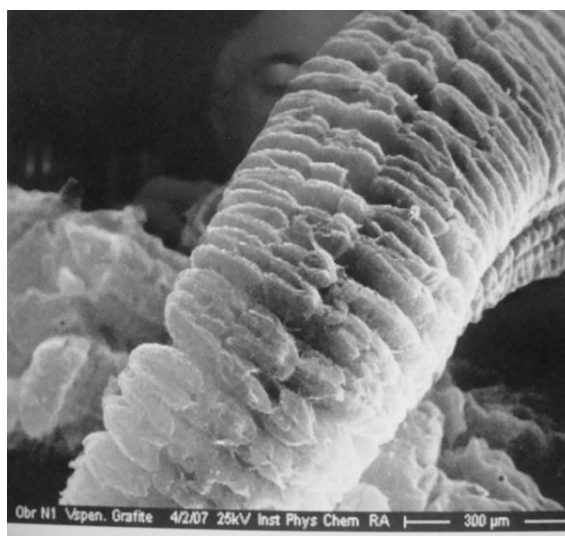


Рис 7.2. Морфологічний стан терморозширеного графіту.

Термографеніт володіє рядом унікальних властивостей. Він хімічно інертний, має низьку питому густину, добре ущільнюється при накладанні зовнішнього тиску, у спресованому стані є пружньопластичним, демонструє анізотропію теплових та електричних властивостей, здатний поглинати нейтрони, проявляє високі теплозахисні характеристики. Гнучка стрічка на основі термографеніту знаходить використання як ущільнюючий і вогнезахисний матеріал. Висока її механічна щільність (3-15 МПа) забезпечується, вірогідно, за рахунок адгезійних сил, що виникають між наночастинками вуглецевого матеріалу.

Термографеніт застосовують для виготовлення електродів електрохімічних джерел електричної енергії, лакофарбних матеріалів. Плівкові покриття, наповнені спученим графітом здатні екранувати високочастотне електромагнітне випромінювання в діапазоні 30 МГц – 30 ГГц.

Висновки

Шарувата структура графіту дозволяє йому утворювати сполуки інтеркалювання з кислотами, галогенами, галогенідами металів та металами. Процес інтеркалювання графіту здійснюється внаслідок перебігу спряжених реакцій окиснення / відновлення та впровадження аніонів модифікуючого реагента в структуру матриці. Інтеркалювання графіту можна здійснювати твердим, рідким або газоподібним реагентом.

Швидкий нагрів (термоудар) сполук інтеркалювання графіду до температури 600-1000 °С супроводжується сполученням вуглецевого матеріалу. Об'єм

матеріалу збільшується в 200-1400 разів, його питома густина зменшується до $1-50 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$.

Розроблений українськими дослідниками терморозширений графіт під назвою термографеніт знаходить широке застосування в промисловості. Його використовують для виготовлення стрічкового ущільнюючого матеріалу, екрануючих покриттів, поглинаючих високочастотне випромінювання, електродів хімічних джерел електричної енергії тощо.

Література

1. Физико-химические свойства графита и его соединения / Черныш И.Г., Карпов И.И, Приходько Г.П., Шай В.М.: Отв. Ред. Чуйко А.А.; АН УССР. Ин-т химии поверхности. -К.: Наук. думка, 1990.-200с.
2. Schafhautl P. Neue Verbindung Von arseniger Saure und Schwefelsaure // G. Prakt. Chem. 1841. V.43.№1. S. 298-300.
3. Rudolf W., Hoffman U. Uber graphitsaltse // Z. Anorg. Allg. Chem. 1938. V. 238. №1. S. 1-50.
4. Уббелоде А. Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения // М.: Мир. 1965.-256с.

Контрольні запитання

1. В чому полягає суть явища інтеркалювання графіту.
2. Які хімічні реакції зумовлюють утворення сполук інтеркалювання графіту?
3. Які існують методи хімічного інтеркалювання графіту.
4. Яку функцію при інтеркалюванні графіту використовують модифікуючі реагенти?
5. Які можливі ступені інтеркалювання графіту?
6. За яких умов отримують терморозширений графіт?
7. Які фізико-хімічні властивості притаманні термографеніту.
8. Галузі застосування термографеніту.

