

Ю. О. Нікітін, І. Г. Черниш, В. В. Запорожець (м. Київ)

### Особливості структури модифікованого терморозширеного графіту

*Наведені експериментальні дані по мікрорельєфу, елементному складу та розподіленню модифікатора по поверхні терморозширеного графіту. Показано морфологічні зміни частинок терморозширеного графіту під впливом температури та зміни розподілення кластерних утворень модифікатора на поверхні частинок терморозширеного графіту від концентрації вихідної модифікуючої сполук.*

**Ключові слова:** терморозширений графіт, мікрорельєф, елементний склад, структура, модифікатор.

Створення принципово нової техніки і прогресивної технології можливо не тільки при розробці нових, але і поліпшенні та змінюванні властивостей вже відомих матеріалів.

Інтенсивні дослідження сполук інтеркалювання графіту (СІГ) дозволили в останні десятиріччя одержати якісно нові результати в поліпшенні характеристик широкого класу сполук графіту та матеріалів на їх основі.

Одним із шляхів практичної реалізації досягнень хімії графіту є використання СІГ для одержання терморозширеного графіту (ТРГ) — матеріалу із достатньою розвинутою питомою поверхнею, кристали якого розширені по міжшаровим проміжкам, а частинки мають черв'якоподібну форму з щільниковою поверхнею. Структурні особливості ТРГ забезпечують йому хорошу пресувальність та прокатування без зв'язуючого, анізотропію фізико-механічних, електричних і теплофізичних властивостей, можливість виготовлення теплозахисних матеріалів з низькою ( $50 \text{ кг/м}^3$ ) щільністю, поглиначів вібрації, звуку та електромагнітних хвиль [1, 2].

У даній статті поставлено за мету дослідити мікрорельєф частинок модифікованого графіту, елементний склад та характер розподілу модифікатора на поверхні частинок ТРГ.

Вихідну речовину (СІГ) одержували інтеркалюванням природного графіту марки ГСМ-1 Завалівського графітового комбінату розчином амонію над сірчаноокислого  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  і концентрованої сірчаної кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 1, а).

Найбільш характерний розподіл сірки по поверхні частинок ТРГ представлено на рис. 1, б. Так, при використанні окислювача  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  при температурі  $400^\circ\text{C}$  залишається 0,32 % сірки, а при  $800^\circ\text{C}$  — 0,25 %, для окислювача  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  — 0,35 і 0,44 % відповідно.

Модифікування графіту здійснювали фосфорновольфрамовою кислотою  $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , а також хлоридами алюмінію, кремнію, міді, марганцю та рідкоземельних елементів за методикою [3]. Структурні дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М із використанням СоКа-випромінювання, а також на електронних мікроскопах — просвічуючому Tesla BS-540, растровому Tesla BS-300 із рентгенівським енергодисперсійним

мікроаналізатором фірми “Link” та сканувальному мікроскопі “CamScan”, обладнаному системою визначання елементного складу. Приготування зразків для електронної мікроскопії здійснювали за методикою [4].

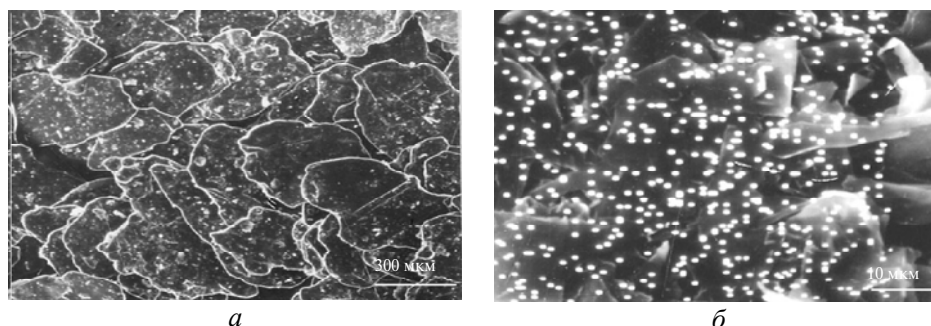


Рис. 1. Морфологія частинок графіту марки ГСМ-1: загальний вигляд морфології природного графіту (а) та розподіл сірки на поверхні частинок ТРГ (б).

Цілеспрямована зміна складу поверхневого шару ТРГ розширює діапазон його властивостей. Це можна досягти модифікуванням поверхні ТРГ, але її модифікування традиційними методами призводить до руйнування черв'якоподібних структур ТРГ, збільшення полідисперсності та насипної щільності. Застосування ТРГ в окремих випадках вимагає збереження черв'якоподібної форми частинок ТРГ та низької насипної щільності.

Процес створення та модифікування ТРГ зводиться до структурно-фізичних перетворень кристалічної форми графіту, основними особливостями яких є збільшення міжшарових відстаней графіту, зростання концентрації дефектів, зміна величини кристалітів порівняно із вихідним графітом, утворення черв'якоподібної форми частинок графіту, що мають щільникову структуру поверхні.

Завдяки таким структурно-фізичним перетворенням частинки утвореного або модифікованого ТРГ мають різну морфологію залежно від умов одержання та природи модифікуючої сполуки.

Морфологія частинок розширених форм графіту змінюється, перш за все, під впливом нагрівання. Температура обробки прискорює вихід інтеркаланту із графітної матриці і змінює мікрорельєф поверхні частинок графіту. Найбільш суттєві зміни мікрорельєфу відбуваються при температурі вище 500 °С (рис. 2) і вже при 1000 °С утворюється чітка щільникова структура (див. рис. 2, в). Режим термообробки СІГ також впливає на залишкову сірку графітної матриці.

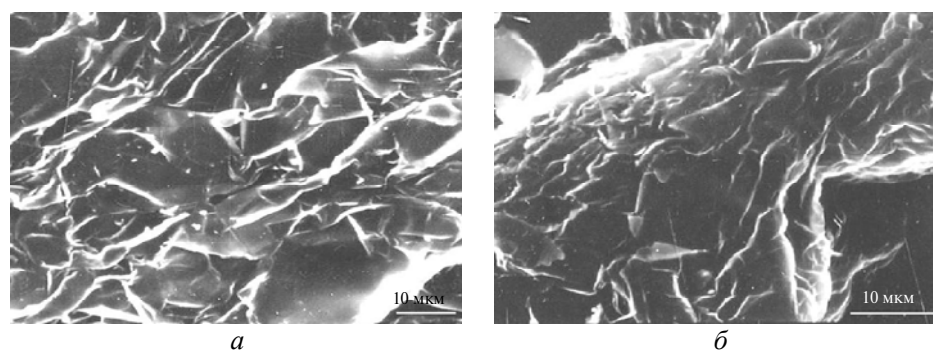
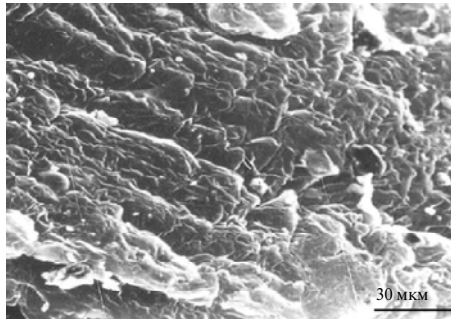


Рис. 2. Вплив температури розширення на мікрорельєф частинок СІГ: 500 (а), 900 (б), 1000 (в) °С.



6

Рис. 2. (Продовження).

При модифікуванні ТРГ сполуками вольфраму встановлено, що кінцевою сполукою, яка модифікує поверхню частинок ТРГ, є оксид вольфраму (рис. 3), а використання фосфорновольфрамової кислоти як модифікуючої сполуки сприяє утворенню залишкових сполук, що містять фосфор (рис. 4).

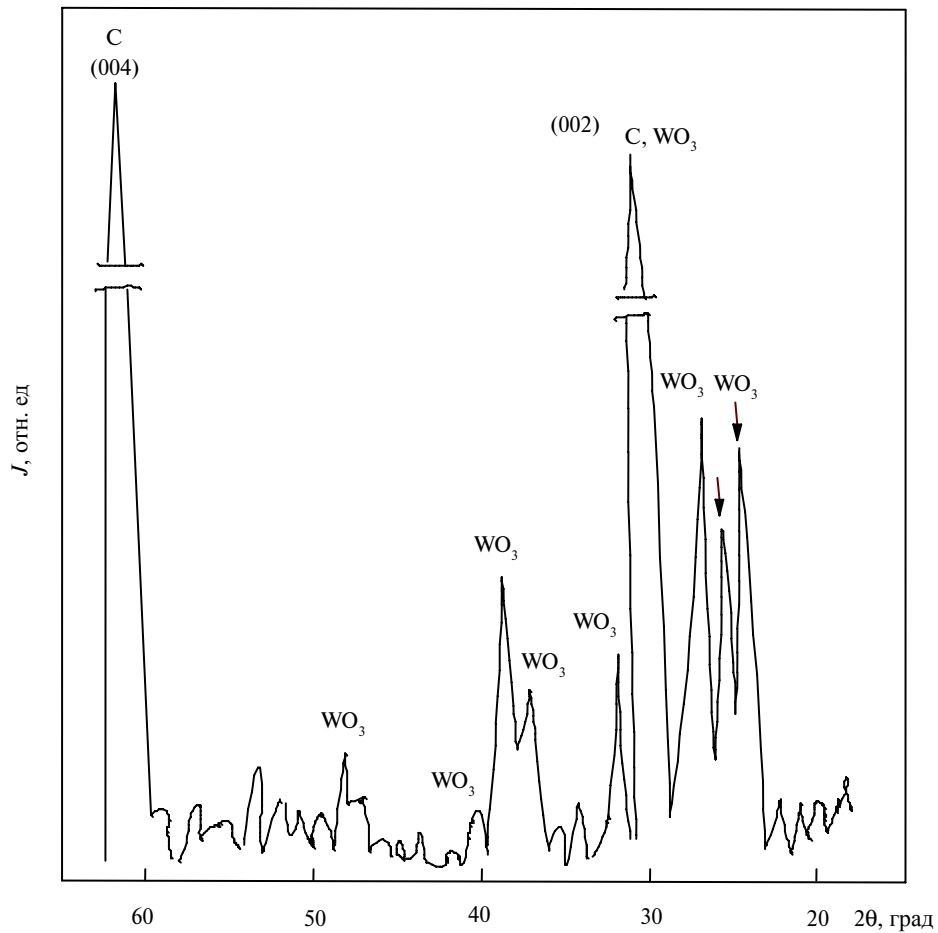


Рис. 3. Дифрактограма зразка ТРГ, модифікованого сполуками вольфраму (термообробка при 1000 °С).

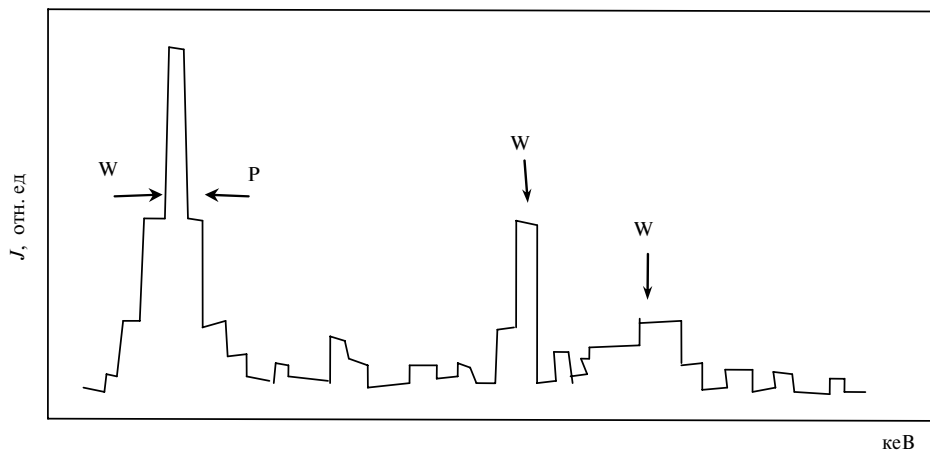


Рис. 4. Діаграма енергодисперсійного аналізу зразка ТГГ, модифікованого сполуками вольфраму (термообробка при 1000 °С,  $t = 100$  с).

При температурі 140 °С деінтеркалювання сприяє незначному розширенню частинок СІГ (рис. 5, *a*, *б*), а при 300 °С за рахунок прискореного нагріву збільшується об'єм парогазової фази, що значно розширює частинки СІГ. Крім того, вже за цих умов утворюється щільникова структура частинок з більш тонкими прошарками (див. рис. 5, *в*, *з*).

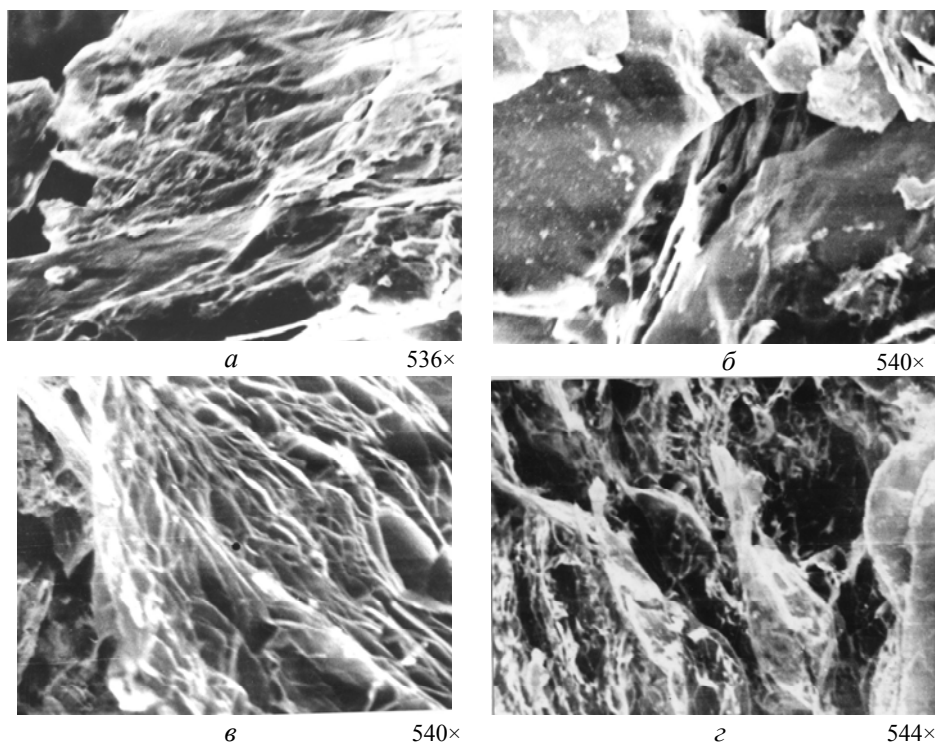


Рис. 5. Мікрорельєф поверхні частинок СІГ, модифікованих фосфорновольфрамовою кислотою при температурі 140 (*a*, *б*) та 300 (*в*, *з*) °С.

В діапазоні температур від 140 до 300 °С процес модифікування ще не відбувається, оскільки недостатня температура для фазових перетворень модифікуючих сполук.

Швидкісний нагрів до 1000 °С (термоудар) приводить до динамічного розвитку процесу фазових структурних перетворень і утворення частинок модифікатора  $WO_3$  на поверхні ТРГ та яскраво вираженої щільникової структури (рис. 6, *a*). Характерним для модифікатора є розподіл частинок модифікатора як на межі кристалів графіту, так і на його базисних площинах (див. рис. 6, *б*, *в*) та неоднорідність за розміром розподілених кластерних утворень оксиду вольфраму (див. рис. 5, *в*).

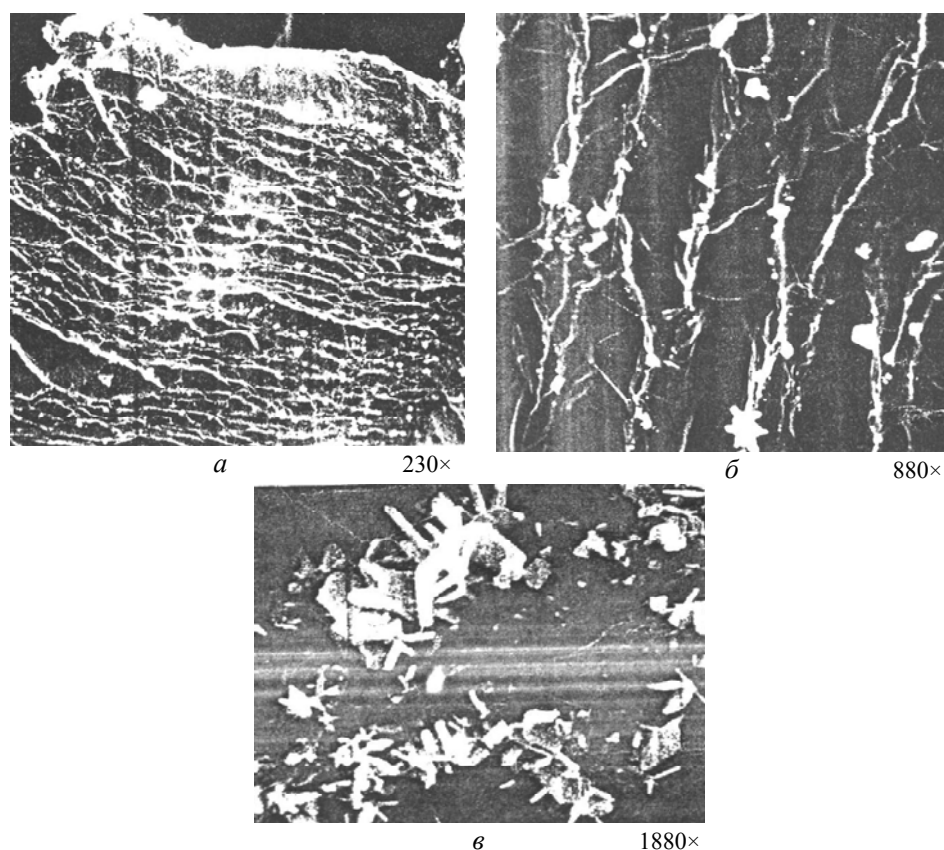


Рис. 6. Морфологія частинок ТРГ, модифікованих фосфорновольфрамовою кислотою при температурі 1000 °С.

Проведений рентенофазовий аналіз модифікованих хлоридом неодиму зразків СІГ, термооброблених при температурі 300 °С, показав наявність тільки однієї фази  $NdCl$ . Мікрорельєф цих зразків (рис. 7, *a*), близький до мікрорельєфу зразків, модифікованих фосфорновольфрамовою кислотою (див. рис. 5, *в*). Ударний нагрів зразка до 1000 °С приводить до утворення  $Nd_2O_3$  (див. рис. 7, *б*, *в*).

Для вивчення впливу модифікування на термоокиснювальну стійкість ТРГ був досліджений також ТРГ, модифікований оксидами алюмінію, кремнію, заліза, марганцю і міді, мікрорельєф частинок яких представлено на рис. 8—10.

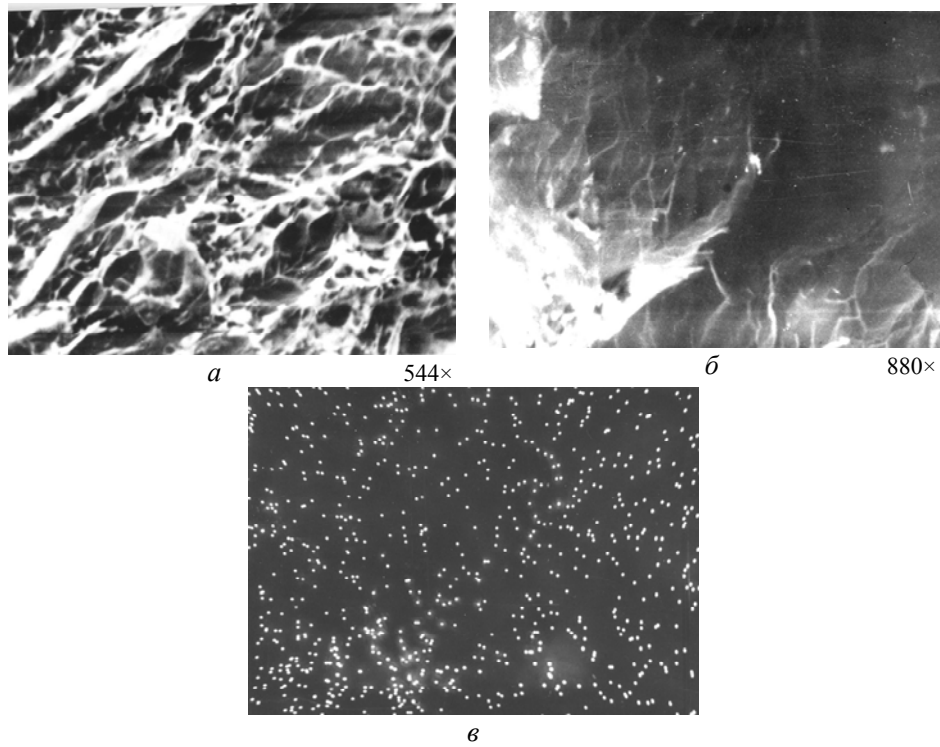


Рис. 7. Мікрорельєф поверхні частинок СІГ модифікованих хлоридом неодиму, оброблених при температурі 300 (а) та 1000 (б) °С; зображення в характеристичних променях (в).

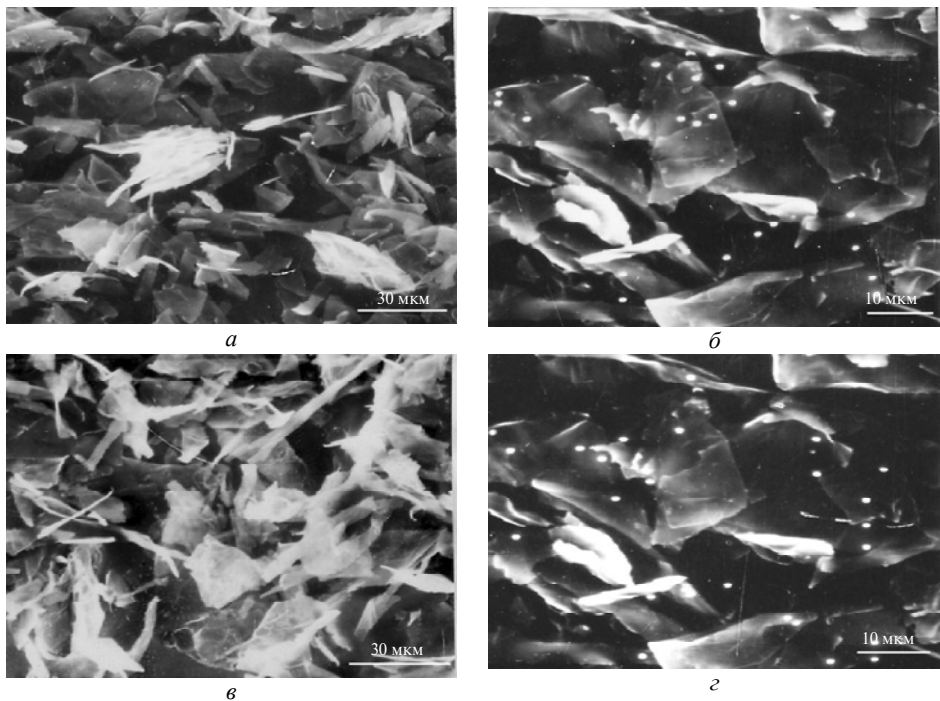


Рис. 8. Морфологія частинки ТРГ, модифікованої оксидом алюмінію (а) та оксидом кремнію (в); розподіл модифікатора (алюмінію (б) і кремнію (г)) по поверхні частинки ТРГ.

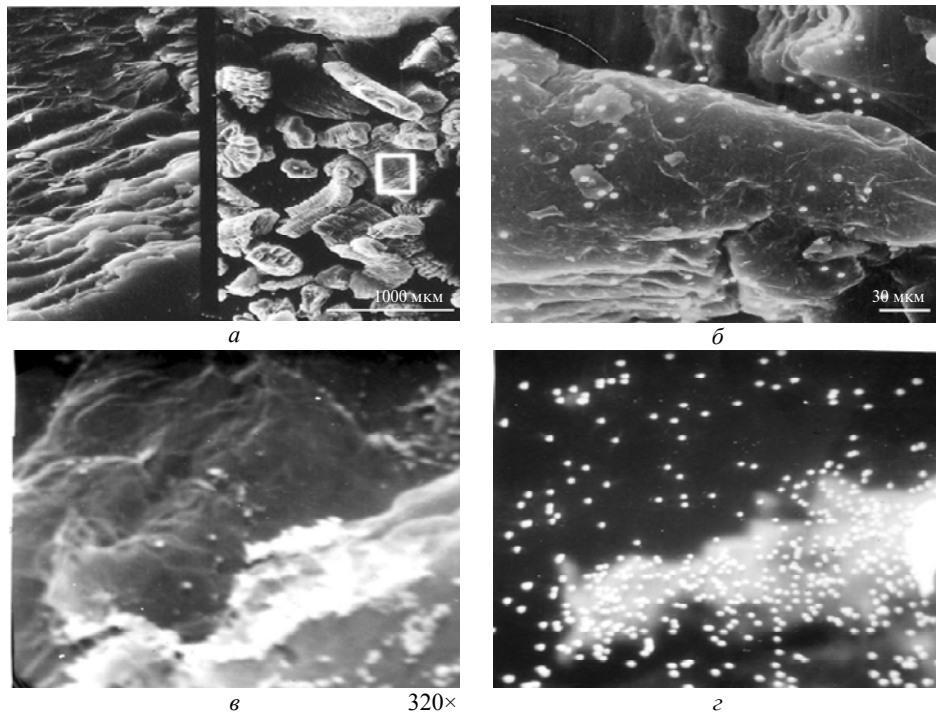


Рис. 9. Морфологія частинки ТРГ, модифікованої оксидом марганцю (а) та оксидом заліза (б); розподіл модифікатора (марганцю (б) і заліза (с)) по поверхні частинки ТРГ.

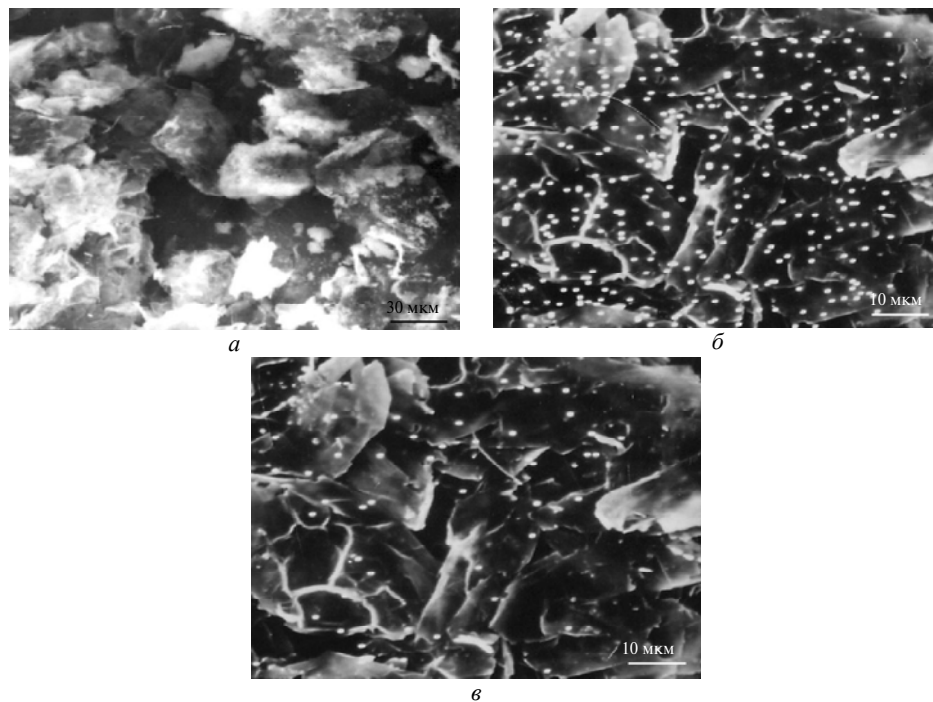


Рис. 10. Морфологія (а) і розподіл модифікатора (сірки (б) і міді (с)) по поверхні частинки ТРГ.

Як видно із приведених рисунків розподіл кластерних утворень модифікатора на поверхні частинок ТРГ різний, бо залежить від концентрації

модифікуючої сполуки, яка при швидкісному нагріві при 1000 °С за рахунок структурно-фізичних та хімічних перетворень модифікує ТРГ. Ці дані підтверджені аналізом вмісту модифікатора на поверхні частинок ТРГ, % (за масою): алюміній — 0,148; кремній — 0,237; марганець — 0,1; залізо — 2,406; мідь — 0,211.

### **Висновки**

Результати структурних досліджень показали, що морфологічні і структурні зміни частинок СІГ відбуваються під впливом термообробки — швидкісного нагріву. Процес модифікування частинок ТРГ приводить до динамічного розвитку структурних перетворень при температурі утворення нової фази, яка модифікує поверхню частинок ТРГ, блокуючи активні центри ТРГ, і дозволяє одержувати рівномірний розподіл модифікатора на поверхні ТРГ, вміст якого залежить від концентрації вихідної модифікуючої сполуки.

1. Черныш И. Г., Карпов И. И., Приходько Г. П., Шай В. М. Физико-химические свойства графита и его соединений. — Київ: Наук. думка, 1990. — 200 с.
2. Chung D. D. L. Reven exfoliation of graphite // J. Mater. Sci. — 1987. — 22, N 12. — P. 4190—4199.
3. Гончарик В. П., Бура І. Д., Черныш І. Г. та ін. Вивчення термоокисної стійкості терморозширеного графіту та його модифікованих форм // Хімічна промисловість України. — 1994. — № 4. — С. 25—29.
4. Практичные методы в электронной микроскопии / Под ред. О. М. Глоэра; пер с англ. под ред. В. Н. Верцнера. — Л.: Машиностроение, 1980. — 375 с.

Національний технічний ун-т України “КПІ”  
Національний авіаційний ун-т

Надійшла 25.04.08