

На правах рукописи

ЗАБУДЬКОВ Сергей Леонидович

**КАТОДНЫЕ И АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ
ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ
ДИСПЕРСНОГО ГРАФИТА В НИТРАТСОДЕРЖАЩИХ
ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Специальность 02.00.05 – Электрохимия

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Саратов - 2006

Диссертация выполнена в ГОУ ВПО «Саратовский государственный
технический университет»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Яковлев Андрей Васильевич

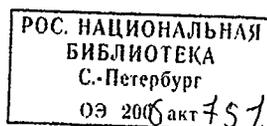
Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Хомская Елена Андреевна
кандидат технических наук,
Петухов Анатолий Васильевич

Ведущая организация - ОАО «Литий – Элемент» (г. Саратов)

Защита состоится *29* сент. *2006* г. в *15* часов на заседании
диссертационного совета Д 212.242.09 при ГОУ ВПО «Саратовский
государственный технический университет» по адресу: 410054, г. Саратов, ул.
Политехническая, 77, ауд. 414.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ГОУ
ВПО «Саратовский государственный технический университет».

Автореферат разослан *«28» августа* 2006 года.



Ученый секретарь
диссертационного совета

В.В. Ефанова

2006 А
18762

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Из всего многообразия способов воздействия на углеродные материалы (УМ) с целью изменения их физико-химических свойств, особо следует отметить интенсивно развивающуюся на современном этапе технологию электрохимического синтеза соединений внедрения графита (СВГ). При анодной поляризации УМ протекает комплекс электрохимических процессов как объемных (интеркалирование), так и поверхностных (электроадсорбция, выделение O_2 и окисление углеродных атомов периферийных слоев графитовой матрицы), взаимное влияние которых позволяет варьировать состав и свойства синтезируемых СВГ. Электрохимический метод позволяет регулировать соотношение анодных реакций и соответственно синтезировать соединения с заданными свойствами. Кроме того, электрохимический способ имеет ряд преимуществ: обеспечивает повышенную чистоту и однородность получаемого продукта, более экологически безопасен, предоставляет возможность синтеза СВГ с заданными свойствами, легко управляется и автоматизируется.

Известно, что по сравнению с сернокислыми растворами, азотная кислота обеспечивает более высокие токи электрохимического внедрения. Кроме того, в СВГ и материалах на их основе, полученных в системе графит – азотная кислота отсутствуют сера и серосодержащие продукты, недопустимые для ряда потребителей. В связи с этим, комплексное изучение электрохимического способа получения СВГ в HNO_3 представляет интерес, так как это будет способствовать развитию и совершенствованию технологии синтеза терморасширяющихся соединений графита.

Исследованиям в данном направлении посвящено большое количество научных и прикладных работ, достигнуты определенные результаты. Установлена взаимосвязь между потенциалом графитового электрода, электрической емкостью, составом и свойствами синтезируемых соединений. Однако большинство исследований выполнены с использованием пластин пиролитического графита, электрохимическое поведение дисперсного графита изучено лишь эпизодически.

На основании вышеизложенного актуальным представляется изучение кинетики и механизма катодных и анодных процессов на различных материалах в азотно-кислых электролитах с целью повышения эффективности электрохимической техно-

логии синтеза СВГ. Кроме того, важное значение имеет исследование свойств образующихся соединений в зависимости от условий интеркалирования графита и состава электролита. Наиболее характерным свойством СВГ является их способность к терморасширению (многократному увеличению объема) и образованию терморасширенного графита (ТРГ).

Целью настоящей работы является исследование свойств дисперсных углеродных электродов в азотнокислых электролитах различной концентрации, изучение влияния продуктов катодного восстановления HNO_3 и анодно генерируемого кислорода на процесс электрохимического синтеза СВГ и свойства образующихся соединений, а также оценка возможности электрохимического переокисления образующихся СВГ и получения соединений с уникальным сочетанием свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить природу катодных и анодных процессов, протекающих на различных электродах в растворах HNO_3 ;
- определить физико-химические свойства суспензий графит- HNO_3 в зависимости от соотношения компонентов;
- исследовать влияние концентрации HNO_3 и состава электролита на механизм электрохимического окисления дисперсного графита;
- установить взаимосвязь между условиями анодного синтеза СВГ, их составом и свойствами.

Научная новизна работы

Исследована кинетика катодных процессов на платиновом и титановом электродах в азотнокислых растворах. Выявлено уменьшение количества токсичных окислов азота при использовании титанового катода и разбавлении электролита.

Изучено влияние соотношения компонентов в суспензиях графит – азотная кислота на их физико-химические свойства, определены составы, обеспечивающие электронную проводимость, для электрохимического получения СВГ. Установлено, что применение суспензионных графитовых электродов обеспечивает образование терморасширяющихся соединений графита с более высокой скоростью по сравнению с компактными и подпрессованными дисперсными графитовыми электродами. Впервые исследовано влияние концентрации HNO_3 на процесс электрохимического ин-

теркалирования графита и свойства синтезируемых соединений. Показана возможность электрохимического получения окисьподобных соединений на основе порошков графита, характеризующихся пониженной температурой терморасширения. Установлена определяющая роль кислородной реакции на аноде в процессе переокисления СВГ.

Практическая значимость результатов работы

Изучена природа катодных процессов в растворах азотной кислоты на платине, титане, нержавеющей стали и углеродных материалах. Показана необходимость разделения зон анодной и катодной реакции, из-за негативного влияния продуктов катодного восстановления азотной кислоты на кинетику образования СВГ.

Выбраны режимы, позволяющие синтезировать соединения, способные к значительному терморасширению при 200 - 300°C. Определены условия анодного синтеза СВГ на основе суспензий графит- HNO_3 , обеспечивающие высокую степень терморасширения. Применение суспензионного графитового электрода позволяет повысить производительность электрохимической технологии (в 1,5 – 4 раза) и снизить удельную электрическую емкость (на 20-30 %), необходимую для образования СВГ. Полученные результаты могут служить основой для разработки и усовершенствования технологии синтеза терморасширяющихся соединений графита и электрохимического оборудования.

Апробация результатов работы

Материалы диссертационной работы докладывались на 2-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, 2003 г.), 3-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, 2004 г.), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы электрохимической технологии» (Саратов, 2005 г.), 4-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, 2005 г.), 5-м Международном научно-практическом семинаре «Современные электрохимические технологии в машиностроении» (Иваново, 2005 г.), 3-м Всероссийском семинаре с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Екатеринбург, 2006 г.).

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Результаты электрохимических исследований природы катодных реакций в растворах азотной кислоты различной концентрации на платине, нержавеющей стали и титане.
2. Результаты исследования физико-химических свойств суспензий графит- HNO_3 для различных соотношений компонентов.
3. Свойства синтезируемых соединений в зависимости от концентрации HNO_3 и режима анодной поляризации подпрессованного и суспензионного графитовых электродов.
4. Механизм электрохимического образования окисных структур графита и результаты исследования их свойств.

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в центральных журналах, 1 патент, 9 статей в сборниках трудов и материалах конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методического и экспериментальных разделов, общих выводов, списка использованной литературы и приложения. Изложена на 128 страницах и включает 50 рисунков, 16 таблиц, список использованной литературы состоит из 145 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе обобщены современные представления о свойствах поверхности и структуре углеродных материалов и СВГ акцепторного типа с кислотами. Приводятся данные по структуре нитрата и окиси графита, описаны их составы и свойства в зависимости от способов получения. Рассмотрены процессы, протекающие при электрохимическом окислении графита в нитратсодержащих электролитах. Изложены данные о получении и свойствах продуктов, дальнейшего превращения нитрата графита в процессе его перекисления, гидролиза и термолиза.

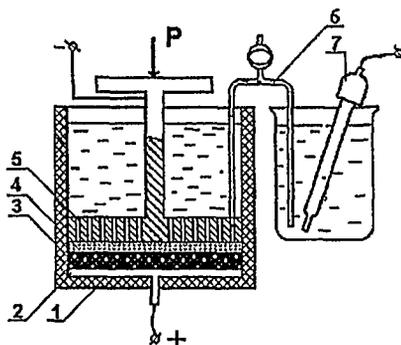
На основании анализа литературы установлено, что практически отсутствуют

сведения по механизму электрохимического интеркалирования дисперсного графита в азотнокислых электролитах, влиянию концентрации HNO_3 на кинетику процесса, состав и свойства образующихся соединений. Не исследованы распределение парциальных токов в ходе анодной обработки графита, зависимость свойств получаемых соединений от скорости поверхностных реакций.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследований. В экспериментальных исследованиях использовались пиролитический (УПВ-1-ТМО) и дисперсный графит (ГТосч - ГОСТ 17022-81, ГОСТ 1891-78, графит КНР - стандарт GB/T 3518-95, 3520-95, 3521-95). В качестве электролита использовались 15 - 60% (масс.) растворы азотной кислоты марки ХЧ (ТУ 701-89Е) и 48% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. В качестве токоотвода анода и катодов применяли платину (чистота 99,9%), нержавеющую сталь (06ХН28МДТ) и титан ВТ-1 (ГОСТ 19807-91). Приведены методики приготовления и измерения электропроводности суспензий графит- HNO_3 .

В работе использовался комплекс электрохимических методов исследования (потенциметрия, хроновольтамперометрия, потенциостатика и гальваностатика). В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Приведены схемы специально разработанных электрохимических ячеек для проведения исследования процессов на дисперсных электродах.

Рис. 1. Схема электрохимической ячейки с подвижным поршнем: 1- корпус из фторопласта; 2- платиновый токоотвод анода; 3- дисперсный графит; 4- диафрагма из полипропиленовой ткани; 5- перфорированный поршень-катод со штоком для передачи давления; 6 - электролитический ключ (капилляр Лутгина); 7 - электрод сравнения



Смещение поршня (рис. 1) при превращении графита в СВГ регистрировалось с точностью до 0,1 мкм и давало дополнительную информацию о кинетике процесса интеркалирования.

Приведены методики гидролиза и промывки СВГ, получения терморасширенного графита, способы определения насыпной плотности и удельной поверхности ТРГ содержания азота, зольности, выхода летучих соединений при термобработке.

Для исследования свойств получаемых продуктов использовались также методы рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа и электронной микроскопии.

В третьей главе с целью выбора катодного материала для электрохимического синтеза СВГ и выявления влияния продуктов восстановления азотной кислоты на процесс анодного интеркалирования графита потенциометрическими и хроновольтамперометрическими измерениями в растворах HNO_3 изучена природа катодных процессов на платине, стали (06ХН28МДТ) и титане (ВТ-1). Установлено, что на всех электродах реализуется комплекс реакций (1) – (4). При смещении потенциала электрода отрицательнее $-0,3\text{В}$ (ХСЭ) протекает процесс выделения водорода (рис. 2).

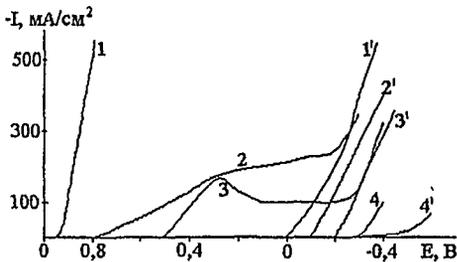
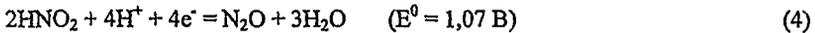
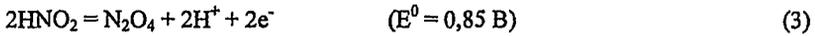
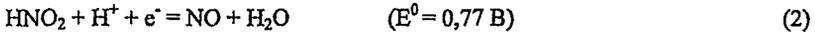
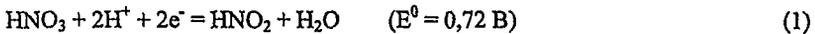


Рис. 2. Катодные потенциодинамические кривые для платинового (1, 2, 3, 4) и титанового (1', 2', 3', 4') электродов в растворах: 1 – 60; 2 – 45; 3 – 30; 4 – 15%-й HNO_3

С разбавлением электролита меняется механизм процесса восстановления HNO_3 , в 60%-м растворе преимущественно протекает реакция (1), причем с высокой скоростью, кроме того, возможно автокаталитическое восстановление азотной кислоты (реакция (5)). Разбавление электролита приводит к увеличению количества газообразных продуктов восстановления HNO_3 (реакции (2)-(4)) и снижению общей скорости катодного процесса. При этом создаются условия для электрохимического восстановления водорода. Таким образом, использование платинового катода в электрохи-

мическом синтезе СВГ приведет к повышению концентрации продуктов восстановления HNO_3 в электролите, которые будут оказывать влияние на процесс анодного интеркалирования.

Проведенные эксперименты показали, что в качестве материала катода рекомендуется использовать титан, на котором восстановление азотной кислоты протекает с большим перенапряжением и основным продуктом является молекулярный водород. Применение стального катода нецелесообразно, ввиду высокой скорости его растворения, что не позволяет вести продолжительный синтез СВГ.

В четвертой главе представлены результаты исследования свойств суспензий графит – HNO_3 . В отличие от компактных графитовых электродов применение углеродных порошков требует изучения свойств суспензий графит – кислота, так как соотношение компонентов в суспензии и степень их подпрессовки к тококоллектору будут определять кинетику электродных процессов. В оптимальном варианте соотношение компонентов в суспензии, обеспечивающее электронную проводимость суспензии, позволяет проводить анодную обработку графитовых порошков без подпрессовки. При этом можно ожидать максимально возможных токов, так как подобные суспензионные электроды имеют наиболее разветвленную поверхность и работают всем объемом.

Электропроводность сухих порошков графита и их смесей с HNO_3 различной концентрации измерялась двухзондовым методом с использованием инертных электродов и постоянного тока. Увеличение давления свыше $0,5 \text{ кг/см}^2$ на порошок графита не давал эффекта увеличения электропроводности. Давление подпрессовки суспензий в $0,2 \div 0,5 \text{ кг/см}^2$ обеспечивало достижение наиболее высоких значений χ_c и их дальнейшее постоянство.

Наиболее значимые результаты получены без наложения внешнего давления, электропроводность суспензий в этом случае зависит от соотношения твердых и жидких компонентов (Т:Ж) и концентрации HNO_3 (рис. 3). На рис. 3 значения электропроводности суспензий (χ_c) приведены в сравнении с электропроводностью растворов кислоты (χ_k), на основе которых готовились суспензии. В связи с этим, все значения $\chi_c/\chi_k > 1$ указывают на наличие электронной проводимости смесей графит – кислота. Согласно рис. 3, χ_c с уменьшением массового соотношения Т:Ж возрастает, проходит

через максимум и затем резко снижается. Такой ход кривых указывает на то, что введение кислоты в сухой порошок графита приводит к снижению контактного сопротивления между углеродными частицами. Резкое падение электропроводности суспензий при $T:Ж < 1,5$ (китайский графит) и $T:Ж < 1$ (ГТосч) обусловлено появлением между графитовыми частицами пленок электролита и соответственно падением доли электронной проводимости. В результате этого все кривые сходятся в 1 (рис. 3). Максимум на кривых рис. 3, наиболее выраженный для ГТосч и в меньшей степени для китайского графита, по-видимому, связан с переориентацией графитовых частиц и возникновением наиболее электропроводных структур. Это подтверждается и резким уменьшением объема суспензий в области значений $T:Ж \approx 2 \div 1$, некоторым увеличением плотности смесей при тех же соотношениях и отличиями в гранулометрическом составе разных марок графита. Согласно нашим предположениям, более мелкие частицы ГТосч способны к переориентации в суспензии в большей степени, в связи с этим для данной марки графита максимум кривых более выражен. Аномально высокую электропроводность для суспензий с 30%-м раствором HNO_3 с представленных позиций можно объяснить особенностями свойств данного раствора, характеризующегося наиболее высокой электропроводностью, практически отсутствием недиссоциированных молекул HNO_3 и более низкой вязкостью раствора. Несмотря на наиболее высокие значения электропроводности суспензий на основе 30%-й HNO_3 их реальное применение в электрохимическом синтезе СВГ маловероятно, в связи с тем, что они в большей степени подвержены расслоению и в их составе недостаточно молекул кислоты для интеркалирования графита с достаточно высокой степенью.

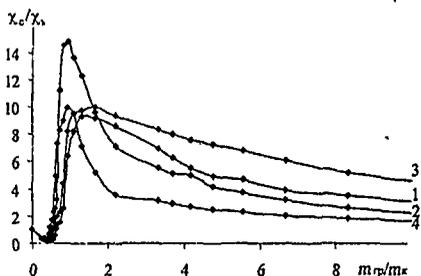


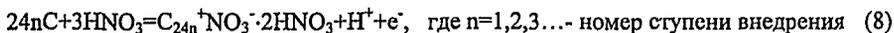
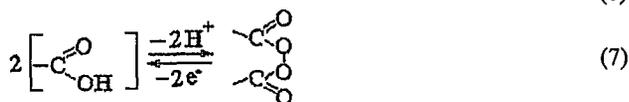
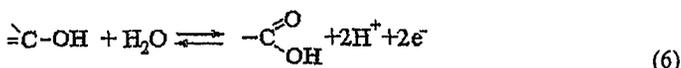
Рис. 3. Зависимость относительной электропроводности суспензий графит – раствор HNO_3 от массовых соотношений компонентов в ее составе: 1,3 – графит китайский; 2,4 – ГТосч. 1,2 – 30%-я HNO_3 ; 3,4 – 60%-я HNO_3

Таким образом, по результатам исследований установлено наличие электронной проводимости суспензий на основе HNO_3 с широким соотношением компонентов.

Определены значения удельной электропроводности и плотности суспензий, что имеет значение для разработки оборудования электрохимического синтеза СВГ. Для анодной обработки с целью получения терморасширяющихся соединений рекомендуется применение суспензии на основе 60%-й HNO_3 , так как они обеспечивают достаточную электропроводность, необходимый запас кислоты и являются дисперсионно устойчивыми.

В пятой главе комплексом электрохимических методов исследованы природа и кинетика анодных процессов на графитовых электродах в азотнокислых электролитах, с целью выявления условий образования СВГ и последующего определения свойств этих соединений. На платиновом и графитовом электродах в 60%-й HNO_3 стационарный потенциал ($E_{ст}$) устанавливается в течение 3-15 минут (более длительно для дисперсного графита) и составляет $0,9 \pm 0,95$ В, что обусловлено восстановлением азотной кислоты (реакции (1)-(4)). С разбавлением кислоты до 30% $E_{ст}$ снижается до $\sim 0,7 \pm 0,78$ В.

Кинетика анодных реакций исследовалась методом циклических потенциодинамических кривых (ПДК). Фоновые ПДК, снятые на платиновом электроде, не выявляют токов до достижения потенциалов выделения кислорода (1,65 В). Предварительная катодная поляризация обнаруживает на платине в анодной области токи, связанные с окислением продуктов восстановления азотной кислотой (рис.4, а). На пиролитическом графите подъем тока отмечается сразу после смещения потенциала в анодную область от $E_{ст}$ (рис.4, б), что свидетельствует об окислении поверхностных функциональных групп (ПФГ) и интеркалировании графита:



Дальнейший подъем тока, как и на платиновом электроде, вызван процессами окисления воды:





Для выявления влияния продуктов восстановления HNO_3 на кинетику анодных процессов были проведены циклические потенциодинамические исследования с разверткой потенциала в катодную область до образования растворимых продуктов восстановления HNO_3 , при окислении которых в анодной области на ПДК регистрируется характерный пик тока (рис.4). Скорость процесса интеркалирования при этом практически не изменяется, так как потенциал перехода в катодную область после анодного полуцикла, характеризующий степень окисленности углеродной матрицы, имеет одинаковое значение (1,4 В) на первом и последующих циклах ПДК. Аналогичный ход кривых (рис.5) отмечается и для дисперсных УМ, причем на подпрессованном электроде скорость анодных процессов значительно ниже, чем на суспензионном, что вызвано меньшей рабочей поверхностью подпрессованного графитового электрода.

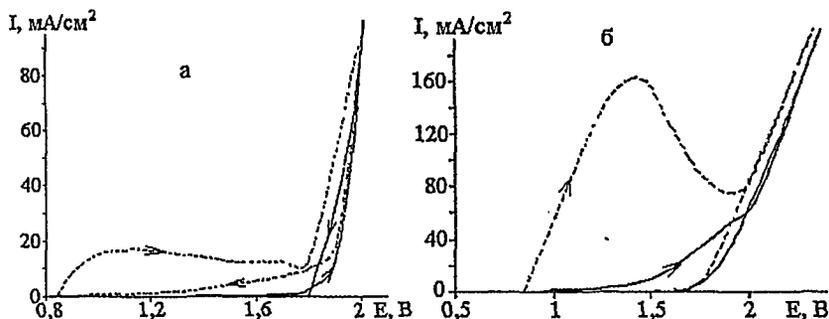


Рис. 4. Анодные полуциклы потенциодинамических кривых для платины (а) и пиролитического графита (б) в 60%-м растворе HNO_3 . Сплошная линия – первый цикл; пунктирная линия – второй

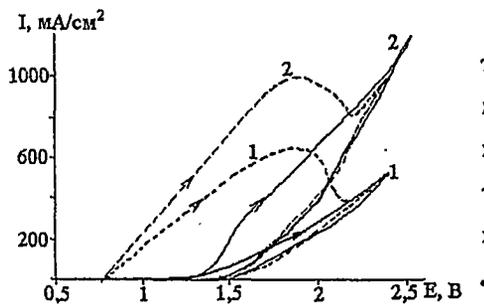
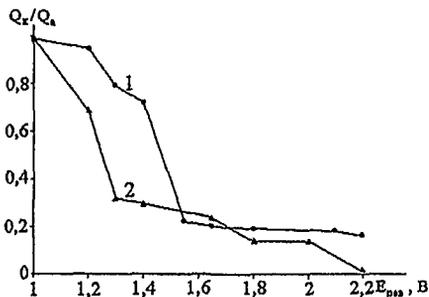


Рис. 5. Анодные полуциклы потенциодинамических кривых для подпрессованного (1) и суспензионного (2) графитовых электродов в 60%-м растворе HNO_3 . Сплошная линия – первый цикл; пунктирная линия – второй

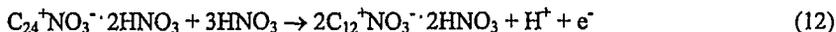
Циклические ПДК, сканированные в интервале от $E_{ст}$ до различных потенциалов реверса ($E_{рев}=1-2,2 \text{ В}$), позволили оценить области потенциалов, соответствующие

преимущественному протеканию реакций (6) – (11). Согласно рис. 6, наивысшая электрохимическая обратимость анодных процессов отмечается при $E_{\text{рев}} < 1,2$ В. В этой области потенциалов, согласно литературным сведениям, протекают процессы гидрохинон-хинонного перехода ПФГ.

Рис. 6. Зависимость коэффициента обратимости ($Q_{\text{к}}/Q_{\text{а}}$) от потенциала реверса циклических ПДК на подпрессованном (1) и суспензионном (2) графитовых электродах в 60%-м растворе HNO_3



При смещении потенциала реверса до 1,3 В повышается необратимость анодных процессов, обусловленная протеканием реакций (6), (7), в результате которых возрастает содержание кислорода в составе ПФГ, восстановление которых возможно при потенциалах $< 0,3$ В. Кроме того, в этой области потенциалов начинается процесс интеркалирования графитовой матрицы (реакция (8)), что подтверждается смещением потенциала перехода из анодной области в катодную в положительную сторону. Его значение закономерно возрастает с увеличением $E_{\text{рев}}$. Дальнейшее снижение $Q_{\text{к}}/Q_{\text{а}}$ обусловлено необратимыми реакциями (9) – (11) и переокислением СВГ (реакция (12)), что согласуется с литературными данными.



В разбавленных растворах HNO_3 (45, 30, 15%), механизм анодных процессов в целом сохраняется, однако выявляется неоднозначная зависимость скорости этих процессов от концентрации HNO_3 . Наибольшие анодные токи регистрируются как на платиновом, так и на подпрессованном графитовом электродах в 30%-й HNO_3 , что связано с увеличением скорости реакций (9) – (11). Как и в 60%-м растворе, на графите рост анодных токов отмечается практически от стационарного значения потенциала и обусловлен реакциями окисления ПФГ, скорость которых увеличивается с разбавлением HNO_3 . Началу образования СВГ соответствует подъем тока на анодных ветвях ПДК, который для всех концентраций наблюдается при потенциалах 1,2 - 1,3 В и при разбавлении HNO_3 постепенно смещается в положительную область, а потенци-

ал выделения кислорода несколько снижается. Следует отметить, что с увеличением содержания H_2O в растворе необратимость электродных процессов на графите возрастает.

Потенциостатическая анодная обработка графита в 60%-й HNO_3 (рис.7) осуществлялась при потенциале 2,1 В. При меньших потенциалах отмечается значительное снижение скорости образования СВГ, что увеличивает продолжительность процесса анодной обработки для получения соединений с высокой степенью терморасширения. Повышение потенциала приводит к увеличению скорости побочных реакций (9)-(11) и снижению доли электрической емкости, затрачиваемой на реакцию интеркалирования. Сравнительный анализ потенциостатического синтеза в ячейке с подпрессованным и суспензионным электродами (рис.7) выявляет увеличение токов для суспензии в 1,5 – 4 раза, обусловленное большей истинной поверхностью углеродного материала, участвующей в электрохимическом процессе. Увеличение анодных токов на подпрессованном графитовом электроде в 30%-й HNO_3 , по сравнению с 60%-м раствором, может быть вызвано возрастанием скорости поверхностных реакций с участием кислорода, однако наибольшая динамика роста толщины графитового слоя (рис.8) также отмечается в 30%-й HNO_3 , что свидетельствует о более высокой скорости процесса интеркалирования. В 15%-й HNO_3 содержится недостаточное количество ионов NO_3^- , что в конечном итоге не обеспечивает полного заполнения всех межслоевых пространств углеродной матрицы, подтверждением чего служит минимальное увеличение объема графитового анода и снижение скорости анодных реакций. Образование структур нитрата графита (НГ) при электрохимическом синтезе в исследуемом диапазоне концентраций не регистрируется, рентгенофазовый анализ образцов выявляет наличие характерного пика при $2\theta = 10 - 15$ град, соответствующего окисным формам графита, причем его интенсивность возрастает по мере увеличения удельной электрической емкости и разбавления кислоты (рис.9).

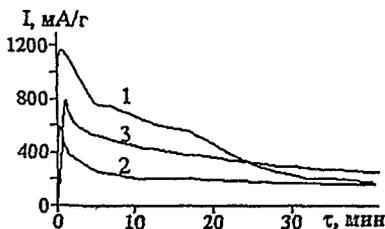
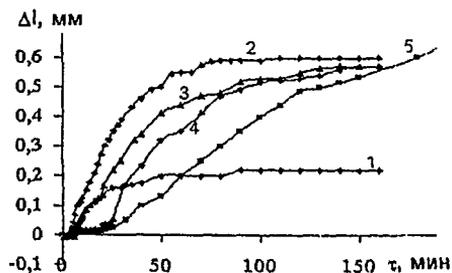


Рис. 7. Потенциостатические кривые анодного окисления ($E_a = 2,1$ В) дисперсного графита в HNO_3 различной концентрации: 1 – суспензионный электрод; 2,3 – подпрессованный электрод; 1,2 – 60; 3 – 30%-я HNO_3

Рис. 8. Изменение толщины подпрессованного графитового электрода во времени при анодной поляризации ($E_a=2,1$ В) в HNO_3 с концентрацией: 1- 15%; 2- 30%; 3 - 45%; 4 - 60%; 5 - 60% ($E_a = 1,75$ В)



Согласно рис. 8, при увеличении E_a скорость изменения толщины графитового электрода возрастает, но наибольшие значения Δl достигаются при меньших потенциалах анодной поляризации. Установленный факт может быть объяснен с учетом того, что с ростом анодного потенциала, за счет увеличения содержания кислорода в составе интеркалата и концентрации ковалентных связей между кислородом и углеродом графитовой матрицы, процесс интеркалирования протекает с образованием окисных структур графита. Согласно литературным данным, окись графита характеризуется меньшими (на 30-50%), чем у нитрата графита, межплоскостными расстояниями. Образование СВГ в этом случае возможно по следующим реакциям:

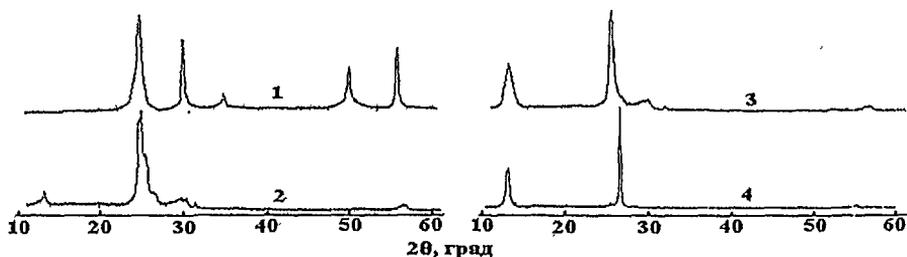
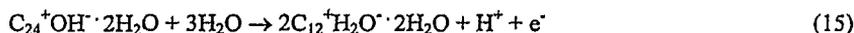
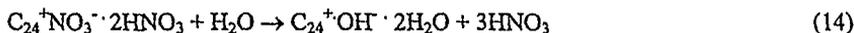
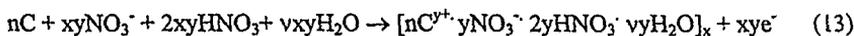


Рис. 9. Рентгенограммы образцов СВГ: 1-нитрат графита (II ступень); 2 - 4 - электрохимически синтезированные; 2 - в 60%-й HNO_3 , $Q \approx 100$ $mA \cdot ч/г$; 3 - в 60%-й HNO_3 , $Q \approx 400$ $mA \cdot ч/г$; 4 - в 30%-й HNO_3 , $Q \approx 400$ $mA \cdot ч/г$

Протекание объемных процессов интеркалирования графита подтверждается способностью получаемых соединений к терморасширению. Следует отметить появление у синтезируемых соединений эффекта низкотемпературного терморасширения

при 250°C (см. таблицу), что характерно для окисных структур графита и подтверждается данными дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис.10), которые обнаружили ряд существенных отличий от термограмм НГ. В нашем случае лишь начало кривой, где отмечается эндозффект десорбции воды, совпадает с результатами для гидролизованного НГ. Для образца 1 (рис. 10), полученного химическим окислением графита в 98%-й HNO_3 тепловые эффекты при температурах 120-150°C объясняются деинтеркалированием HNO_3 из матрицы СВГ. ДСК синтезированных электрохимическим способом образцов 2 и 3 в отличие от гидролизованного НГ выявили экзозффекты при 190 и 252°C (рис.10). Подобные экзозффекты отмечаются на дериватограммах окиси графита и объясняются наличием в составе соединений атомов кислорода, ковалентносвязанных с углеродной матрицей. Природу тепловыделения можно объяснить структурными изменениями и взаимодействием продуктов разложения интеркалата с углеродом.

Результаты электрохимического синтеза терморасширяющихся соединений графита в HNO_3 различной концентрации на подпрессованном графитовом электроде

Концентрация HNO_3 , %	Потенциал E_n , В	Время τ , мин	Электрическая емкость Q , мА·ч/г	Насыпная плотность $d_{\text{прт}}$, г/дм ³	
				900°C	250°C
30	2,1	60	280	1,8	1,8
	2,1	120	500	2,3	2,8
60	1,75	120	140	8,0	-
	2,1	120	280	2,4	2,4
60*	2,1	60	360	1,9	5,1

* - суспензионный электрод

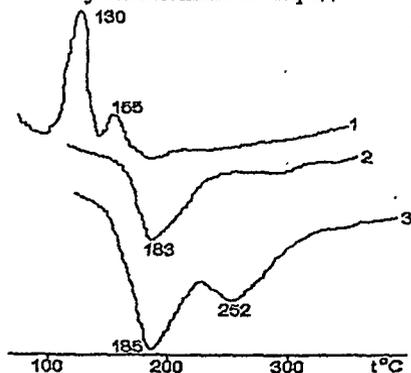


Рис.10. Термограммы гидролизованных и высушенных образцов: 1- нитрат графита II ступени (химический синтез); 2- электрохимически синтезированное СВГ без эффекта низкотемпературного терморасширения; 3 - электрохимически синтезированное СВГ с эффектом низкотемпературного терморасширения

Таким образом, проведенные исследования в системе графит- HNO_3 позволили выявить влияние концентрации электролита на природу и кинетику анодных процессов. Установлено, что наибольшие скорости поверхностных и объемных анодных реакций реализуются в 30%-й HNO_3 . Показано, что анодное окисление графитовых суспензий протекает с большей скоростью, чем подпрессованных электродов, и позволяет синтезировать терморасширяющиеся соединения. Определены условия электрохимического окисления графита, обеспечивающие образование новых соединений графита, способных к низкотемпературному терморасширению.

Основные выводы

1. Хроновольтамперометрическими измерениями показано, что на плагине при катодной поляризации восстанавливается HNO_3 , а с разбавлением электролита до 30% преимущественно протекает реакция выделения водорода. На титановом электроде процесс выделения водорода доминирует во всем исследованном интервале концентраций. Для электрохимического синтеза СВГ рекомендовано использование титанового катода, что позволит снизить расход HNO_3 и выделение токсичных окислов азота.

2. Определены массовые соотношения компонентов в суспензиях графит- HNO_3 , обеспечивающие электронную проводимость и содержащие достаточное количество кислоты для образования СВГ. Полученные результаты позволяют существенно упростить конструкции электрохимических ячеек и аппаратов.

3. Исследованы природа и кинетика анодных процессов на подпрессованном и суспензионном графитовых электродах в азотной кислоте различной концентрации. Показано, что на графите реализуется комплекс процессов: окисление ПФГ, электрохимическое внедрение и окисление УМ с образованием O_2 , CO , CO_2 . Образование СВГ наиболее интенсивно протекает в диапазоне потенциалов от 1,7 до 2,1 В в зависимости от концентрации. Применение суспензионного электрода позволяет, по сравнению с подпрессованным, увеличить интенсивность анодных процессов, что важно при технологической реализации полученных результатов.

4. Установлено, что при электрохимическом интеркалировании дисперсного графита в 30 и 60%-м растворах HNO_3 образуются СВГ со специфическими свойствами, обладающие эффектом низкотемпературного терморасширения (200-300°C).

Методом РФА и ДТА показано наличие окисьподобных структур графита. Установлено что подобные соединения образуются при потенциалах выделения O_2 , выявлены условия их получения ($E=2,1$ В, $Q>300$ мА·ч/г).

5. Согласно полученным результатам выработаны технологические рекомендации для проектирования оборудования электрохимического синтеза СВГ в HNO_3 . В качестве конструкционного и катодного материалов целесообразно использовать титан, а качестве анода - платиновое покрытие. Для получения СВГ, терморасширяющихся при $900^\circ C$, рекомендуется окислять суспензии графит-60%-я HNO_3 в соотношении 1:1,25 в потенциостатическом режиме ($E>1,8$ В) и сообщением удельной емкости более 200 А·ч/кг графита. Синтез низкотемпературных СВГ необходимо осуществлять с использованием подпрессованного графита при $E=2,0+2,1$ В и сообщением удельной электрической емкости более 300 А·ч/кг.

Основные положения и результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Забудьков, С. Л. Выбор электродных материалов для реактора анодного синтеза СВГ с HNO_3 [Текст] / С. Л. Забудьков, А. В. Яковлев, Е. В. Яковлева и др. // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: сб. науч. трудов 2-й Междунар. конф. М., 2003. - С. 231.
2. Забудьков, С. Л. Анодный синтез терморасширяющихся соединений графита в азотной кислоте [Текст] / С. Л. Забудьков, А. В. Яковлев, А. И. Финаенов, Е. В. Яковлева // Вестник СГТУ. - 2003. - N 1. - С. 113 - 120.
3. Забудьков, С. Л. Особенности коррозионно-электрохимического поведения токовода графитового электрода при анодной поляризации в кислотах [Текст] / С. Л. Забудьков, А. В. Яковлев, В. А. Настасин, А. И. Финаенов // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: сб. науч. трудов 3-й Междунар. конф. М., 2004. - С. 103.
4. Забудьков, С. Л. Влияние потенциала анода и концентрации электролита на механизм и кинетику интеркалирования графита [Текст] / С. Л. Забудьков, А. В. Яковлев, Е. В. Яковлева, А. И. Финаенов // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: сб. науч. трудов 3-й Междунар. конф. М., 2004. - С. 244.

5. Забудьков, С. Л. Изучение электродных процессов на стали и титане в 13,5 HNO_3 [Текст] / С. Л. Забудьков, А. В. Яковлев, А. И. Финаенов // Вестник СГТУ. - 2005. - N 1. - С. 85 - 91.
6. Забудьков, С. Л. Влияние фосфорной кислоты на коррозию стальных электродов при электрохимическом получении соединений внедрения графита [Текст] / С. Л. Забудьков, А. В. Яковлев, В. А. Настасин, А. И. Финаенов // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. статей молодых ученых по материалам Всерос. конф. Саратов: СГТУ, 2005. - С. 106 - 110.
7. Забудьков, С. Л. Роль кислорода в процессе электрохимического окисления углерода и образовании структур внедрения [Текст] / С. Л. Забудьков, А. В. Яковлев, А. И. Финаенов, В. А. Настасин // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. статей молодых ученых по материалам Всерос. конф. Саратов: СГТУ, 2005. - С. 182 - 185.
8. Пат. 2233794 RU МПК 7 С 01 В 31/04, С 25 В 1/00. Способ получения пенографита и пенографит, полученный данным способом [Текст] / С. Л. Забудьков, А. В. Яковлев, В. В. Авдеев и др. Заявл.14.07.2003; Оpubл. 08.10.2004 г.
9. Забудьков, С. Л. Влияние марки графита и его дисперсности на электрохимический синтез бисульфата графита в 17,3М H_2SO_4 [Текст] / С. Л. Забудьков, А. В. Яковлев, А. И. Финаенов, В. В. Краснов // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: сб. науч. трудов 4-й Междунар. конф. М., 2005. - С. 105.
10. Забудьков, С. Л. Электрохимическое интеркалирование суспензионного графитового электрода в 17,3М H_2SO_4 [Текст] / С. Л. Забудьков, А. В. Яковлев, А. И. Финаенов, В. В. Краснов // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: сб. науч. трудов 4-й Междунар. конф. М., 2005. - С. 218.
11. Забудьков, С. Л. Новое оборудование для электрохимического окисления дисперсных углеродных материалов [Текст] / С. Л. Забудьков, А. В. Яковлев, А. И. Финаенов, М. А. Колесникова // Современные электрохимические технологии в машиностроении: сб. науч. трудов V Междунар. науч. –практ. семинара. Иваново, 2005. - С. 86 - 90.

12. Забудьков, С. Л. Применение терморасширенного графита для очистки воды от ионов Cr (VI), Ni (II), Fe (II) [Текст] / С. Л. Забудьков, А. В. Яковлев, Е. В. Яковлева, А. И. Финаенов // Вестник СГТУ. - 2005. - N 4. - С. 85 - 89.
13. Забудьков, С. Л. Электрохимическое получение терморасширяющихся соединений графита для применения в химических источниках тока [Текст] / С. Л. Забудьков, А. В. Яковлев, А. И. Финаенов, В. А. Настасин // Топливные элементы и энергоустановки на их основе: сб. науч. трудов III Всерос. семинара с междунар. участием. Екатеринбург, 2006. - С. 165 - 167.
14. Забудьков, С. Л. Очистка воды от ионов Ni (II) и Fe (II) фильтрами из терморасширенного графита [Текст] / С. Л. Забудьков, А. В. Яковлев, Е. В. Яковлева, А. И. Финаенов // Вестник СГТУ. - 2006. - N 2. - Вып. 1. - С. 88 - 93.

Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01

Подписано в печать 27.08.06

Формат 60x84 1/16

Бум. тип.

Усл. печ.л. 1.0

Уч.— изд.л. 1.0

Тираж 100 экз.

Заказ 354

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет
410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Отпечатано в РИЦ СГТУ, 410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77