



На правах рукописи

СКУРИХИН Александр Аркадьевич

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАМИ ОКИСЛЕННЫХ И
ТЕРМОРАСШИРЕННЫХ ГРАФИТОВ**

**Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от
коррозии**

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Иваново 2008

Работа выполнена в ГОУВПО “Ивановский государственный химико-технологический университет” на кафедре технологии электрохимических производств.

- Научный руководитель:** – кандидат технических наук, профессор
Юдина Татьяна Федоровна
- Официальные оппоненты:** – доктор технических наук, профессор
Кривцов Алексей Константинович
- доктор технических наук, профессор
Яковлев Андрей Васильевич
- Ведущая организация:** – ОАО “Научно – исследовательский институт приборостроения имени В.В. Тихомирова”, Московская область, г. Жуковский

Защита состоится « 8 » декабря 2008 г. в 13⁰⁰ час. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.02 в Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7, ауд. Г-205.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000, пр. Ф. Энгельса, 10.

Автореферат разослан «8» ноября 2008 г.

Ученый секретарь
совета Д 212.063.02
д.т.н., ст.н.с.

Гришина Е.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современная промышленность выдвигает повышенные требования к созданию новых конструкционных материалов с заранее заданными свойствами. К новому классу материалов, обладающему уникальными теплофизическими, антикоррозионными и антифрикционными свойствами относятся окисленные графиты (ОГ) и терморасширенные графиты (ТРГ) на основе интеркалированных соединений графита (ИСГ). В настоящее время практическое применение эти материалы находят в основном в виде прессованных или фольгированных уплотнений в стальных узлах разного рода. Разработка новых углеродных материалов с регулируемыми свойствами, несомненно, расширяет область их применения в различных областях науки и техники. Существуют реальные возможности модифицирования природных графитов путем химической или электрохимической обработки: введением в межслоевые пространства решетки графита интеркалатов, в частности соединений металлов с целью получения и регулирования новых свойств. Изменением состава и концентрации модификаторов можно в широком диапазоне варьировать электропроводность, химическую активность и др. свойства окисленных и терморасширенных графитов. Модифицированные металлами графиты - основа создания новых конструкционных материалов, в которых сохранены свойства присущие графиту и добавлены новые, присущие металлам. Поэтому исследование влияния различных факторов на получение модифицированных металлами окисленных и терморасширенных графитов, а так же изучение их электрохимических характеристик актуально как в теоретическом, так и в практическом плане.

Целью настоящей работы является: разработка метода химического модифицирования графитов различными металлами и установление закономерностей электрохимического поведения электродов из модифицированных графитов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать возможность модифицирования углеродного материала металлами в системе H_2SO_4 -Red-Ox- Me^{2+} (где $Me^{2+} = Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}$) непосредственно при химическом окислении графита;
- исследовать влияние природы и концентрации металла – модификатора на электрохимическое поведение графитовых электродов;
- изучить влияние природы и концентрации металла – модификатора на коррозионное поведение систем электродов окисленный графит - Fe и терморасширенный графит - Fe;
- исследовать физико-химические свойства полученных графитов;
- изучить сорбционную активность графитов при извлечении ионов тяжелых металлов из сточных вод (гальванических производств);
- провести опытно-промышленные испытания новых углеродных материалов.

Научная новизна. Впервые предложен метод получения композиционных материалов - окисленных и терморасширенных графитов, модифицированных распределенными по их поверхности металлами или оксидами металлов (Cu, Co, Fe, Ni, Sn). Изучено влияние природы иона металла – модификатора в окисляющей композиции H_2SO_4 -Red-Ox- Me^{2+} на электрохимические, коррозионные и механические характеристики окисленных и терморасширенных графитов. Установлено, что потенциалы электродов из модифицированных окисленных и терморасширенных графитов зависят от природы иона-модификатора, а с увеличением их концентрации сдвигаются в сторону потенциалов чистых металлов в данной среде.

Впервые показано, что модифицирование является одним из способов снижения скорости коррозии Fe в системе графитовый электрод - металл за счет уменьшения электродвижущей силы системы.

Практическая ценность работы. Проведенные исследования по получению и изучению физико – химических свойств модифицированных окисленных и терморасширенных графитов позволили расширить области практического применения новых углеродных материалов на их основе. Коррозионные исследования позволили установить металлы, модифицирование которыми снижает скорость коррозионного поражения стали, находящейся в контакте с изделиями из окисленных и терморасширенных графитов. Установлено, что терморасширенный графит является перспективным материалом для очистки от ионов металлов сточных вод гальванических производств. Показана возможность применения модифицированных металлами терморасширенных графитов в качестве наполнителей к пластичной смазке, с целью снижения коэффициента трения. Перспективно так же применение окисленного графита в интумесцентном слое огнезащитной композиции.

Проведены опытно-промышленные испытания модифицированных металлами окисленных и терморасширенных графитов (акты испытаний: ООО “Новомет-Силур”, г.Пермь; Энгельский технологический институт (филиал Саратовского государственного технологического университета) , г.Энгельс).

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов основывается на применении научно-обоснованных методов исследования и современного специализированного научного оборудования. Экспериментальные данные приведены с учетом статистических критериев воспроизводимости результатов и измерений.

Личный вклад автора состоял в анализе и обобщении данных литературы по теме работы, формировании направления исследования, постановке задач, выборе направления их решения, проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов.

На защиту выносятся следующие основные результаты:

- метод модифицирования окисленных и терморасширенных графитов металлами;

- результаты исследования взаимосвязи между природой и концентрацией иона – модификатора (Me^{2+}) в окисляющей композиции $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Red-Ox-Me}^{2+}$ и электрохимическими, коррозионными и механическими характеристиками модифицированных окисленных и терморасширенных графитов;

- результаты исследования адсорбционной способности окисленного и терморасширенного графита по отношению к ионам различных металлов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на V Международном научно - практическом семинаре "Современные электрохимические технологии в машиностроении" (2005 г., Иваново); XIII Всерос. совещании "Совершенствование технологий гальванических покрытий" (2006 г., Киров); 5-й Международной конференции "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология" (2006 г., Москва); I Международной научной конференции "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии" (2008 г., г. Плес).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 работ: 2 статьи, 11 тезисов докладов.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений, изложенных на 128 страницах машинописного текста. Работа содержит 48 рисунков и 19 таблиц, библиография включает 154 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость выполненной работы.

В **первой главе** обобщены современные представления об интеркалированных соединениях графита акцепторного и донорного типа. Рассмотрены общие закономерности процесса образования ИСГ, строение и свойства основных соединений, используемых при получении ОГ и ТРГ – бисульфата графита (БГ) и нитрата графита. Изложены физико – химические свойства окисленного графита и терморасширенного графита. Рассмотрены различные цели и известные методы модифицирования ОГ и ТРГ. Констатирована необходимость разработки новых материалов на основе графита и методов его модифицирования.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования и методов их синтеза. Изложены методики химического синтеза ИСГ в системе $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Red-Ox}$, а так же получения ОГ и ТРГ, модифицированных металлами. Исследования проводили с графитами марок ГСМ – 1 и ГАК – 2.

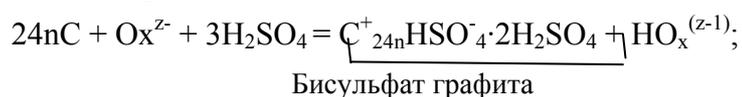
Электрохимические измерения в работе проведены с использованием потенциометрического метода. Для исследования коррозионной активности модифицированных ОГ и ТРГ в системах электродов "ОГ-Fe" и "ТРГ-Fe" проводили ускоренные коррозионные испытания методом построения коррозионных диаграмм поляризации.

Представлены методики исследования свойств полученных материалов: рентгенофазового анализа (РФА), атомно - абсорбционного анализа, электронной микроскопии и др. Дано описание методик определения сорбционных свойств графитов, электропроводности графита и методов оценки механических свойств.

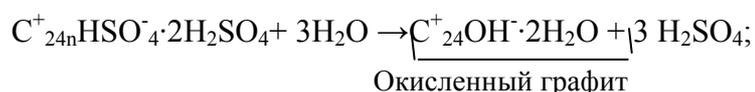
Третья глава.

ОГ получают химическим или электрохимическим способом. Электрохимический способ в отличие от химического не обеспечивает однородность свойств частиц ОГ, оборудование для его осуществления громоздкое, существует сложность подвода графита к аноду, синтез происходит длительное время, кроме того он сопровождается затратами электроэнергии. Поэтому получали ОГ химическим способом. Таким образом, образование ТРГ из природного графита проходит через ряд следующих стадий:

- 1) внедрение в межслоевые пространства кристаллической решетки природного графита молекул и ионов определенных веществ – интеркалантов (например, H_2SO_4) в присутствии окислителя с образованием ИСГ



- 2) гидролиз ИСГ. Так как ИСГ являются неустойчивыми соединениями, при обработке водой они разлагаются с образованием ОГ – нестехиометрического аддукта, содержащего поверхностные функциональные группы, остаточную кислоту и воду, которые адсорбируются на дефектах и в межкристаллитных областях



- 3) термообработка ОГ, в результате которой рвутся межплоскостные связи С-С, что приводит к образованию ТРГ.

Синтез ОГ осуществляли в системе графит- H_2SO_4 -Red-Ox- Me^{2+} . В окисляющую композицию кроме конц. H_2SO_4 и азотсодержащего окислителя (АСО) дополнительно вводили азотсодержащий восстановитель (АСВ), который, как предполагалось, на стадии внедрения (1) будет восстанавливать ионы-модификаторы (Me^{2+}).

Рассмотрены результаты влияния ионов – модификаторов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+}) в окисляющей композиции на её Red-Ox потенциал, а так же на потенциалы и коррозионную активность электродов, спрессованных из ОГ и ТРГ.

Результаты потенциометрических измерений Red-Ox потенциалов вышеуказанных окислительных систем (табл.1) позволили определить степень внедрения ИСГ- n^1 . Исходя из значений Red-Ox потенциалов исследуемой окисляющей композиции (табл.1), можно предполагать, что образуются ИСГ II степени внедрения, которым соответствуют Red-Ox

¹ n – число графитовых сеток между ближайшими слоями интеркалата

потенциалы $E_{H_2(нвэ)}=1,2-1,5$ В. В композициях с ионами Cu^{2+} и Sn^{2+} потенциал образования ИСГ сдвигается в сторону более электроположительных значений. Для композиций с ионами Co^{2+} , Fe^{2+} и Ni^{2+} наблюдается противоположная ситуация.

Таблица 1. Физико-химические характеристики ИСГ

образец	n	$I_c, \text{Å}$	$d_i, \text{Å}$	$E_{Red-Ox}, \text{В (нвэ)}$
ИСГ(без добавок)	II	11,31	7,96	1,32
ИСГ($Cu, 28 \cdot 10^{-4}$) ²	II	11,24	7,89	1,34
ИСГ($Sn, 28 \cdot 10^{-4}$)	II	11,29	7,94	1,38
ИСГ($Ni, 28 \cdot 10^{-4}$)	II	11,25	7,90	1,29
ИСГ($Fe, 28 \cdot 10^{-4}$)	II	11,22	7,87	1,27
ИСГ($Co, 28 \cdot 10^{-4}$)	II	-	-	1,26

Методом рентгенофазового анализа (табл.1) так же установлено, что нами синтезированы ИСГ II ступени; определены физико-химические характеристики ИСГ (толщина заполненного слоя d_i^3 и период идентичности I_c).

Установлено (табл. 2), что потенциал электрода, спрессованного из природного графита ГСМ-1 в 5% растворе NaCl отличается как от потенциала электрода, спрессованного из ОГ, так и от потенциала ТРГ (рис.1,2).

Таблица.2 Потенциалы электродов из спрессованных графитов, измеренные в 5% растворе NaCl, В

ГСМ-1	ОГ _{б.д.}	ТРГ _{б.д.}
+0,25	+0,16	+0,03

Вероятно, это связано с изменением состава функциональных групп на поверхности графита как при внедрении интеркалантов и промывке графита при получении ОГ, так и при его термообработке с образованием ТРГ.

Исследование влияния природы и концентрации введенного в окисляющую композицию иона-модификатора Me^{2+} на потенциалы электродов, спрессованных из ОГ и ТРГ, проведено в 5% растворе NaCl (табл.3) и в дистиллированной воде.

Установлено, что модифицирование графитов оказывает существенное влияние на потенциалы электродов, спрессованных как из ОГ, так и из ТРГ. На электроде из модифицированного ОГ устанавливается некоторый компромиссный потенциал, значение которого находится между потенциалом электрода из не модифицированного ОГ и потенциалом чистого металла – модификатора в исследуемой среде. Так, установившиеся значения потенциалов электродов из ОГ в 5%-м растворе NaCl (табл.3) можно расположить следующим образом в порядке смещения к более электроотрицательным значениям: $\varphi_{OГ(Sn)} > \varphi_{OГ(Cu)} > \varphi_{OГ(б.д.)} > \varphi_{OГ(Fe)} > \varphi_{OГ(Ni)} > \varphi_{OГ(Co)}$. В этом же растворе зависимость потенциалов электродов из ТРГ от природы иона Me^{2+} иная: $\varphi_{ТРГ(Sn)} > \varphi_{ТРГ(Cu)} > \varphi_{ТРГ(Co)} > \varphi_{ТРГ(б.д.)} \geq \varphi_{ТРГ(Ni)} > \varphi_{ТРГ(Fe)}$.

² $Cu, 28 \cdot 10^{-4}$ – ион-модификатор и его содержание в окисляющей композиции, г-ион Me^{2+} /г графита.

³ d_i определяется как расстояние между ближайшими сетками графита, разделенными слоем интеркалата. Точность определения $\pm 0,01 \text{ Å}$

Поведение ОГ в дистиллированной воде несколько отличается от поведения в 5%-ном растворе NaCl: $\varphi_{\text{ОГ}(\text{Sn})} > \varphi_{\text{ОГ}(\text{Cu})} > \varphi_{\text{ОГ}(\text{Co})} > \varphi_{\text{ОГ}(\text{б.д})} > \varphi_{\text{ОГ}(\text{Fe})} > \varphi_{\text{ОГ}(\text{Ni})}$. Исходя из потенциалов возможных реакций⁴, протекающих при погружении электрода из ОГ в раствор NaCl было сделано предположение о том, что медь, никель, кобальт, находятся в окисленном графите в виде металла, а олово и железо, вероятнее всего, в виде оксида. В дистиллированной воде зависимость потенциалов электродов ТРГ от природы иона-модификатора такая же, как и в растворе NaCl: $\varphi_{\text{ТРГ}(\text{Sn})} > \varphi_{\text{ТРГ}(\text{Cu})} > \varphi_{\text{ТРГ}(\text{Co})} > \varphi_{\text{ТРГ}(\text{б.д})} \geq \varphi_{\text{ТРГ}(\text{Ni})} > \varphi_{\text{ТРГ}(\text{Fe})}$.

Концентрация иона – модификатора Me^{2+} в окисляющей композиции так же влияет на компромиссный потенциал электродов, спрессованных из модифицированных ОГ и ТРГ (табл.3.).

Таблица 3. Влияние концентрации иона – модификатора на потенциал электродов из ОГ и ТРГ в 5% растворе NaCl

Ион-модификатор	Потенциал, В				Электрод - металл
	Электрод – модифицированный ОГ		Электрод – модифицированный ТРГ		
	$\text{Cme}^{2+}=7 \cdot 10^{-4}$ г-ион $\text{Me}^{2+}/\text{г}$ графита	$\text{Cme}^{2+}=28 \cdot 10^{-4}$ г-ион $\text{Me}^{2+}/\text{г}$ графита	$\text{Cme}^{2+}=7 \cdot 10^{-4}$ г-ион $\text{Me}^{2+}/\text{г}$ графита	$\text{Cme}^{2+}=28 \cdot 10^{-4}$ г-ион $\text{Me}^{2+}/\text{г}$ графита	
Cu^{2+}	+0,28	+0,32	+0,15	+0,28	+0,38
Co^{2+}	+0,13	+0,12	+0,07	+0,08	-0,37
Ni^{2+}	+0,14	+0,13	+0,02	-0,03	-0,01
Fe^{2+}	+0,15	+0,14	+0,01	-0,10	-0,33
Sn^{2+}	+0,32	+0,38	+0,24	+0,34	-0,40

Выполненные исследования показывают, что с увеличением концентрации Me^{2+} в окисляющей композиции компромиссные потенциалы модифицированных ОГ и ТРГ в основном смещаются в сторону потенциалов соответствующих чистых металлов (для Cu, Ni, Co) или оксидов металлов (для Fe, Sn) в исследуемом растворе.

Исследование коррозионного поведения систем электродов ОГ - Fe и ТРГ - Fe. Т.к. основное применение ТРГ в настоящее время находит в качестве неподвижных уплотнений (прокладки, кольца и др.), используемых в коррозионно-активных средах, нами были проведены ускоренные коррозионные испытания систем электродов ОГ-Fe (рис.1) и ТРГ-Fe (рис.2) в 5%-ном растворе NaCl методом построения коррозионных диаграмм поляризации. В качестве металлического электрода использовали ламельную ленту (табл.4) и нержавеющую сталь X18H9T (табл.5). Для пары электродов “ОГ- ламельная лента” ток коррозии увеличивается с увеличением концентрации ионов-модификаторов Sn^{2+} , Cu^{2+} и Co^{2+} в окисляющей композиции по сравнению с ОГ без добавок. Это объясняется тем, что с увеличением концентрации этих ионов Me^{2+} в окисляющей композиции возрастает содержание металла в ОГ, потенциал электрода из модифицированного указанными металлами ОГ

⁴ Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии// Изд-во Химия, М.: 1971. 453с.

сдвигается в положительную сторону, увеличивая при этом разность потенциалов пары электродов ОГ-Fe, т.е. ЭДС данной коррозионной системы. Противоположная ситуация наблюдается при увеличении концентраций ионов никеля и железа-ток коррозии снижается.

В системе электродов “ТРГ-ламеллярная лента” (рис.2) наблюдается аналогичная ситуация, при этом токи коррозии на порядок ниже. Аналогичные испытания были проведены с использованием нержавеющей стали (табл.5).

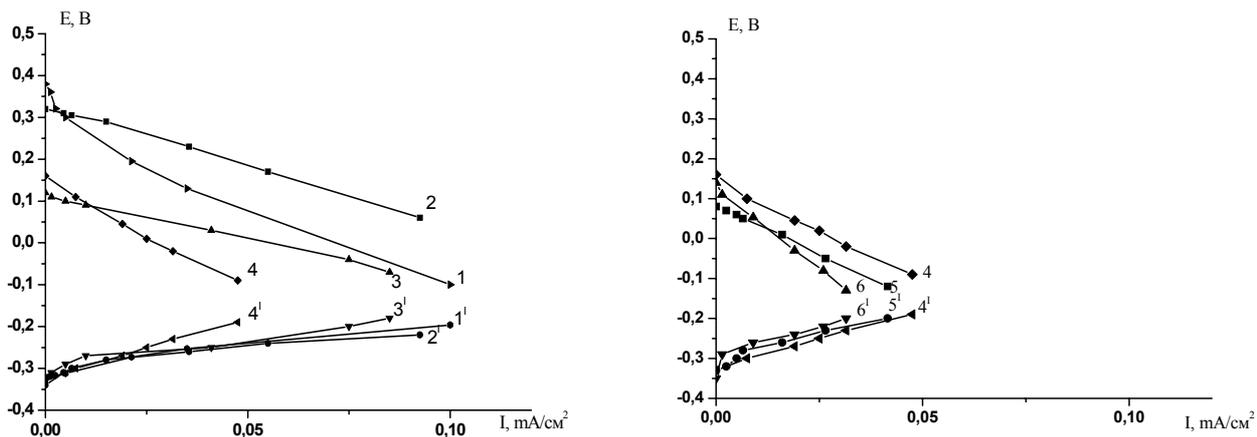


Рис.1. Коррозионные диаграммы для системы электродов “ОГ-ламеллярная лента” в 5%-ном растворе NaCl ($C_{Me^{2+}} = 28 \cdot 10^{-4}$ г-ион Me^{2+} /г графита). Ионы-модификаторы: 1,1¹-Sn²⁺; 2,2¹-Cu²⁺; 3,3¹-Co²⁺; 4,4¹-без добавок; 5,5¹-Ni²⁺; 6,6¹-Fe²⁺. 1,2,3,4,5,6-катодные кривые, 1¹,2¹,3¹,4¹,5¹,6¹-анодные кривые (ламеллярная лента).

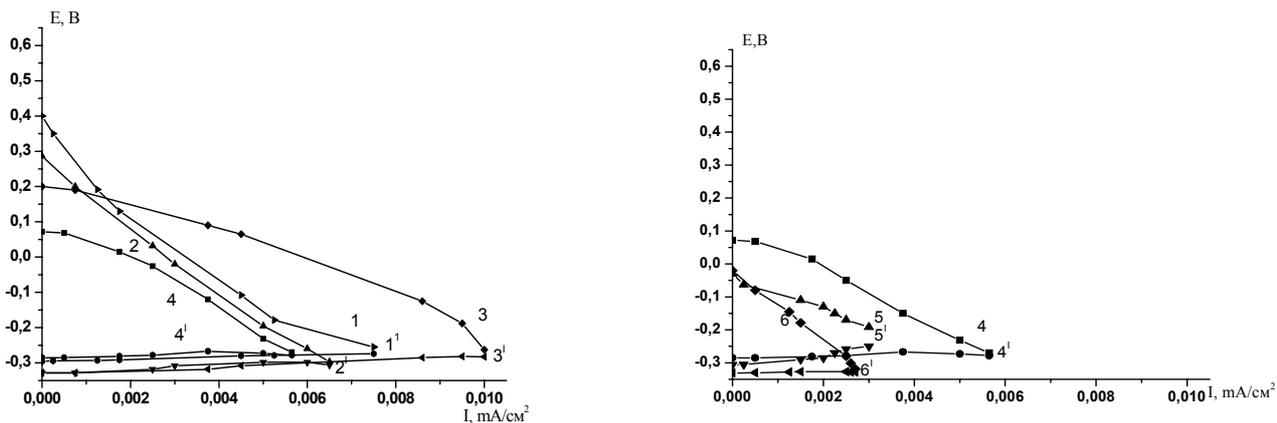


Рис.2. Коррозионные диаграммы для системы электродов “ТРГ-ламеллярная лента” в 5%-ном растворе NaCl ($C_{Me^{2+}} = 28 \cdot 10^{-4}$ г-ион Me^{2+} /г графита). Ионы-модификаторы: 1,1¹-Sn²⁺; 2,2¹-Cu²⁺; 3,3¹-Co²⁺; 4,4¹-без добавок; 5,5¹-Ni²⁺; 6,6¹-Fe²⁺. 1,2,3,4,5,6-катодные кривые, 1¹,2¹,3¹,4¹,5¹,6¹-анодные кривые (ламеллярная лента)

Таблица 4. Показатели коррозии в системах электродов “ОГ-ламельная лента” и “ТРГ-ламельная лента”

Вид графита	I, mA/cm ²	K _h , мм/год	Вид графита	I, mA/cm ²	K _h , мм/год
ОГ _{б.д.}	0,061	0,700	ТРГ _{б.д.}	0,006	0,066
ОГ _{Fe (7·10-4)}	0,040	0,460	ТРГ _{Fe (7·10-4)}	0,004	0,053
ОГ _{Ni (7·10-4)}	0,055	0,630	ТРГ _{Ni (7·10-4)}	0,005	0,058
ОГ _{Cu (7·10-4)}	0,130	1,550	ТРГ _{Cu (7·10-4)}	0,007	0,083
ОГ _{Co (7·10-4)}	0,090	0,970	ТРГ _{Co (7·10-4)}	0,008	0,092
ОГ _{Sn (7·10-4)}	0,112	1,360	ТРГ _{Sn (7·10-4)}	0,007	0,085
ОГ _{Fe (28·10-4)}	0,038	0,430	ТРГ _{Fe (28·10-4)}	0,002	0,030
ОГ _{Ni (28·10-4)}	0,053	0,610	ТРГ _{Ni (28·10-4)}	0,003	0,040
ОГ _{Cu (28·10-4)}	0,160	1,820	ТРГ _{Cu (28·10-4)}	0,008	0,085
ОГ _{Co (28·10-4)}	0,110	1,250	ТРГ _{Co (28·10-4)}	0,012	0,140
ОГ _{Sn (28·10-4)}	0,125	1,440	ТРГ _{Sn (28·10-4)}	0,008	0,083

Установлено, что нержавеющая сталь в паре как с ОГ, так и с ТРГ корродирует в десятки раз медленнее, чем чистое железо. При этом закономерности влияния модифицирования на коррозионное поведение систем электродов “ОГ–нержавеющая сталь” и “ТРГ–нержавеющая сталь” сохраняются (табл.5). По общепринятым данным для надежной работы оборудования скорость коррозии стали не должна превышать 0,003 мм/год. Коррозионные исследования показали значительное снижение тока коррозии в системах с графитами (ОГ и ТРГ), модифицированными никелем и железом. Использование ТРГ(Fe) в системе с нержавеющей сталью, где максимальная плотность тока коррозии в 3 раза меньше допустимой, должно значительно увеличить срок службы узлов машин и оборудования.

Таблица 5. Показатели коррозии в системах “ОГ-нержавеющая сталь” и “ТРГ-нержавеющая сталь”

вид графита	I, mA/cm ²	K _h , мм/год	Вид графита	I, mA/cm ²	K _h , мм/год
ОГ _{б.д.}	0,0085	0,098	ТРГ _{б.д.}	0,0010	0,011
ОГ _{Fe (7·10-4)}	0,0061	0,070	ТРГ _{Fe (7·10-4)}	0,0005	0,006
ОГ _{Ni (7·10-4)}	0,0064	0,074	ТРГ _{Ni (7·10-4)}	0,0008	0,008
ОГ _{Cu (7·10-4)}	0,0130	0,150	ТРГ _{Cu (7·10-4)}	0,0018	0,020
ОГ _{Co (7·10-4)}	0,0120	0,140	ТРГ _{Co (7·10-4)}	0,0015	0,018
ОГ _{Sn (7·10-4)}	0,0180	0,200	ТРГ _{Sn (7·10-4)}	0,0020	0,021
ОГ _{Fe (28·10-4)}	0,0032	0,037	ТРГ _{Fe (28·10-4)}	0,0001	0,001
ОГ _{Ni (28·10-4)}	0,0013	0,015	ТРГ _{Ni (28·10-4)}	0,0006	0,007
ОГ _{Cu (28·10-4)}	0,0180	0,208	ТРГ _{Cu (28·10-4)}	0,0027	0,031
ОГ _{Co (28·10-4)}	0,0160	0,185	ТРГ _{Co (28·10-4)}	0,0025	0,029
ОГ _{Sn (28·10-4)}	0,0260	0,300	ТРГ _{Sn (28·10-4)}	0,0031	0,036

Четвертая глава посвящена изучению влияния модифицирования ОГ и ТРГ на их свойства, а так же исследованию возможных областей практического применения новых модифицированных ОГ и ТРГ.

Известно, что основной характеристикой ТРГ является его насыпная плотность. Установлено, что при модифицировании графита металлами предложенным способом в различных исследуемых концентрациях насыпная плотность ТРГ меняется в незначительной степени и остаётся меньше 10 г/дм^3 , что позволяет прессовать графит в изделия без связующего. Температура термообработки оказывает значительное влияние на насыпную плотность ТРГ (табл.6). Уже при 400°C можно получать модифицированные ТРГ($\text{Cu}, 28 \cdot 10^{-4}$) и ТРГ($\text{Ni}, 28 \cdot 10^{-4}$) с низкой насыпной плотностью, допустимой для прессования без связующего. Увеличение температуры термообработки снижает насыпную плотность ТРГ, модифицированных всеми исследованными металлами.

Таблица 6. Влияние природы металла - модификатора и температуры термообработки на насыпную плотность ТРГ

ТРГ	Температура термообработки			
	250 °C	400 °C	600 °C	850 °C
	Насыпная плотность, г/дм ³			
Без добавок	11,30	5,90	3,95	3,22
ТРГ($\text{Cu}, 28 \cdot 10^{-4}$)	21,80	6,80	4,10	3,94
ТРГ($\text{Ni}, 28 \cdot 10^{-4}$)	53,00	7,90	4,90	4,41
ТРГ($\text{Co}, 28 \cdot 10^{-4}$)	35,00	31,00	9,85	6,37
ТРГ($\text{Fe}, 28 \cdot 10^{-4}$)	78,00	34,52	14,00	6,00
ТРГ($\text{Sn}, 28 \cdot 10^{-4}$)	82,78	62,39	22,56	9,17

Присутствие в ОГ и ТРГ металлов в различных состояниях было исследовано с помощью трех разных методов.

Присутствие металлов в модифицированных графитах подтверждено электронной микроскопией и результатами рентгенофазового анализа (рис.3-5).

Методом электронной микроскопии установлено, что структура модифицированных ОГ изменяется. Уже при окислении происходит расслаивание частиц графита, их объём

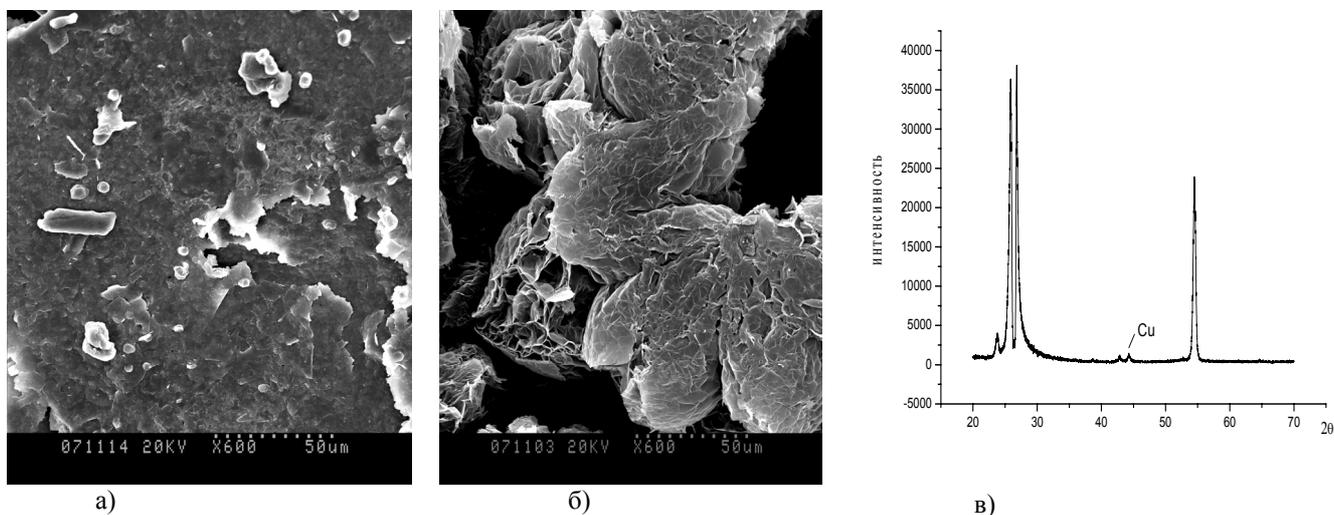


Рис.3 Фотографии (увеличение 600): а) ОГ(Cu), б) ТРГ(Cu); Дифрактограмма: в) ТРГ(Cu)

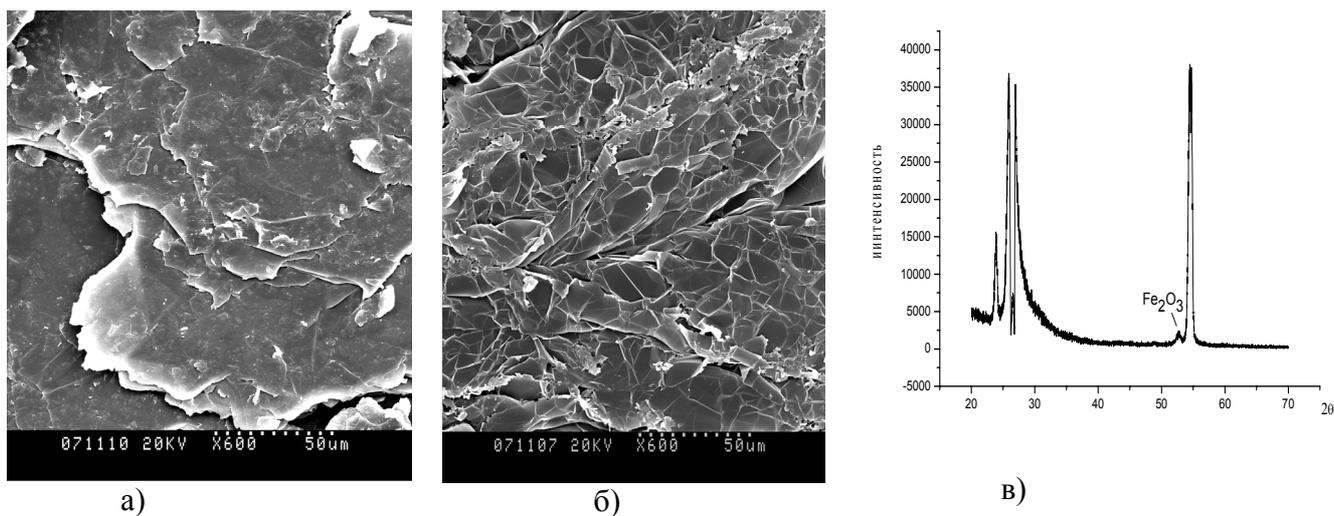


Рис.4 Фотографии (увеличение 600): а) ОГ(Fe), б) ТРГ(Fe); Дифрактограмма: в) ТРГ(Fe)

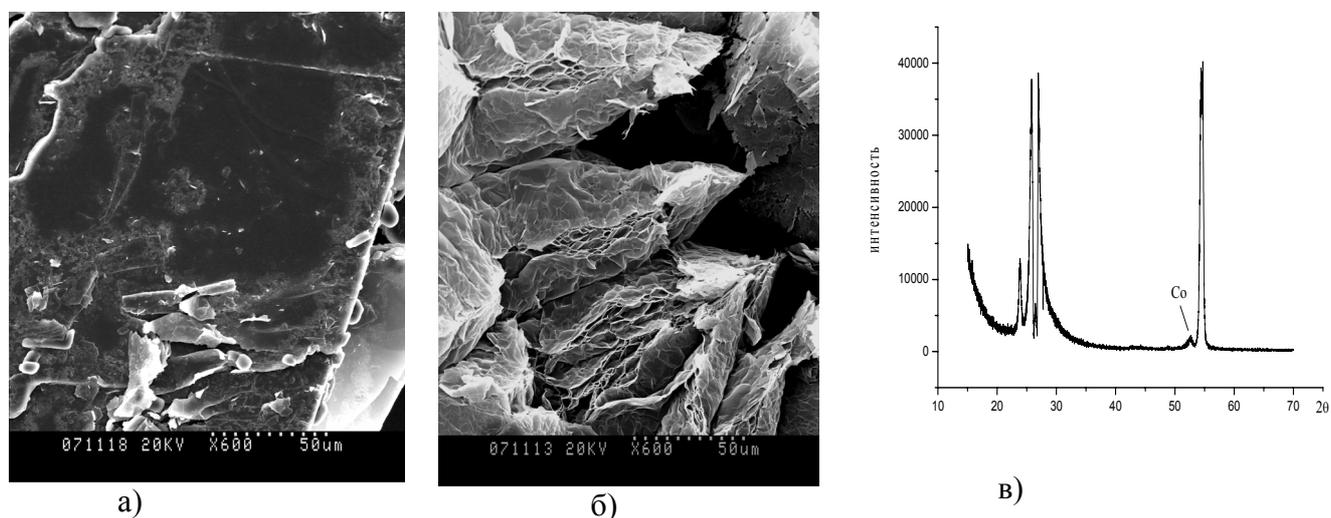


Рис.5 Фотографии (увеличение 600): а) ОГ(Co), б) ТРГ(Co); Дифрактограмма: в) ТРГ(Co)

увеличивается. Структура ТРГ зависит от природы металла, ионы которого вводятся в окисляющую композицию. При увеличении в 70 раз обнаружено, что терморасширяясь графит расщепляется и приобретает разветвленную червеобразную форму (пачки графитовых слоев, разделенных воздушными пространствами). Самым объёмным является графит без добавок. ТРГ, модифицированный в системе H_2SO_4 -Red-Ox- Fe^{2+} так же имеет достаточно высокую степень заполнения единицы объёма. Но, если сравнивать графиты по размеру микроячеек, образующихся после термообработки (т.е. по степени разветвленности поверхности), то ячеистая структура ТРГ(Fe) остается закрытой (рис.4,б). По фотографиям как ОГ, так и ТРГ видно, что на внешней поверхности модифицированных графитов (особенно на краях) имеются значительно выделяющиеся по цвету участки с металлическим блеском, что подтверждает предположения о включении металлов в графит.

Методом рентгенофазового анализа (рис.3в-5в) обнаружено присутствие в ТРГ, модифицированных в системе H_2SO_4 -Red-Ox- Cu^{2+} фазы металлической меди, в системе H_2SO_4 -

Red-Ox-Fe²⁺ фазы оксида железа Fe₂O₃, в системе H₂SO₄-Red-Ox-Co²⁺ фазы металлического кобальта, в системе H₂SO₄-Red-Ox-Sn²⁺ фазы оксида олова (SnO).

Методом атомно – абсорбционного анализа было установлено количество металлов в пересчете на Me²⁺, находящихся в ОГ и ТРГ после модифицирования в окисляющей композиции, содержащей Me²⁺= 28·10⁻⁴ г-ион Me²⁺/г графита (табл.7).

Таблица 7. Содержание Me²⁺ в ОГ и ТРГ графитах после модифицирования

Вид графита	Me ²⁺ · 10 ⁻⁴ , г-ион Me ²⁺ /г графита			
	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺
ОГ	18	19	16	16
ТРГ	16	16	13	15

Таким образом, в ОГ и ТРГ после модифицирования содержится металла в 1,5-2 раза меньше, чем в окисляющей композиции. Предположительно, модифицирование в окисляющей композиции протекает через стадию адсорбции ионов металлов на поверхности графита с последующим их восстановлением АСВ. В присутствии конц. H₂SO₄ адсорбция Me²⁺ на графите невысока, поэтому их содержание в модифицированном графите несколько меньше, чем изначально находится в окисляющей композиции.

Определена удельная электропроводность электродов, спрессованных из модифицированных графитов при давлении 147 МН/м². Установлено, что электропроводность графитовых электродов при прохождении электрического тока зависит от силы тока, от марки исходного графита, от природы и концентрации металла-модификатора (табл.8).

Таблица 8. Значения удельной электропроводности графитовых электродов (I=0,5 А)

Вид графита	Напряжение, В	Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	Вид графита	Напряжение, В	Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹
ОГ _{б.д.}	0,72	69,4	ТРГ _{б.д.}	1,12	44,6
ОГ _{Fe (7·10-4)}	0,68	73,5	ТРГ _{Fe (7·10-4)}	1,10	45,4
ОГ _{Ni (7·10-4)}	0,68	73,5	ТРГ _{Ni (7·10-4)}	1,05	47,6
ОГ _{Cu (7·10-4)}	0,64	78,1	ТРГ _{Cu (7·10-4)}	1,00	50,0
ОГ _{Co (7·10-4)}	0,68	73,5	ТРГ _{Co (7·10-4)}	1,10	45,4
ОГ _{Sn (7·10-4)}	0,70	71,4	ТРГ _{Sn (7·10-4)}	1,05	47,6
ОГ _{Fe (28·10-4)}	0,63	79,3	ТРГ _{Fe (28·10-4)}	1,00	50,0
ОГ _{Ni (28·10-4)}	0,62	80,6	ТРГ _{Ni (28·10-4)}	0,96	52,1
ОГ _{Cu (28·10-4)}	0,52	96,1	ТРГ _{Cu (28·10-4)}	0,90	44,6
ОГ _{Co (28·10-4)}	0,65	76,9	ТРГ _{Co (28·10-4)}	1,00	50,0
ОГ _{Sn (28·10-4)}	0,66	75,7	ТРГ _{Sn (28·10-4)}	1,00	50,0

В общем случае, электропроводность электродов из ОГ выше, чем из ТРГ примерно в 2 раза. Это, вероятно, связано с более высокой пористостью образцов из ТРГ, а так же с изменением состава поверхностных групп на графите после термообработки. После модифицирования графитов всеми исследуемыми металлами, а так же с увеличением их

концентрации электропроводность как ОГ (табл.8), так и ТРГ увеличивается. Установлено, что электропроводность электродов из графитов марок ГСМ-1 и ГАК мало отличается. Для китайского графита (и ОГ и ТРГ) электропроводность ниже (в 1,5-2 раза).

Как известно, практически все углеродные материалы обладают хорошими адсорбционными показателями по отношению ко многим органическим и неорганическим веществам. Применение графитов в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов является актуальным. В связи с этим были проведены сравнительные исследования возможности применения графитов ГСМ-1, ОГ и ТРГ для очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} и Ni^{2+}). Установлено оптимальное соотношение масс сорбента и раствора (модуль=1000), время достижения сорбционного равновесия (20 мин) (рис.6), а так же по изотермам (рис.7) сорбции ионов Cu^{2+} (с помощью теории объёмного заполнения микропор) определены сорбционные характеристики вышеуказанных сорбентов (табл.9).

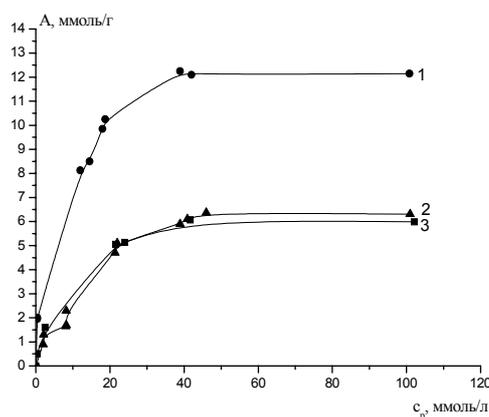
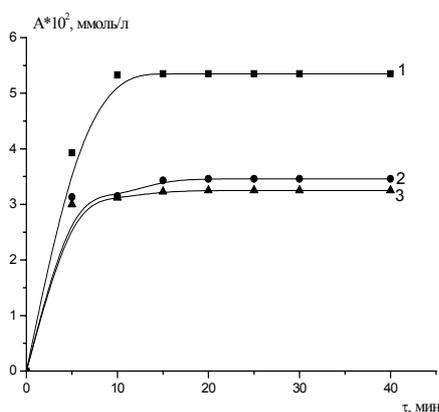


Рис.6 Кинетика сорбции ионов Cu^{2+} ($C_0^{\text{Cu}^{2+}}=8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, время сорбции = 40 мин.) на различных углеродных сорбентах: 1- ТРГ, 2- ОГ, 3- ГСМ-1. Рис.7 Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} на углеродных материалах: 1- ТРГ, 2 – ОГ, 3 – ГСМ – 1.

Так же была определена удельная поверхность ОГ и ТРГ по бутиловому спирту, которая составила для ОГ $S_{\text{уд}}(\text{ОГ}) = 0,37 \text{ м}^2/\text{г}$, для ТРГ $S_{\text{уд}}(\text{ТРГ}) = 25 \text{ м}^2/\text{г}$. Селективные свойства сорбентов можно характеризовать следующей зависимостью: для ТРГ- $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$; для ОГ- $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \geq \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. Степень извлечения указанных ионов сопоставима с показателями традиционно используемых сорбентов (КАД) (степень извлечения Cu^{2+} ($C_{\text{Cu}^{2+}}^0=0,01$ моль/л) после одного цикла очистки 85%). При наличии конкурирующей адсорбции, например при уменьшении рН, сорбционная способность по отношению к ионам Me^{2+} снижается, как и предполагалось ранее.

Таблица 9. Значения параметров уравнения ТОЗМ для графитов по ионам Cu^{2+}

Сорбент	Коэффициент регрессии			E, кДж/моль	C_{∞} , ммоль/г	V_{∞} , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
	A	B	R			
ГСМ-1	2,34 $\pm 0,12$	-0,029 $\pm 0,003$	-0,94	14,29	10,37	0,13
ОГ	2,39 $\pm 0,084$	-0,046 $\pm 0,003$	-0,98	11,55	10,91	0,14
ТРГ	3,21 $\pm 0,04$	-0,042 $\pm 0,001$	-0,99	11,88	24,77	0,32

В работе найдено перспективное применение модифицированных металлами ТРГ в качестве наполнителей пластичных смазок. Проведено исследование триботехнических свойств смазочных композиций, содержащих модифицированные ТРГ. Оценка влияния исследуемых присадок проводилась к пластичной смазке (литол). Показано, что ТРГ, модифицированный оловом, никелем и железом можно применять в качестве наполнителя к пластичной смазке (в количестве 0,2% от массы литола), с целью снижения коэффициента трения и повышения нагрузочной способности (способствует проявлению антифрикционных свойств). Т.е., модифицированный вышеуказанными металлами ТРГ перспективен как добавка к смазкам для различных механизмов машин и оборудования, которая позволяет уменьшить коэффициент трения скольжения (~ в 2 раза), снизить износ трущихся поверхностей и исключить задиры на этих поверхностях при определенных нагрузках.

Оценена возможность использования окисленного графита в составе интумесцентного слоя в огнезащитной композиции. Было установлено, что система покрытия, содержащая в интумесцентном слое ОГ, полученный из ГСМ-1, обладает большим коэффициентом вспучивания (10-12) и меньшим временем образования пенококса (50-60 с), по сравнению с покрытием, содержащим ОГ, произведенный в Китае, для которого данные показатели составляют 4-6 и 80-100 с соответственно.

Основные результаты и выводы

1. Впервые предложен химический метод модифицирования графита различными металлами в системе $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Red-Ox-Me}^{2+}$, одновременно с его окислением. Потенциометрическими исследованиями, а так же методом рентгенофазового анализа установлено, что в системах, содержащих в качестве Me^{2+} - Sn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} синтезируются интеркалированные соединения графита II ступени внедрения.
2. Изучено влияние модифицирования на потенциалы электродов, спрессованных из окисленных и терморасширенных графитов, в 5% растворе NaCl и дистиллированной воде. Установлено, что потенциалы окисленных и терморасширенных графитов зависят от природы иона-модификатора в окисляющей композиции. Показано, что с увеличением концентрации ионов металлов потенциалы как окисленного графита, так и терморасширенного графита

сдвигаются в сторону потенциалов чистых металлов или оксидов металлов в исследуемых средах.

3. Изучены свойства модифицированных окисленных и терморасширенных графитов. Методом атомно – абсорбционного анализа, методом рентгенофазового анализа, а так же методом электронной микроскопии доказано включение металлов в чистом виде (Cu, Ni, Co) или в виде окислов (Fe, Sn) как в окисленный графит, так и в терморасширенный графит.

4. Исследовано коррозионное поведение систем электродов “модифицированный окисленный графит-Fe” и “модифицированный терморасширенный графит-Fe” в 5%-ном растворе NaCl. Показано, что скорость растворения железа зависит от его чистоты, концентрации и природы металла-модификатора в графите. Установлено, что модифицирование окисленного и терморасширенного графитов Ni и Fe заметно снижает скорость коррозионного поражения находящейся с ними в контакте стали, что позволяет рекомендовать такие графиты для изготовления уплотнений.

5. Установлено, что электропроводность графитовых электродов при прохождении электрического тока зависит от силы тока, от марки исходного графита, от природы и концентрации металла-модификатора. Показано, что с увеличением концентрации металла-модификатора электропроводность графита возрастает.

6. Проведен системный сравнительный анализ адсорбционных свойств графита ГСМ-1, окисленного и терморасширенного графитов. Показано, что терморасширенный графит можно использовать в качестве эффективного сорбента для очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов (степень извлечения Cu^{2+} ($C_{Cu}^{0,2+}=0,01$ моль/л) после одного цикла очистки 85%).

7. Исследована возможность применения модифицированных металлами терморасширенных графитов в качестве наполнителей к пластичной смазке. Установлено, что введение в смазку терморасширенных графитов, модифицированных всеми исследуемыми металлами, оказывает значительное влияние на её трибологические свойства. Показано наиболее перспективное применение для этих целей терморасширенных графитов, модифицированных оловом, никелем и железом.

8. Оценена возможность использования окисленного графита в огнезащитной композиции. Показана перспективность окисленного графита, синтезированного из графита ГСМ-1, по сравнению с китайским.

9. Успешно проведенные испытания модифицированных металлами ОГ и ТРГ (акты испытаний: ООО “Новомет-Силур”, г.Пермь; Энгельский технологический институт (филиал Саратовского государственного технологического университета) , г.Энгельс) показали целесообразность их применения.

Основные положения и результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Скурихин, А.А. Очистка сточных вод гальванических производств углеродными сорбентами // Дни науки: тезисы докладов студенческой науч. конф. Иваново, 2005. - С.21.
2. Скурихин, А.А. Влияние ионов переходных металлов на процессы окисления и терморасширения графита / А.А. Скурихин, С.П. Швецов, Т.В. Ершова, Т.Ф. Юдина // Современные электрохимические технологии в машиностроении: сб. науч. трудов V Междунар. науч. - практ. семинара. Иваново, 2005. - С.280-282.
3. Скурихин, А.А. Очистка сточных вод электрохимических производств сорбентами на основе природных материалов/ А.А. Скурихин, Н.А. Багровская // Современные электрохимические технологии в машиностроении: сб. науч. трудов V Междунар. науч. - практ. семинара. Иваново, 2005. - С.39-40.
4. Скурихин, А.А. Модифицирование поверхности окисленного и терморасширенного графитов/ А.А. Скурихин, Т.В. Ершова, Н.Г. Левщанова, Т.Ф. Юдина // Защитные материалы в машиностроении: сб. статей III Всерос. науч. - практ. конф. Пенза, 2006. - С. 59-62.
5. Скурихин, А.А. Особенности сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов их солей на окисленном и терморасширенном графитах/ А.А. Скурихин, Н.В. Ярченкова, Т.В. Ершова, Т.Ф. Юдина // Совершенствование технологий гальванических покрытий: тезисы докладов XIII Всерос. совещания. Киров, 2006. - С. 94-96.
6. Скурихин, А.А. Электропроводность электродов из модифицированных окисленных и терморасширенных графитов/ А.А. Скурихин, Т.Ф. Юдина, Т.В. Ершова, Н.Г. Левщанова // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: сб. науч. трудов 5-й Междунар. конф. М., 2006. - С. 193.
7. Скурихин, А.А. Терморасширенный графит/ А.А. Скурихин, С.П. Швецов, Т.В. Ершова, В.Г. Мельников, Т.Ф. Юдина // Выставка научных достижений Ивановской области: каталог экспонатов III Ивановского инновационного салона "Инновации - 2006". Иваново, 2006. - С. 101.
8. Skurihin, A.A. Oxidized (OG) and thermo-expanded graphite (TEG) modification influence on their physical and chemical properties/ A.A. Skurihin, T.F. Yudina, T.V. Ershova // Abst. V China - Russia - Korea Symposium on Chemical, Engineering and New Material Science. Ivanovo, 2007. - P.147.
9. Скурихин, А.А. Влияние модифицирования окисленного (ОГ) и терморасширенного (ТРГ) графитов на их коррозионную активность/ А.А. Скурихин, Т.В. Ершова, Т.Ф. Юдина // Химия и химическая технология: Известия Высших Учебных заведений, 2008. – Т.51.- №7.- С.81-83.

10. Скурихин, А.А. Модифицирование окисленного (ОГ) и терморасширенного (ТРГ) графитов/ А.А. Скурихин, Т.В. Ершова, Т.Ф. Юдина // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. статей III Всерос. конф. Энгельс, 2008. – С439-440.
11. Скурихин, А.А. Исследование триботехнических свойств смазочных композиций с модифицированными графитами/ А.А. Скурихин, Т.В. Ершова, А.А. Паньков, Т.Ф. Юдина // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: сб. тезисов I Международной научной конференции, Плес, 2008. - С.165.
12. Скурихин, А.А. Пожаростойкость интумесцентных покрытий, содержащих окисленный графит/ А.А. Скурихин, Е.П. Константинова, П.В. Николаев, Т.Ф. Юдина, Т.В. Ершова, Н.В. Лаптева // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: сб. тезисов I Международной научной конференции, Плес, 2008. - С. 103.
13. Скурихин, А.А. Влияние модифицирования окисленного (ОГ) и терморасширенного (ТРГ) графитов на их структуру/ А.А. Скурихин, Т.В. Ершова, Т.Ф. Юдина // Химия и химическая технология: Известия Высших Учебных заведений, 2008. – Т.51.-Вып. 10-С.87-90.

Подписано в печать 06.11.2008. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 1,0. Уч.-изд. л.1,03. Тираж 85 экз. Заказ 1523

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7