

**N E W S**

**OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**ISSN 2224-5286**

**Volume 5, Number 413 (2015), 62 – 68**

**SYNTHESIS AND STUDYING PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES  
OF EXPANDED GRAPHITE**

**S. Tursynbek, A. Bakkara, K. K. Kudaibergenov,  
S. Lyubchyk, Ye. K. Ongarbayev, Z. A. Mansurov**

Kazakh national university named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.  
E-mail: [kenes\\_85\\_85@mail.ru](mailto:kenes_85_85@mail.ru)

**Keywords:** expanded graphite, graphite intercalation compounds, thermal degradation, carbon plane.

**Abstract.** One of the most urgent tasks in the field of assessing the ecological status is to develop a comprehensive integrated approach to the problem of the quality of the environment and, in particular, water, as well as criteria for evaluating this kachestva.ktualneyshih tasks to assess the ecological status of the development of a common approach to the problem kompleksno-go environmental quality and, in particular, water as well as evaluation criteria of quality.

In this study, natural graphite transformed into adsorbent for use in getting rid of oil spills. The microstructure and morphology expanded graphite prepared natural graphite by thermal shock were investigated Raman spectroscopy and scanning electron microscope (SEM).

Discovered and studied termoinitsiiruemы innovative processes in the system "of graphite - oxidizing agent" - a direct oxidative conversion of graphite in the TEG, proceeds through the formation of an unstable intermediate СИГ thermolysis reactions.

Research graphite as oil sorbents in science and technology of Kazakhstan is very relevant and have a practical future.

УДК 544.46:665.75:662.7

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОГРАФЕНИТА

С. Тұрсынбек, А. Баккара, К. К. Кудайбергенов,  
С. Любчик, Е. К. Онгарбаев, З.А. Мансуров

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** термографенит, соединения интеркалирования графита, термодеструкция, углеродная плоскость.

**Аннотация.** Одной из актуальнейших задач в области оценки экологического состояния является разработка единого комплексного подхода к проблеме качества среды и, в частности, воды, а также критериев оценки этого качества.

В этом исследовании природный графит преобразован в адсорбент, предназначенный для использования в избавлении от нефтяных пятен. Микроструктура и морфология термографенита, приготовленного термоудара природного графита были исследованы Раман спектроскопией и сканирующим электронным микроскопом (SEM).

Обнаружен и исследован инновационный термоинициируемый процесс в системах "графит - реагент-окислитель" - прямая окислительная конверсия графита в ТРГ, протекающий через стадию образования СИГ как нестабильного интермедиата реакций термолиза.

Исследование графитов в качестве сорбентов нефти в Казахстанской науке и технике является очень актуальной и имеет практическое будущее.

**Введение.** Соединения интеркалирования графита (СИГ), получаемые в реакциях графита с кислотами и окислителями, привлекают внимание ученых и практиков на протяжении более 150 лет [1, 3]. Такой неослабевающий интерес вызван как уникальной способностью СИГ в сотни раз увеличивать свой объем при нагревании, так и практической ценностью получаемого при этом продукта - термографенита (ТРГ) [1, 2]. Высокая жаростойкость, химическая инертность, негорючность, а также способность прессоваться без связующего в углеродные изделия любых форм обусловили широкое применение ТРГ и изделий из него в противопожарной обороне, металлургии, энергетике, аэрокосмической технике и автомобилестроении во всем мире [4-7].

Практическая ориентация на получение ТРГ и изделий из него обусловила преимущественное изучение свойств ТРГ и улучшение его технических характеристик. В то же время вопросы кинетики и конкретные механизмы термодеструкции СИГ и образования ТРГ изучены недостаточно. Основные маршруты термодеструкции СИГ рассмотрены на качественном уровне, количественное описание процесса термодеструкции выполнено для наиболее простых систем.

Такое положение привело к тому, что процесс получения ТРГ рассматривается только как технологически двухстадийный (получение промежуточного продукта СИГ и конечного - ТРГ), а управление этим процессом перенесено в область синтеза СИГ. При несомненной плодотворности, такой подход исключает постановку вопроса о технологически одностадийном получении ТРГ и, тем самым, в значительной степени ограничивает использование реакций термолиза в системах "графит - реагент-окислитель" для синтеза ТРГ с заданными свойствами.

Очевидно, что возможности процессов термолиза далеко не исчерпаны и новые теоретические и практические подходы к процессу получения ТРГ могут быть предложены на основе данных о механизме конверсии графита в системах "графит - реагент-окислитель" [3-5]. Выполненные исследования являются попыткой восполнить указанный пробел и рассмотреть процессы синтеза

СИГ и его термодеструкции до ТРГ как единый процесс прямой окислительной конверсии графита в ТРГ.

Цель работы синтез и изучение физико-химических свойств термографенита.

### Экспериментальная часть

Физико-химические свойства образцов определены в лаборатории физико-химических исследований, а также в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби: определена их макроструктура различными методами физико-химического анализа.

Для того, что провести исследование были использованы исходные вещества и некоторые неорганические соли: природный графит, нитрат бария и хлорид железа. Использовали природный чешуйчатый графит марки ГЛ-1 и ГТ-2. Часть графита деминерализовали в целях исключения влияния минеральных компонентов на термические процессы при повышенных температурах.

Деминерализация включала обработку 5% HCl (нагревание в течение 1.5 ч на кипящей водяной бане при соотношении 4 дм<sup>3</sup> HCl:1кг графита), фильтрование, отмывку 0.5% HCl, обработку 20% HF (60°C, 3 ч). фильтрование, отмывку водой до нейтральной реакции и доведение до воздушно сухого состояния при комнатной температуре. Зольность деминерализованного образца составляет < 0.5%.

Введение солей осуществляли сухим методом: механические смеси графита с солями в мольном соотношении графит:соль -62,5:1; 33,3:1; 19:1; 6,4:1; 2,7:1. и методом импрегнирования: 0,6 г графита смачивали 0,8 см<sup>3</sup> водными растворами соли разной концентрации: 0,41; 1.24; 2,07; 3,33; 4,6 (M) и доводили до воздушно сухого состояния при комнатной температуре и периодическом перемешивании. Затем образцы сушили 2 ч при 105 ± 2°C. Образцы представляли собой системы "графит- соль" в мольном соотношении компонентов 119:1; 54:1; 30:1; 18:1; 12:1

Кинетические исследования термодеструкции СИГ в изотермическом режиме проводили на термовесовой установке (рисунок 1), основой которой является проточный по газу реактор (1) имеющий змеевиковый испаритель (2). Реактор с испарителем расположены в камере воздушного терmostата (3) (погрешность регулирования температуры ±1°C).

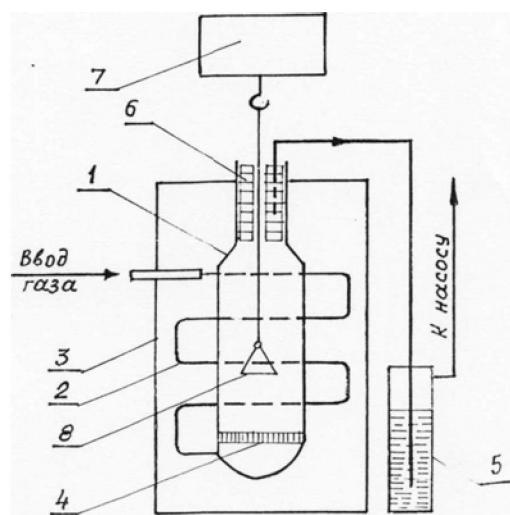


Рисунок 1 – Принципиальная схема термовесовой установки:

- 1 – стеклянный реактор; 2 – змеевиковый испаритель;  
3 – терmostат; 4 – пористая стеклянная перегородка;  
5 – нейтрализатор газов; 6 – смеситель;  
7 – торсионные весы; 8 – измерительная ячейка

Для создания равномерного восходящего потока паров и газов внутри реактора (1) впаяна пористая стеклянная перегородка (4). Измерение потери массы проводили с помощью торсионных весов (5) с пределом измерения 0-250 мг.

Навеску СИГ (50-100 мг) помещали в специально сконструированный для этих целей тигель (6) с крышкой (d=12 мм, высота 10 мм), подвешенный к коромыслу весов при помощи тефлоновой нити. Ошибка измерения массы не превышает ± 2×10-4г. Измерения потери массы образцов проводили в среде воздуха.

### Результаты и их обсуждение

Из результатов электронно-микроскопического исследования, можно увидеть, что природный графит состоят из тонких слоев толщиной в 80 нм. Эти слой имеют высокую степень кристалличности.

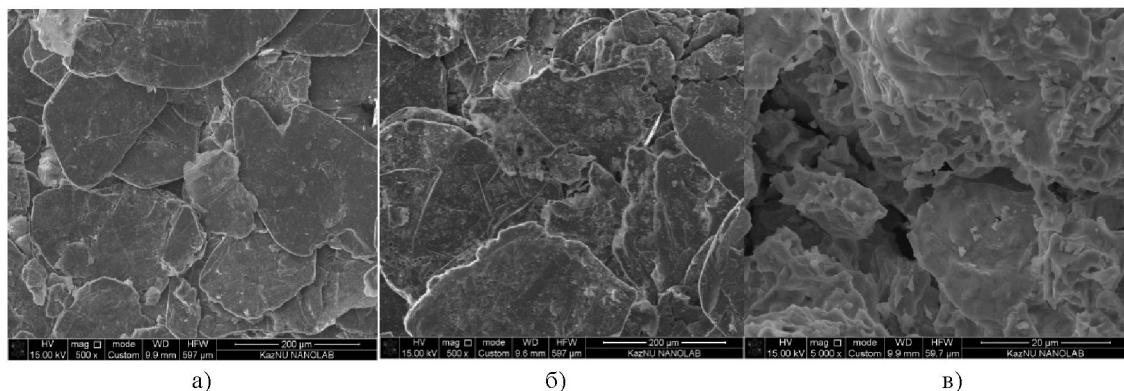


Рисунок 2 – SEM снимки: а) природный графит; б) графит пропитанный с солями  $\text{FeCl}_3$ ; в) модифицированный графит с нитратом бария

Электронно микроскопический анализ показал, что у природного графита пропитанный с раствором нитрата бария имеется макропоры (рисунок 1в). Металл содержащая фаза неравномерно распределена по поверхности пенографитовой матрицы. Форма частиц ПГ определяется слоистым строением графита и вспенивание происходит только в одном направлении, а именно, перпендикулярно укладке слоев, частица пенографита приобретает червеобразную форму. Цвет пено-графита от пепельно-серого до черного без характерного для исходного графита металлического блеска. По своему химическому составу пенографит представляет собой углерод, как и исходный графит, однако уровень примесей в ПГ значительно выше, чем для исходного материала. Поскольку одной из целей настоящей работы являлось допиривание пенографита соединениями металлов, то ИГ, модифицированный нитратами металлов (ИГ(Ме)), представляется оптимальным прекурсором. Получение пенографита, допированного оксидами металлов, станет возможно уже при  $850^{\circ}\text{C}$ , то есть при температуре разложения нитрата бария.

Полученные образцы также исследовались на Рамановской спектроскопии. По спектрам можно увидеть, что во всех образцах сохранилась углеродная структура.

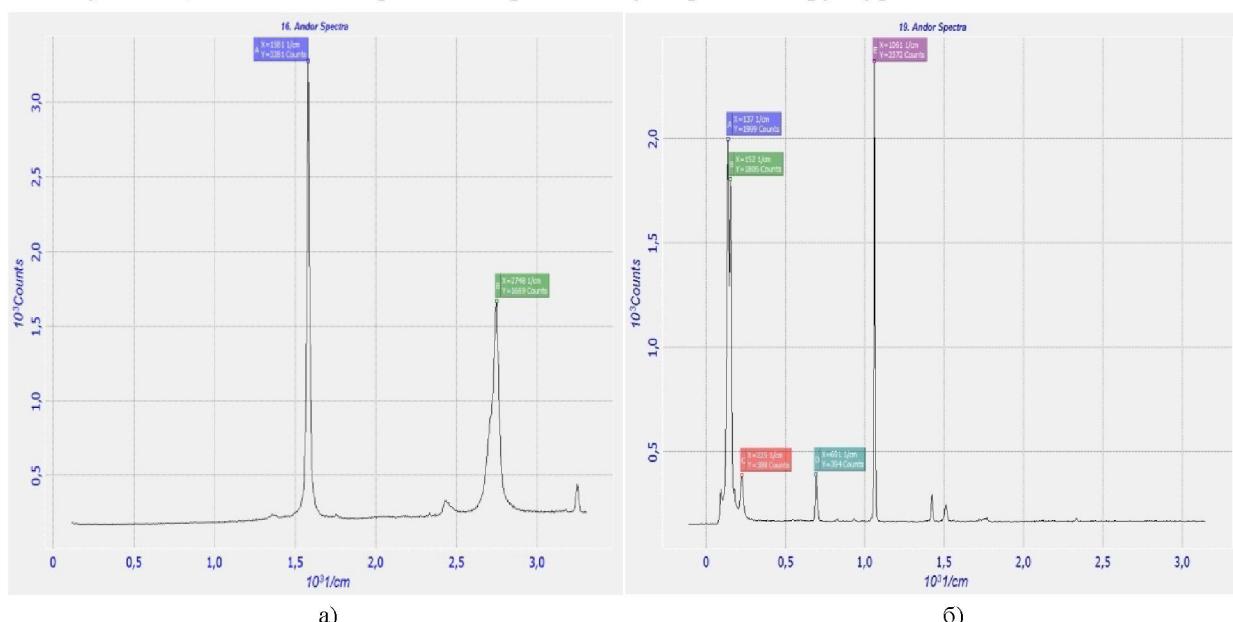


Рисунок 3 – Раман спектры: а) природный графит; б) графит пропитанный с солями  $\text{BaNO}_3$

Дальнейший анализ образца структуры исходного и термообработанного графита был проведен методом комбинационного рассеяния света (КРС). Для возбуждения спектров использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 532 нм. Исследование проводились при комнатной температуре. Анализ спектров комбинационного рассеяния образца исходного графита позволил выявить наличие нескольких линий КРС; Линия А около 1581 1/см, пик В около 2748 1/см. Линии в области 1581 1/см, как принадлежащей дефектам на краях участков идеальных углеродных плоскостей.

В спектрах термообработанного графита появилось нескольких разных пиков, который обозначает разных плоскости. Линии А 1371 1/см, пик В 1521 1/см, пик С 225 1/см, пик D 691 1/см, и линии Е 1061 1/см. Углерод связан в плоские листы, аналогичные плоскостям в графите. Такое заключение может быть сделано на основании полного отсутствия в спектре пика 1350 1/см, при наличии интенсивной и узкой линии 1575 1/см, что говорит о том, что подавляющая часть углеродных атомов находится в  $sp^2$  состоянии и образует хорошо сформированные плоские структуры. Наличие линии С и D характерно для графита с высокой степенью порядка.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что термообработанный графит имеет практически идеальную структуру кристаллического графита.

Для образования интеркалированных соединений графита с хлоридами металлов предложен механизм, предполагающий непосредственное участие хлора в процессе интеркалирования.

В газовой фазе молекулы хлора адсорбируются на графите, далее хлор переходит в атомарное состояние и окисляет графитовую матрицу до образования макрокатиона  $\text{Cr}^+$ . Электронейтральность поддерживается за счет адсорбированного СГ. В заряженную графитовую матрицу диффундируют молекулы хлорида металла, которые для придания соединению электронейтральности захватывают анионы хлора, и внедренный слой в ИСГ с хлоридами металлов представляет собой анионы хлора, окруженные нейтральными молекулами хлорида металла.

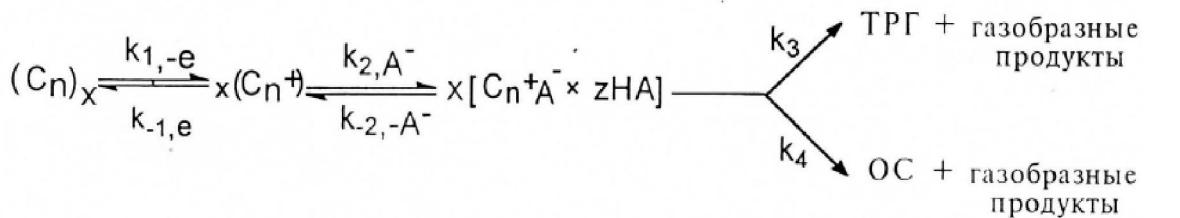
Фазовый состав ПГ независимо от температуры вспенивания представлен графитом с межслоевым расстоянием 3,36 Å°. Выход твердого продукта варьируется в пределах 80-94 % и лишний раз показывает, что химическая обработка с последующим вспениванием сопровождается частичным переводом углерода в углекислый газ. Выход по углероду при 900°C в процессе получения химически-модифицированного пенографита составляет 92-95 %.

В таблице 1 приведены основные характеристики природного графита марки ГЛ-1 и ГТ-2. Как видно из таблицы, удельная поверхность природного графита марки ГЛ-1 и ГТ-2 составляет 6,382 и 4,546 м<sup>2</sup>/г, соответственно. Количество углерода высшее ~92% для природного графита.

Таблица 1 – Основные характеристики природного графита

Образцы	Содержание углерода, %	Размер частиц, мм	Массовая доля влаги, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Зольность, %
Природный графит марки ГЛ-1	~92	~0,5	1,0	6,382	10
Природный графит марки ГТ-2	~95	~0,5	0,8	4,546	7

Для образования интеркалированных соединений графита с хлоридами металлов предложен механизм, предполагающий непосредственное участие хлора в процессе интеркалирования.



где  $(C_n)_x$  – кристаллит графита;  $C_n^+$  – макрокатион (или катион-радикал);  $A^-$  – анион-интеркалант;  $zHA$  – молекулы-сольватолиганды.

$\times [C_n^+ A^- \times zHA]$  - СИГ

Общая схема синтеза и деструкции сиг

Результаты рассмотрены в рамках единой кинетической схемы, включающей синтез СИГ как первую стадию и термодеструкцию его по двум параллельным маршрутам (схема). Также рассмотрены термодинамические условия осуществления процесса прямой окислительной конверсии графита в ТРГ. Определено его место в ряду известных процессов синтеза СИГ и его превращения в ТРГ для систем "графит - реагент-окислитель".

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Убеллоде А.Р., Льюис Ф.А., Графит и его кристаллические соединения. - М.: Мир, 1965. - 265 с.
- [2] Enoki T., Suzuki M., and Endo M. Graphite Intercalation Compounds and Applications Book, Oxford University Press (USA), 27 March 2003, 456 Pages ISBN: 9780195128277
- [3] Fischer J.E., Thompson T.E. Graphite intercalation compounds Physics Today, 2008, DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2995104>
- [4] Yoon G., Seo D., Ku K., Kim J., Jeon S., and Kang K., Factors Affecting the Exfoliation of Graphite Intercalation Compounds for Graphene Synthesis; Chem. Mater., 2015, 27 (6), pp 2067–2073; DOI: 10.1021/cm504511b
- [5] Rangappa D., Sone K., Wang M., Gautam U., Gilberg D., Iton H., Ichihara M., Honma Rapid and Direct Conversion of Graphite Crystals into High-Yielding, Good-Quality Graphene by Supercritical Fluid Exfoliation Chemistry -A European Journal, 2010, Vol 16, N 22, pp. 6488–6494
- [6] Cai M., Thorpe D., Adamson D. H., and Schniepp H. C., Methods of graphite exfoliation; Mater. Chem., 2012, Vol.22, pp.24992-25002; DOI:10.1039/C2JM34517J
- [7] Parvez K., Wu Z-S., Li R., Liu X., Graf R., Feng X. and Müllen K. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts J. Am. Chem. Soc., 2014, Vol. 136, N16, pp 6083–6091; DOI: 10.1021/ja5017156
- [8] Жан Саррю (Франция), Сека С.А. (Франция), Патент, 686598 СССР, МКИ<sup>3</sup>А 62 Д 1/00. Способ тушения металлов/- N 2348348/ 23 - 26; Заявл. 22. 10. 77; Опубл. 15. 09. 79. Бюл. N34.-2 с.
- [9] Delmon B. Introduction a Cinetique Heterogene Reactions.- Paris 15: Book Edition Technip. 7 Rue Nelaton, 1969. – 356 pp.
- [10] Бурлешин М. Графит приходит на смену асбеста// Вестник Мосэнерго. 2001. №9. С.3-4.
- [11] Leng Y., Gu J.L. , Cao W.Q., Zhang Influences of density and flake size on the mechanical properties of flexiblegraphite // Carbon. 1998. V.36. P.875-81.
- [12] Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько В.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений// Киев: Наукова думка, 1990, 200 с.
- [13] Chung D.D.L. Review. Exfoliation of graphite // J.Mater.Sci. 1987. V.22. P.4190-4198.
- [14] Когановский А.М., Клименко А.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. // Адсорбци органически веществ и воды. Л., 1990.
- [15] Кельцев Н.В.// Основ адсорбционно техники. М., 1984. . 443.
- [16] Аренс В.Ж., Гридин О.М. Проблема нефтяных разливов и роль сорбентов в ее решении. // Нефть, газ и бизнес. – 2000. – №5. – С. 27–30.
- [17] Орлов Д.С., Садовкина Л.К., Лозановская И.Н. Эко-логия и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высп. шк., 2002. – С. 214.
- [18] Темирханов Б.А., Темердашев З.А., Елецкий Б.Д., Шпигун О.А., Исследование возможности регенерации и повторного использования некоторых сорбентов для сбора нефти/ // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2005. – №5. – С. 16
- [19] Тарасевич Ю.И., Природные сорбенты в процессах очистки воды.- 1998. Киев, Наукова думка, 1987.-174 с.
- [20] Кудайбергенов К.К., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А. Углеродные сорбенты для ликвидации аварийных разливов нефти // Материалы VI Международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов / Наноинженерия». – Алматы: 2010. – С. 119-122.

## REFERENCES

- [1] Wbellode A.R., Lewis F.A., Graphite and his crystalline Connections, M.: Mir, 1965, 265 p.(in Russ)
- [2] Enoki T., Suzuki M., and Endo M., Graphite Intercalation Compounds and Applications Book, Oxford University Press (USA), 27 March 2003, 456 Pages ISBN:9780195128277.(in Eng)
- [3] Fischer J.E., Thompson T.E., 2008, Doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2995104>. (in Eng)
- [4] Yoon G., Seo D., Ku K., Kim J., Jeon S., and Kang K., Chem. Mater., 2015, pp 2067–2073; DOI: 10.1021/cm504511b. (in Eng)
- [5] Rangappa D., Sone K., Wang M., Gautam U., Gilberg D., Iton H., Ichihara M., Honma I., A European Journal, 2010, 16, 22, 6488–6494. (in Eng)

- [6] Cai M., Thorpe D., Adamson D.H., and Schniepp H. C., *J.Am. Chem Mater.*, **2012**, 22, 24992-25002; DOI:10.1039/C2JM34517J. (in Eng)
- [7] Parvez K., Wu Z.S., Li R., Liu X., Graf R., Feng X. and Müllen K. *J.Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 16, 6083–6091; DOI: 10.1021/ja50171567(in Eng)
- [8] Jean Sarryu (France), Seka S.A (France), Patent. 686598 USSR, MKIA 62 D 1/00, №2348348,23,26, statement 22.10.77, published.15.09.79, bulletins.№34.p 2.(in Russ)
- [9] Delmon B., Introduction a Cinetique Heterogene Reactions ,*Paris 15,Book Edition Technip*, 7 Reu Nelaton, 1969,356 p. (in France)
- [10] Burleskin M. Graphite replaces asbestos, *Herald of Mosenergo*, 2001, 9, 3-4. (in Russ)
- [11] Leng Y., Gu J.L. , Cao W.Q., *Carbon*. **1998**, 36, 875-81. (in Eng)
- [12] Chernysh I.G., Karpov I.I., Prikhodko V.P., Shai V.M., Physico chemical properties of graphite and its compounds, *Naukova Dumka*,**1990**, 200p. (in Russ)
- [13] Chung D.D., Review L., Exfoliation of graphite, *J.Mater.Sci.*, **1987**, 22, 4190-4198. (in Eng)
- [14] Koganovsky AM, Klimenko AA, Levchenko TM, IG Rod, Adsorption of organic substance and water, *Leningrad*, **1990**. (in Russ)
- [15] Keltsev N.V., Fundamentals of adsorption technology, *Mir*, **1984**, 443p. (in Russ)
- [16] Arens V.Zh., Gridin O.M., *Oil, gas and business*, **2000**, 5, 27-30. (in Russ)
- [17] Orlov D.S, Sadovkina L.K., Lozanovskii I.N., Ecology and protection of the biosphere by chemical pollution, *M.: High. school*, **2002**, 214p. (in Russ)
- [18] Temirkhanov B.A., Temerdashev Z.A., Eletskii B.D., Shpigun O.A., *Environmental protection in the oil and gas sector*, **2005**, 5, 16.
- [19] Tarasevich Y.I., Natural sorbents in the process of cleaning water, *Kiev, Naukova Dumka*, **1998**, 174 p. (in Russ)
- [20] Kudaybergenov K.K., Ongarbaev E.K., Mancurov Z.A., *VI International Symposium "Physics and chemistry of carbon materials, Nanoengineering."*, *Almaty*, **2010**, 119-122. (in Russ)

### **ТЕРМОГРАФЕНИТТИ АЛУ ЖӘНЕ ОНЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРИН ЗЕРТТЕУ**

Өл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** термографенит, интеркалирленген графит қосылыстары, термоқұрылымсыздану, көміртек жазыктығы.

**Аннотация.** Коршаған органды корғау мөртебесін бағалау аймағында орта сапасы, атап айтқанда, су сонымен қатар осы сапа критерилерінің бағасының бірінғай кешенді көзқарасын қалыптастыру маңызды міндеттердің бірі болып табылады.

Бұл зерттеуде табиғи графит мұдай қалдықтарын тазалау мақсатында адсорбент ретінде қолдану үшін өндедлі. Термографениттің жылулық соққымен өнделген микроДұрылымдары мен морфологиясы Раман спектроскопиясында және сканирлеуші электронды микроскобында (SEM) зерттелді.

**Зерттеу барысында** «графит - реагент-тотықтырғыш» жүйесіндегі термографенит түзілуі барысында тұрақсыз аралық термолиз реакциялары, яғни интеркалирленген графит қосылыстарының түзілуімен өтетін инновациялық иницирлеу процесі анықталды.

Графит негізінде мұнай тазалау сорбенттері зерттеулері Қазақстандық ғылым мен техниканың дамуында өте маңызды және практикалық болашағы бар.

Поступила 29.07.2015г.