

В.О. Коцюбинський¹, В.М. Бойчук¹, Б.І. Рачій¹, М.А. Годлевська¹, С.І. Будзуляк²

Структурні та електрофізичні властивості термічно розширеного графіту, отриманого хімічними методами: порівняльний аналіз

¹ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника" м. Івано-Франківськ, Україна, kotsuybynsky@gmail.com

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарева НАН України, Київ, Україна, buser@ukr.net

Метою даної роботи є порівняння структурних, морфологічних та електричних властивостей термічно розширеного графіту, синтезованого хімічним окисленням графіту сірчаною та азотною кислотами. Термічну обробку графітових інтеркаляційних сполук проводили при температурі 600 °С на повітрі протягом 10 хв. з наступним додатковим відпалом в діапазоні температур 100 - 600°С. Отримані матеріали досліджувалися за допомогою X-променевого аналізу, раманівської та імпедансної спектроскопії. Відслідковано еволюцію структури термічно розширеного графіту при підвищенні температури відпалу. Встановлено, що додатковий відпал дозволяє контролювати електропровідність і ступінь структурного впорядкування термічно розширеного графіту та підвищити ефективність струмознімачів для електрохімічних конденсаторів.

Ключові слова: термічно розширений графіт, XRD, раманівська спектроскопія, електропровідність.

Подано до редакції 26.10.2020; прийнято до друку 15.12.2020.

Вступ

Графіт і матеріали на основі графіту мають широкий спектр можливого застосування, наприклад: як матеріали для зберігання водню [1], як електродні матеріали для літєвих [2] та іон-натрієвих [4] джерел живлення, як електрокаталізатори [4] та датчики газу [5]. Основною причиною поліфункціональності графіту є особливості його кристалічної та електронної структури, що дозволяє отримувати 2D та 3D-наноструктуровані матеріали, такі як графен чи нанотрубки. У той же час великомасштабне виробництво цих матеріалів є складним і дорогим, тому деякі порівняно дешевші та простіші матеріали, такі як оксид графену, відновлений оксид графену та термічно-розширений графіт, привертають велику увагу, особливо для електрохімічного застосування. Двовимірні та квазі-2D-матеріали є перспективними для використання у пристроях накопичення енергії, базованих на електрохімічній інтеркаляції іонів Li^+

(або Na^+) у міжшаровий інтервал як у наночастинках, так і в об'ємних кристалах Ван-дер-Ваальса з керованими структурними та електричними властивостями [6]. Інтеркаляційні сполуки графіту та кислот (H_2SO_4 або HNO_3) є основою для отримання терморозширеного графіту (ТРГ). Розширений графіт є перспективною основою для електрода суперконденсатора у водних електролітах [7]. Основними перевагами ТРГ є хімічна інертність, а також висока електропровідність, яка залежить від структурних та морфологічних властивостей матеріалу, з можливістю утворення плівки без будь-якого зв'язуючого. ТРГ-плівка може бути успішно використана як підкладка для електрода електрохімічного накопичувача енергії.

Властивості ТРГ визначаються технологією отримання, яке полягає в інтеркаляції кислоти (переважно H_2SO_4 або HNO_3) або солей з їхнім швидким термічним розкладанням. Швидке виділення газів спричиняє руйнування кристалічної

структури графіту та часткове відшарування шарів графену з утворенням ТРГ. Вибір методу приготування ТРГ має вирішальне значення для електрофізичних властивостей матеріалів. У цій роботі проведено порівняльне дослідження структури та електропровідності зразків ТРГ, отриманих електрохімічним методом за участі різних неорганічних кислот H_2SO_4 або HNO_3 .

I. Експеримент

Синтез оксидів графіту

Бісульфат та нітрат графіту отримувалися методом хімічного окислення графіту у водних розчинах H_2SO_4 (96%) або HNO_3 (70 %) відповідно до протоколів, описаних у [8]. В якості вихідного матеріалу було використано синтетичний графіт Aldrich, #282863 у вигляді порошку із середнім розміром частинок менше 20 мкм. Додаткової гранулометричної чи температурної обробки вихідного матеріалу не здійснювалося. Окислення графіту розчином кислоти проводили в тефлоновій посудині при інтенсивному перемішуванні за температури 5 °C протягом 5–6 годин. В якості додаткового окислювача використовували перманганат калію (масове відношення графітового порошку до KMnO_4 становило 1:0,15). Графітовий порошок і перманганат калію додавали до охолодженого H_2SO_4 , потім отриману суміш поміщали у водяну баню при 20 °C і перемішували протягом 1 години. Отриманий осад відокремлювали, промивали водою кілька разів, поки рН розчину не становив приблизно 6,0. Після цього суміш повільно сушили при 60–70 °C впродовж 8 годин. Термічну обробку графітових інтеркаляційних сполук проводили при температурі 600 °C на повітрі протягом близько 10 хв. Зразки, синтезовані за участі сірчаної та азотної кислот, позначалися як K1 та K2, відповідно. Додатковий відпал проводили для зразків обох систем провадили при температурах 100, 200, 300, 400, 500 та 600 °C протягом 1 години.

Методи дослідження терморозширеного графіту

Структуру отриманих зразків терморозширеного графіту аналізували за допомогою рентгеноструктурного аналізу із застосуванням дифрактометра ДРОН-3М (фокусування рентгенівських променів за Брегом-Брентано, випромінювання $\text{Cu K}\alpha$).

Раманівські спектри отримували за допомогою спектрометра T64000 Jobin-Yvon (1800/мм, роздільна здатність 1 cm^{-1}) в геометрії зворотної дисперсії з застосуванням аргон-криптонового лазера (довжина хвилі збудження $\lambda = 488 \text{ nm}$). Потужність лазерного опромінення не перевищувала 1 мВт/см^2 , що мінімізувало можливість структурних трансформацій матеріалу внаслідок локального нагріву при отриманні раманівських спектрів.

Хімічний склад отриманих матеріалів досліджувався методом рентгенівського флуоресцентного аналізу з використанням аналізатора Expert 3L, за умови точності визначення

хімічних елементів з атомним номером ≥ 11 не менше 0,01 мас. %.

Частотну залежність електропровідності досліджували методом імпедансної спектроскопії з використанням спектрометра Autolab PGSTAT 12/FRA-2 в діапазоні частот 0,01–100 кГц при кімнатній температурі. Електропровідність вимірювалася для циліндричних зразків, приготованих при силі пресування 20 кН.

II. Результати та обговорення

Рентгенівські дифрактограми обох серій зразків представлені на рис. 1 (а і б).

На дифрактограмі вихідного графіту спостерігається вузький рефлекс (002), тоді як для терморозширеного графіту ширина цих піків зростає. Водночас зміна температури відпалу не впливає на кутове положення рефлексу (002) для окислених матеріалів, яке дорівнює $19,5 \pm 0,2^\circ$ та $18,5 \pm 0,3^\circ$ для зразків серій K1 та K2, відповідно. Ці значення відповідають середнім значенням міжплощинної відстані 0,454 та 0,479 нм, відповідно, тоді як для вихідного графіту міжплощинна відстань в напрямку перпендикулярному до базальної площини (002) становить 0,334 нм [9]. Зсув рефлексів (002) в малокутову область на дифрактограмах зразків після термічної обробки підтверджує факт часткового розкладання інтеркальованих молекул кислоти у графітовому порошку. У той же час ріст температури

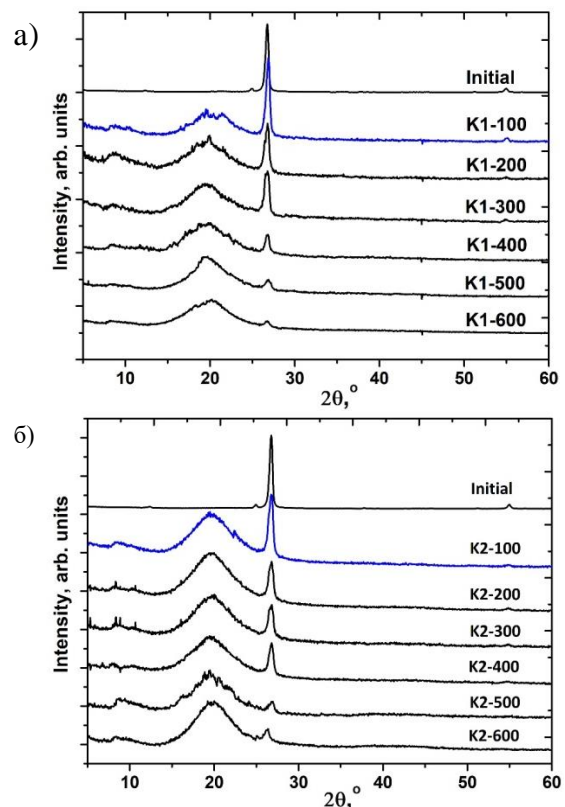


Рис. 1. Дифрактограми зразків термічно-розширеного графіту, синтезованих за участі сірчаної (а) та азотної (б) кислот: вихідні та після відпалу в інтервалі температур 100–600 °C.

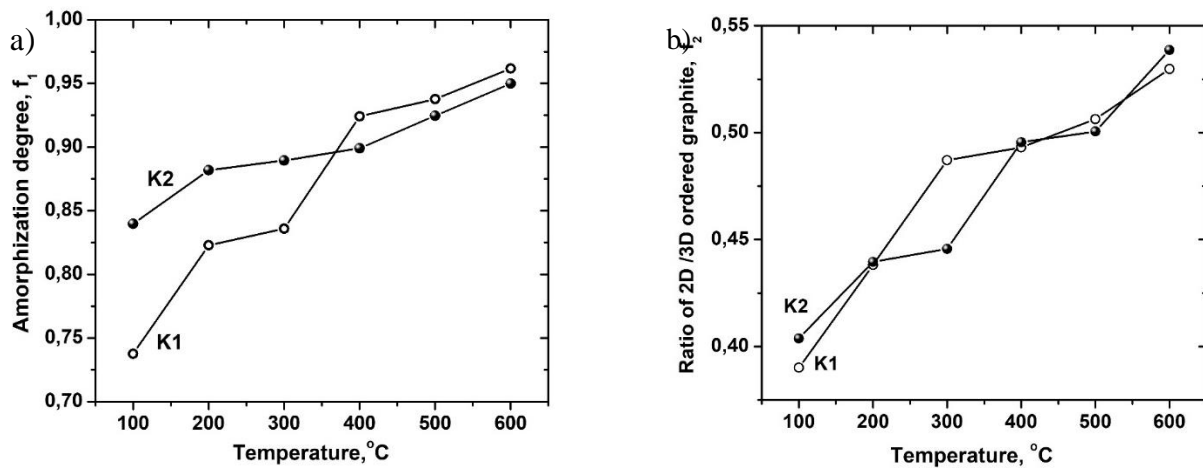


Рис. 2. Ступінь структурного розпорядкування, розрахована за даними рентгенодифрактометричних досліджень (а) та співвідношення між вмістом 2D і 3D, впорядкованого графіту, розраховане за даними раманівської спектроскопії (б) для зразків термічно-розширеного графіту, синтезованих за участі сірчаної (система K1) та азотної (система K2) кислот як функція температури додаткової термообробки.

приводить до спікання кристалітів графіту та росту середніх розмірів частинок, проте цей ефект проявляється лише при температурах, починаючи з 900 - 1000°C [10].

Співвідношення між структурно-розпорядкованою при ексfolіації графітових площин частиною матеріалу та фракцією, що зберігає регулярну структуру (ступінь аморфізації) розраховували за співвідношенням інтегральних інтенсивностей гамма піку з максимумом при 18 - 19°, який відповідає матеріалу в структурно-деформованому стані та рефлексу (002) – A_γ і $A_{(002)}$, відповідно (рис. 2). Операція деконволюції частково перекритих рефлексів у кутовій області $2\theta=15-30^\circ$ здійснювалася з використанням програмного забезпечення Origin 8.5 за умови їх апроксимації функціями Гауса. Ступінь розвпорядкування структури f_1 розраховувалася за наступним співвідношенням: $f_1 = \frac{A_\gamma}{A_\gamma + A_{(002)}}$, де A_γ і $A_{(002)}$ – інтегральна інтенсивність γ -піку та рефлексу (002) відповідно (рис. 2).

Розрахункові значення ступеня структурного розладу для обох систем (K1 та K2) характеризуються тенденцію до росту при збільшенні температури в діапазоні 100 – 600 °C, причому ця зміна в більшій мірі проявляється для зразків системи K1, синтезованих за участі сірчаної кислоти). Для зразків обох систем при температурах відпалу ≥ 400 °C характер зміни структурного розпорядкування є близьким.

Незалежну інформацію про зміни структури синтезованих зразків термічно-розширеного графіту було отримано за методом раманівської спектроскопії (рис. 3). Типовий спектр ТРГ складається з E_{2g} моди першого порядку близько 1580 cm^{-1} , що відповідає площинним коливанням кристалічної ґратки графіту (G смуга), а також із додаткової D-моди, наявність якої пов'язана з скінченністю розмірів кристалітів [11]. Співвідношення між інтегральною інтенсивністю D і G смуг пов'язане з розміром кристалітів графіту в

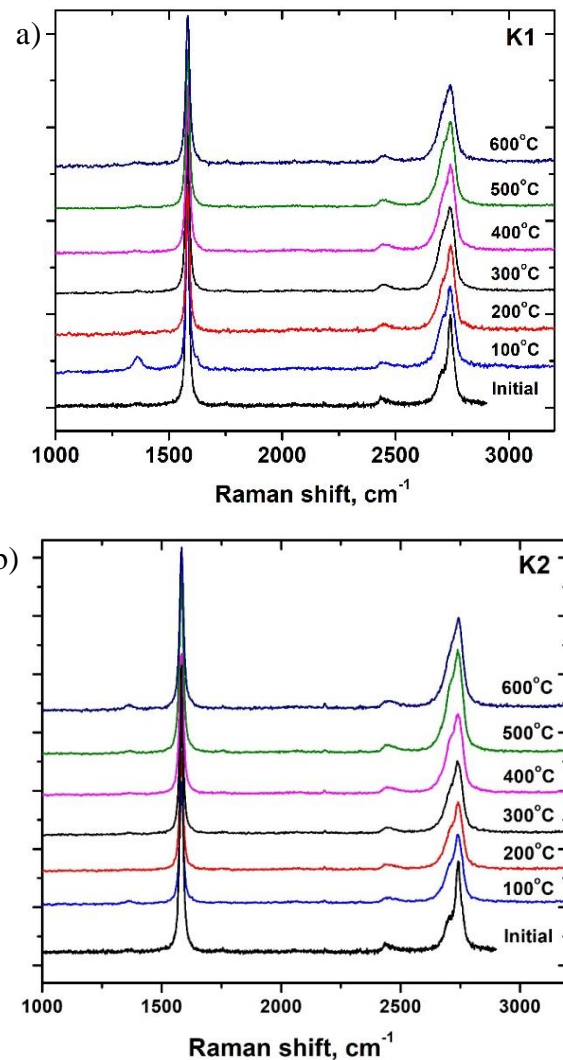


Рис. 3. Раманівські спектри термічно розширеного графіту, синтезованих інтеркаляцією сірчаної (а) та азотної (б) кислот: вихідні та після додаткового відпалу в діапазоні температур 100 - 600 °C.

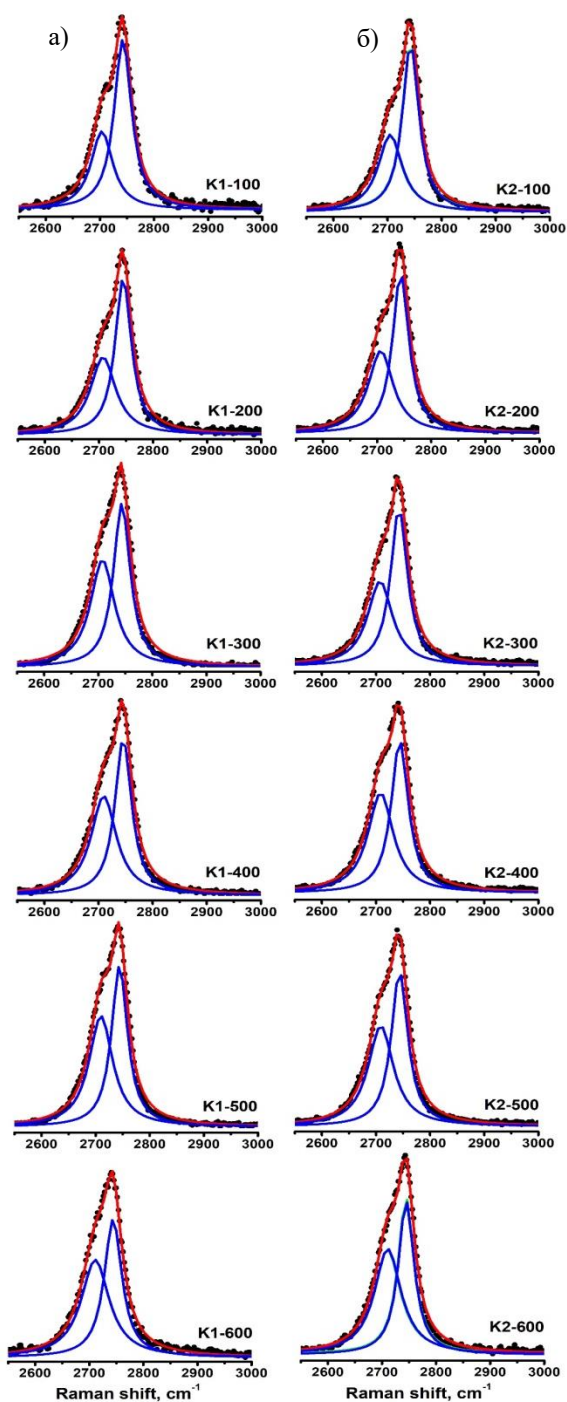


Рис. 4. Результати розкладу 2D-смуги раманівського спектру зразків серій K1 та K2 термічно-розширеного графіту, синтезованого шляхом інтеркаляції сірчаної (а) та азотистої (б) кислот відпалених у в діапазоні температур 100 - 600 °С.

напрямку паралельному до базальної площини ґратки (002). Як результат, ріст середніх розмірів кристалітів в площині спричиняє зникнення D моди. Експериментальні раманівські спектри, отримані для зразків серій K1 і K2, характеризуються відсутністю D піку. Винятком є зразок K1-100, проте цей результат не може вважатися систематичним.

У той же час друга гармоніка D моди (так звана 2D або G' смуга, локалізована приблизно при 2700 см⁻¹) [12], володіє інтенсивністю, близькою до

G-смуг. Ця смуга чутлива до структурного розпорядкування матеріалу в напрямку нормальному до базальної площини (вздовж осі кристолографічної осі c), залежно від кількості шарів в пакетах турбостратно розпорядкованого графіту [13]. 2D-смуга для квазидвовимірного графіту представляє собою одиничний пік приблизно при 2707 см⁻¹, але для багатошарових пакетів 2D-смуга формується декількома компонентами внаслідок розщеплення енергій π-електронів в результаті зміни взаємодії між графітовими площинами в напрямку вздовж осі c [14]. 2D область раманівських спектрів для терморозширеного графіту було розкладено на парціальні компоненти з використанням функцій Лоренца. Оптимальний результати апроксимації були отримані за умови застосування двох компонент, які було позначено як 2D₁ та 2D₂ (рис. 4). Така ситуація відповідає середньому числу графенових шарів в пакеті, рівному 5 - 6 [12].

Співвідношення між відносною інтенсивністю смуги 2D₁ та 2D₂ чутливе до кількості графітових шарів та їх розташування в пакетах. Ріст ступеня впорядкування відповідає зсуву смуги 2D₂ в бік зростання хвильового числа, що вказує на поступовий перехід до квазидвовимірного впорядкування графітових пакетів, що формують матеріал з турбостратним типом структурного впорядкування.

Збільшення відношення інтегральних інтенсивностей $A(2D_2)/A(2D_1)$ для ТРГ серії K1, має двостадійний характер, тоді як для зразків серії K2 спостерігається тільки одна стадія (рис. 5, а, б). Зменшення швидкості зміни співвідношення $A(2D_2)/A(2D_1)$ для зразків K1 після термічної обробки при ≥ 300 °С викликане завершенням декомпозиції бісульфату графіту. Збільшення інтенсивності моди 2D₂ та її зсув в область вищих значень хвильового числа за умови стабільного положення моди 2D₁ відображає еволюцію перебігу процесу ексfolіації графітових площин (рис. 5, с-d та рис. 5, е-f). Подібний результат при аналізі 2D смуги раманівських спектрів зразків графіту з різним ступенем кристалічності було отримано авторами роботи [14]. Співвідношення вмістів графіту з 2D та 3D типами впорядкування можна оцінити з інтегральних інтенсивностей 2D₂ та 2D₁ компонент згідно з співвідношенням: $f_2 = \frac{A(2D_2)}{A(2D_2)+A(2D_1)}$. Еволюція параметра f_2 з ростом температури термічної обробки є близькою для зразків серій K1 та K2 (рис. 5, б).

Спостережувана кореляція між результатами XRD рентгеноструктурних та раманівських досліджень при температурах відпалу вище 400 °С вказує на те, що зразки термічно розширеного графіту, незалежно від типу кислоти яку використовували на стадії приготування оксиду графіту, потребують додаткової тривалої термообробки при температурах вище 400°C. В роботі [14] було запропоновано емпіричне рівняння, що відображає зв'язок між співвідношенням вмістів 2D та 3D впорядкованого графіту f_2 та середніми розмірами кристалітів графіту

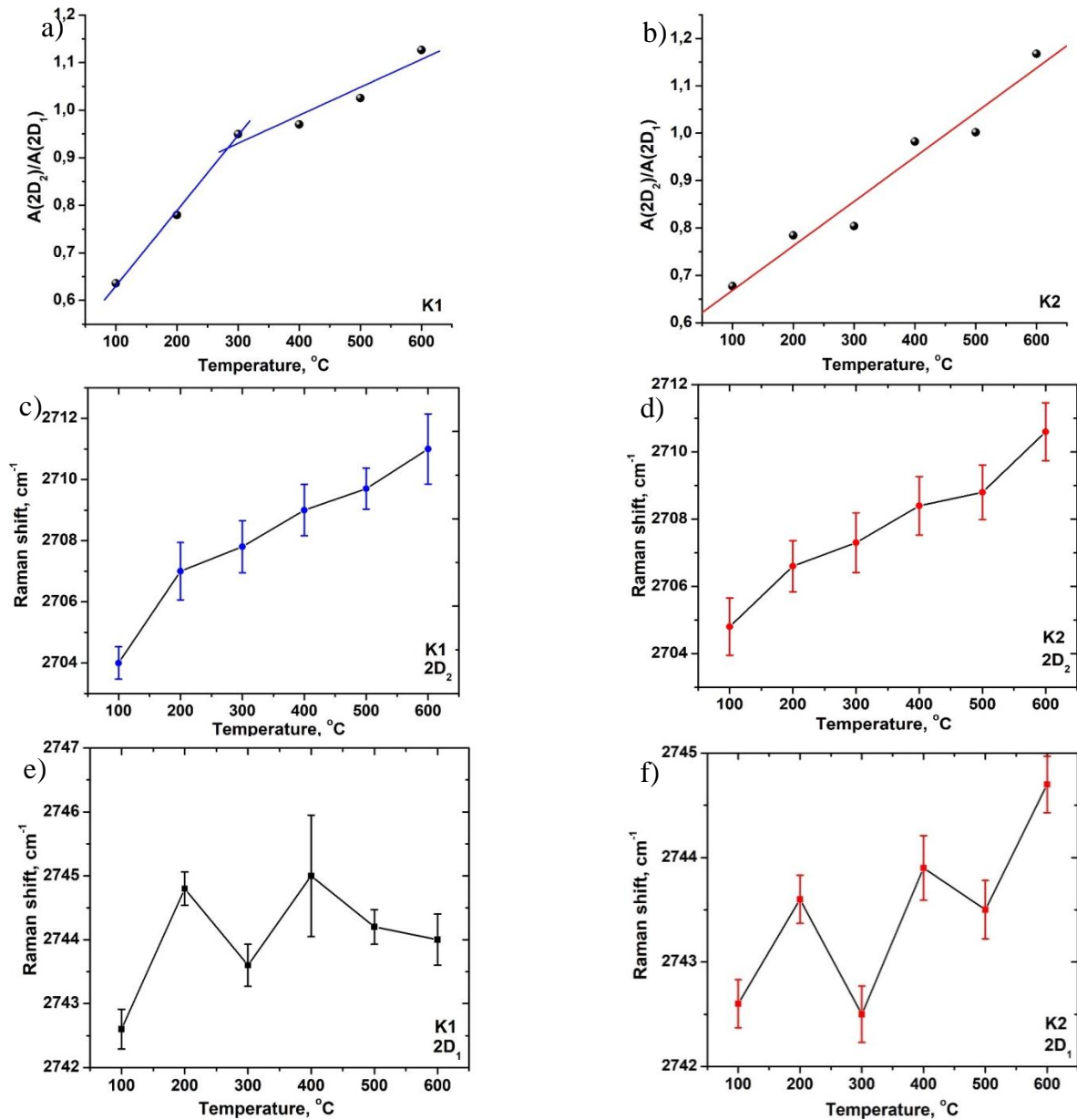


Рис. 5. Температурні залежності $A(2D_2)/A(2D_1)$ (а, б) та локалізації $2D_2$ (с,д) і $2D_1$ (е, ф) для зразків K1 та K2 терморозширеного графіту.

в напрямку, нормальному до базальної площини: $L_c(nm) = 10 + \frac{10}{0.05+f_2}$.

Розрахункові значення L_c для зразків серій K1 та K2 представлені на рис. 6. Для обох серій спостерігався дуже близький характер спадання середньої товщини кристалітів графіту в діапазоні від 32 - 33 до 27 нм при зростанні температури в межах 100 - 600°C

Виявлено, що питома електропровідність отриманих зразків практично не залежить від частоти (рис.7, а, б), проте змінюється в залежності від умов термічної обробки (рис.7, с). Можна стверджувати, що морфологія отриманих матеріалів та наявність омичних контактів між частинками графіту має ключовий вплив на електродпровідні характеристики отриманих матеріалів. Провідність зразків системи K2 в режимі постійного струму характеризується

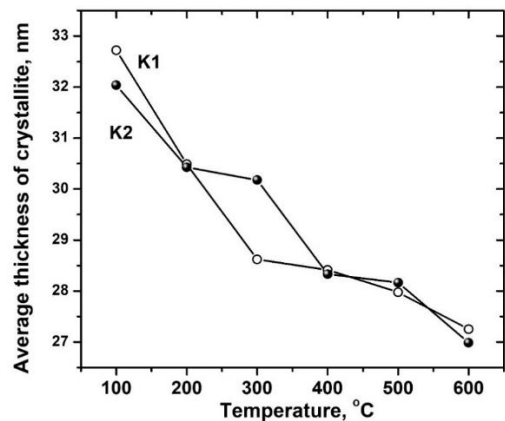


Рис. 6. Зміна середніх розмірів кристалітів графіту для зразків K1 та K2 термічно розширеного графіту як функція температури термообробки.

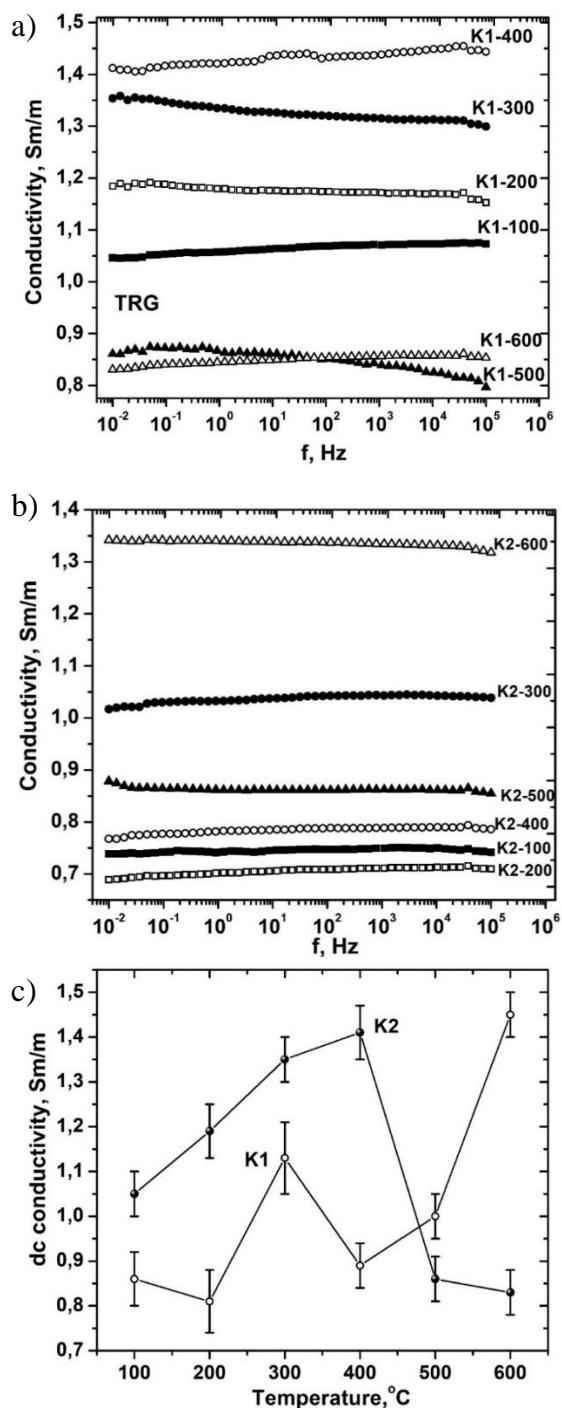


Рис. 7. Частотні залежності електропровідності зразків K1 і K2 терморозширеного графіту після їх додаткового відпалу в діапазоні температур 100 - 600 $^{\circ}\text{C}$ (a, b), а також електропровідності цих зразків в режимі постійного струму в залежності від температури відпалу (c).

наявністю максимуму після термічної обробки при 400 $^{\circ}\text{C}$. У той же час провідність в режимі постійного струму для зразків системи K1 володіє тенденцію до монотонного росту при збільшенні температури відпалу.

Порівняльний аналіз структурних та електричних властивостей зразків термічно розширеного графіту, синтезованих із використанням сірчаної та азотної кислоти виявив, що додатковий відпал (тривалість

1 год) зразків ТРГ в інтервалі температур 100 - 600 $^{\circ}\text{C}$ дозволяє завершити відшарування графітових площин і вплинути на структурну впорядкованість матеріалу. Визначено, що ступінь аморфізації зразків ТРГ, синтезованих із додаванням сірчаної кислоти, нижча порівняно з матеріалом отриманим із застосуванням азотної кислоти, проте після відпалу при температурах $\geq 400^{\circ}\text{C}$ цей параметр становить близько 95% незалежно від використаного типу кислоти. Аналіз 2D-смуги в раманівських спектрах зразків ТРГ дозволяє спостерігати збільшення співвідношення між об'ємами 2D- і 3D-впорядкованого графіту. Середній розмір кристалітів графіту, перпендикулярно до базової площини (002) зменшується з 32 - 33 нм до приблизно 27 нм при температурі відпалу, що збільшується в діапазоні 100 - 600 $^{\circ}\text{C}$. Провідність в режимі постійного струму для зразків ТРГ, синтезованих із додаванням сірчаної кислоти, монотонно збільшується при збільшенні температури відпалу.

Таким чином, отримані результати показують, що колектор струму для суперконденсаторів на основі ТРГ, синтезованих із додаванням сірчаної кислоти, має переваги в питомій електропровідності за умови додаткової термічної обробки при температурі 600 $^{\circ}\text{C}$.

Висновки

Здійснено синтез оксидів графіту методом хімічного окислення із застосуванням сірчаної та азотної кислот з наступним отриманням зразків терморозширеного графіту (ТРГ) шляхом термічної обробки графітових інтеркаляційних сполук при температурі 600 $^{\circ}\text{C}$. Дослідження структурних властивостей отриманих зразків показало, що додатковий відпал (тривалість 1 год) в інтервалі температур 100 - 600 $^{\circ}\text{C}$ дозволяє завершити відшарування графітових площин і вплинути на структурну впорядкованість ТРГ. Визначено, що ступінь аморфізації зразків ТРГ, синтезованих із застосуванням сірчаної кислоти, нижча порівняно з матеріалом, отриманим з застосуванням азотної кислоти, проте після відпалу при температурах $\geq 400^{\circ}\text{C}$ вона складає близько 95 % незалежно від типу застосованої при синтезі кислоти. Аналіз 2D-смуги в раманівських спектрах зразків ТРГ дозволив простежити збільшення відносного вмісту 2D-впорядкованого графіту. Середній розмір кристалітів графіту, перпендикулярно до базової площини (002) при відпалі ТРГ в діапазоні 100 - 600 $^{\circ}\text{C}$ зменшується з 32 - 33 до 27 нм. Провідність зразків ТРГ в режимі постійного струму, які були отримані із застосуванням сірчаної кислоти, монотонно зростає при збільшенні температури відпалу досягаючи значення 1,5 См/м.

Подяка

Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України (проект 2020.02/0043).

Коцюбинський В.О. – професор, д.ф.-м.н.;
Бойчук В.М. – професор, д.ф.-м.н.;
Рачій Б.І. – професор, д.ф.-м.н.;

Годлевська М.А. – аспірант
Будзюляк С.І. – с.н.сп.

- [1] H. Atsumi, K. Tauchi, Journal of alloys and compounds 356, 705 (2003) ([https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00290-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00290-1)).
- [2] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, Carbon 38(2), 183 (2000) ([https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00141-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00141-4)).
- [3] Y. Wen, K. He, Y. Zhu, F. Han, Y. Xu, I. Matsuda, C. Wang, Nature communications 5(1), 1 (2014) ([https://doi.org/10.1038/ncomms5033\(2014\)](https://doi.org/10.1038/ncomms5033(2014))).
- [4] R.R. Moore, C.E. Banks, R.G. Compton, Analytical chemistry 76(10), 2677 (2004) (<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac040017q>).
- [5] S. Drewniak, R. Muzyka, A. Stolarczyk, T. Pustelny, M. Kotyczka-Morańska, M. Setkiewicz, Sensors 16(1), 103 (2016) (<https://doi.org/10.3390/s16010103>).
- [6] L.O. Shyyko, V.O. Kotsyubynsky, I.M. Budzulyak, P. Sagan, Nanoscale research letters 11(1), 1 (2016) (<https://doi.org/10.1186/s11671-016-1451-4>).
- [7] F. Barzegar, A. Bello, D. Momodu, M.J. Madito, J. Dangbegnon, N. Manyala, Journal of Power Sources 309, 245 (2016) (<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.097>).
- [8] A.V. Yakovlev, A.I. Finaenov, S.L. Zabud'kov, E.V. Yakovleva, Russian journal of applied chemistry 79(11), 1741 (2006) (<https://doi.org/10.1134/S1070427206110012>).
- [9] A.I. Kachmar, V.M. Boichuk, I.M. Budzulyak, V.O. Kotsyubynsky, B.I. Rachiy, R.P. Lisovskiy, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 27(9), 669 (2019) (<https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1618840>).
- [10] S.C. Wong, E.M. Sutherland, F.M. Uhl, Materials and manufacturing processes 21(2), 159 (2006) (<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/AMP-200068659>).
- [11] S. Reich, C. Thomsen, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 362(1824), 2271 (2004) (<https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1454>).
- [12] A. Kaniyoor, S. Ramaprabhu, Aip Advances 2(3), 032183 (2012) (<https://doi.org/10.1063/1.4756995>).
- [13] X. Zhang, Q. Yan, W. Leng, J. Li, J. Zhang, Z. Cai, E. B. Hassan, Materials 10(8), 975 (2017) (<https://doi.org/10.3390/ma10080975>).
- [14] L.G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, M.A. Pimenta, Carbon 46(2), 272 (2008) (<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.11.015>).

V.O Kotsyubynsky¹, V.M. Boychuk¹, B.I. Rachiy¹, M.A. Hodlevska¹, S.I. Budzulyak²

Structural and Electrophysical Properties of Thermally Expanded Graphite Prepared by Chemical Methods: Comparative Analysis

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, kotsyubynsky@gmail.com

²V.Ye. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, buser@ukr.net

The aim of this paper is the comparison of structural, morphological and electrical properties of thermally extended graphite synthesized by chemical oxidation of graphite with sulfur of nitric acids at all other same conditions. Thermal treatments of graphite intercalation compounds were performed at a temperature of 600 °C on the air for 10 min but additional annealing in temperature range of 100 - 600 °C for 1 hour was done. The obtained materials were characterized by XRD, Raman spectroscopy and impedance spectroscopy. The evolution of structural ordering of thermally extended graphite samples at increasing of annealing temperature was traced. It was determined that the additional annealing allows to control the electrical conductivity and structural disordering degree of extended graphite samples that is useful for preparation of efficient current collectors for electrochemical capacitors.

Keywords: thermally extended graphite, XRD, Raman spectroscopy, electrical conductivity.