

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ИЗ ЛИГНИНА

© А. М. Сербиновский¹, М. Ю. Сербиновский¹, О. В. Попова^{2,*}

¹ Южный федеральный университет,
344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, д. 105/42

² Донской государственный технический университет,
344003, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, д. 1

* E-mail: olvp2808@rambler.ru

Поступила в Редакцию 18 августа 2022 г.

После доработки 30 января 2023 г.

Принята к публикации 3 февраля 2023 г.

Представлены результаты получения мембранных электродов на основе терморасширенного графита путем термолитиза паст на основе бисульфата графита, различных связующих и растворителей. Изучена микроструктура и элементный состав электродов и доказана их химическая чистота. Методом термогравиметрического анализа определена высокая термостойкость электродов. Показана эффективность применения мембранных электродов в процессах электросинтеза органических соединений.

Ключевые слова: композиционный электрод; графит из лигнина; бисульфат графита; терморасширенный графит; термогравиметрический анализ; микроструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044461822090146; EDN: PTDGTV

Графит является идеальным электродным материалом и доминирует в ряду анодных материалов для ионно-литиевых батарей [1]. Соединения внедрения графита позволяют получать низкоплотные терморасширенные графиты с большой удельной поверхностью, применение которых актуально в качестве электродных материалов [2, 3] и, в частности, в конденсаторах с двойным электрическим слоем [4, 5]. Лигнин — природный полимер и промышленный отход, относится к перспективным электродно-активным материалам, так как отличается низкой стоимостью, высокой плотностью энергии, удельной мощностью и длительным сроком службы [6]. Графит, полученный из гидролизного лигнина, характеризуется мелкодисперсностью [7], что является важным фактором в технологии получения электродных материалов. Ранее нами были разработаны и исследованы

серные электроды с графитом и терморасширенным графитом из лигнина для литиевых источников тока, которые продемонстрировали сравнительно лучшие характеристики по отношению к электродам с другими марками графитов [8].

Цель работы — исследование структуры, элементного состава и термостойкости композиционных электродов, полученных из бисульфата графита, сырьем для синтеза которого служит гидролизный лигнин.

Экспериментальная часть

Основными материалами для исследования являлись графит, полученный из гидролизного лигнина, бисульфат графита (соединение внедрения графита из гидролизного лигнина) и терморасши-

ренный графит. Графит получали графитированием углеродного материала, полученного термолизом гидролизного лигнина листовых пород древесины (ООО «Кировский биохимический завод») в графитовом контейнере при температуре 600°C без доступа воздуха [7]. Графитирование проводили при температуре 2800°C в течение 1 ч. Полученный графит диспергировали в 10 М растворе H_2SO_4 (х.ч., АО «ЛенРеактив») и в процессе электрохимического синтеза на потенциостате Р-301 (ООО «Элинс») при потенциале ~1.5 В относительно хлорсеребряного электрода получали бисульфат графита согласно методике, разработанной авторами [9]. В качестве электродов применяли нержавеющую сталь 12Х18Н10Т (АО «Металлургический завод «Электросталь»). Объемное соотношение графит: H_2SO_4 составляло 1:2. Далее бисульфат графита нагревали в течение 5–10 с при температуре 750–900°C (вспенивали) и получали терморасширенный графит.

Для определения насыпной плотности терморасширенного графита порошок через стеклянную воронку равномерно засыпали в цилиндр емкостью 100 мл, определяли массу порошка и далее рассчитывали его плотность. Насыпная плотность терморасширенного графита — 2–2.5 г·дм⁻³. Рассчитанная удельная поверхность терморасширенного графита из лигнина в среднем составляет 180 м²·г⁻¹ при размере частиц 10–50 мкм и насыпной плотности 2 г·дм⁻³.

Пасты для формования заготовок электродов готовили путем смешения связующего и растворителя (15–20%-ный раствор) и последующего добавления в раствор бисульфата графита. В качестве связующих компонентов применяли Накарбоксиметилцеллюлозу (Na-КМЦ) (ООО «Завод Карбоцел»), поливинилацетат (ПВА), пентафталевый лак ПФ-283 (ОАО «Лакокраска»), каучуковый клей НК (ООО «МГТ-ГРУПП»). Растворителями являлись дистиллированная вода или 50%-ный водный раствор этанола (экстра, ООО «Аннинский спиртозавод»), ацетон (ч., «Саратоворгсинтез»), нефрас С2 80/120 (АО «Рязанская нефтеперерабатывающая компания»). Составы паст на основе бисульфата графита варьировали в зависимости от назначения мембран: бисульфат графита — 85–98%, связующее — 2–15% по сухому веществу.

Заготовки мембраны толщиной от 0.5 до 10 мм получали путем односторонней или двухсторонней намазки или накатки пасты на основе бисульфата графита на подложки, в качестве которых применяли:

— металлические тканые и просечно-растяжные стальные сетки толщиной 0.1–1.5 мм с коэффици-

ентом открытия 0.38–0.92 (сталь 08пс, 08Х18Н10Т, 12Х18Н10Т, 12Х18Н10) (ООО «КольчугМетПром»);

— металлические перфорированные ленты и катоды из никеля НП2 (ООО «КольчугМетПром») и железа (армко, ОАО «Оскольский электрометаллургический комбинат»).

Для армирования слоев бисульфата графита использовали углеродное волокно (ООО «М-Карбо»), стекловолокно (ООО «Армпласт»). При этом достигалась равномерная толщина и плотность слоя пасты на сетке или другой подложке. Далее заготовку сушили и термически обрабатывали при 750–900°C между ограничивающими поверхностями, расстояние между которыми соответствовало заданной толщине мембраны.

Кроме того, получали объемные пористые электроды, для чего использовали специально изготовленные тонкостенные корпуса из нержавеющей стали 08Х18Н10Т, 12Х18Н10Т, 12Х18Н10 (АО «Металлургический завод «Электросталь»), в которые засыпали необходимое количество бисульфата графита и далее вспенивали при температуре 750–900°C. В зависимости от толщины такого электрода в него дополнительно помещали токопроводящие сетки из нержавеющей стали 08Х18Н10Т, никеля НП2 (ООО «КольчугМетПром»), углеродного волокна (ООО «М-Карбо»).

Термогравиметрические исследования проводили на термогравиметре (дериватографе) Diamond TG/DTA Perkin Elmer Q1500D. Образцы нагревали со скоростью 10 град·мин⁻¹ до 1000°C в воздушной атмосфере в платиновых тиглях. Ошибка определения температуры не более 2%.

Микроструктуру и элементный состав образцов исследовали с помощью сканирующего электронно-зондового микроскопа Quanta 200 с приставкой энергодисперсионного микроанализа EDAX (FEI).

Возможность применения тонких мембранных электродов исследовали на примере электрохимического восстановления 5(6)-нитробензимидазолов. Синтезы проводили в стеклянной ячейке с разделенным керамической диафрагмой катодным и анодным пространством в 10%-ном растворе H_2SO_4 (х.ч., АО «ЛенРеактив»), содержащем растворенный 5(6)-нитробензимидазол (0.01 моль·л⁻¹), при потенциале 0.9 В относительно хлорсеребряного электрода, катодом служили мембранные электроды с активным слоем из терморасширенного графита, анодом — платина. 5(6)-Нитробензимидазол получали по методике, описанной в публикации [10], реактивы — бензимидазол (ч.), HNO_3 (х.ч.), KOH (х.ч.), хлористый метилен (х.ч.), H_2SO_4 (х.ч.), $NaCl$ (х.ч.)

(все — АО «ЛенРеактив»). Для сравнительных исследований использовали катоды из никеля НП2 (ООО «КольчугМетПром»), кадмия КД1, свинца С2 (ООО «Урал-олово»). Также изучали применение объемных электродов для электрохимического восстановления 5(6)-нитробензимидазолов, при этом фильтрация происходила за счет собственного веса раствора, расположенного над катодом (возможна принудительная фильтрация под давлением).

Обсуждение результатов

По результатам термогравиметрического анализа порошка бисульфата графита существенных изменений исследуемого материала до достижения температуры 250°C не происходит. Далее, видимо, начинается деинтеркаляция сульфат-ионов, которая интенсифицируется при температуре более 350°C и продолжается до 450–470°C. При температуре выше 650–700°C происходит окисление вспененного графита. Окислительный процесс приводит к значительной потере массы образца и экзотермическому эффекту.

При нагревании влажной пасты бисульфата графита со связующим Na-КМЦ наблюдаются эндотермические пики при температурах 40–10 и 220–250°C. Первый пик соответствует испарению из образца несвязанной влаги, второй — удалению адсорбированной влаги. Далее следуют процессы разложения, окисления и частичной карбонизации связующего, а также деинтеркаляции сульфат-ионов, которые завершаются при температуре 450–460°C. Окисление сажевых частиц (карбонизированных остатков связующего) происходит при 600–610°C, выше температуры 650–670°C начинается окисление графита и продолжается до 780–800°C. Процесс вспенивания бисульфата графита на представленных зависимостях не проявляется ввиду относительно малой его интенсивности по сравнению с процессами разложения и окисления связующего, а также деинтеркаляции сульфат-ионов.

Результаты, полученные при термогравиметрическом анализе сухой заготовки (порошка) бисульфата

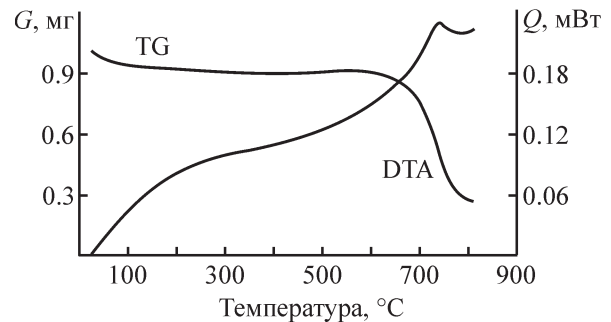


Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа мембраны на основе терморасширенного графита со связующим — каучуковым клеем НК.

графита со связующим Na-КМЦ, аналогичны результатам, полученным для пасты бисульфата графита со связующим Na-КМЦ, за исключением отсутствия эффектов, связанных с испарением влаги в интервале температур 40–110°C.

При нагревании образца мембраны на основе терморасширенного графита и каучукового клея НК термические эффекты и эффекты потери массы не проявляются вплоть до температуры 670–680°C (рис. 1). Далее происходит окисление графита, которое выражается в потере массы и экзотермическом эффекте в интервале температур 680–780°C. Таким образом, можно утверждать, что термостойкость исследованных мембран не ниже 630–650°C.

Элементный анализ микрзон композиционных заготовок свидетельствует о наличии серы в образцах (см. таблицу). После термообработки (вспенивания) в процессе получения мембран сера остается, т. е. температура в пределах 750–770°C является недостаточной для полного очищения терморасширенного графита от серы и соединений металлов.

При температуре обработки мембран в пределах 850–900°C сера в образцах не обнаруживается, но обнаруживаются следы натрия, кальция и меди. Наличие следовых количеств этих элементов объясняется наличием их в составе поверхностно-активных веществ и стабилизаторов, которые входили в состав связующего паст на основе бисульфата гра-

Элементный анализ композиционных заготовок на основе бисульфата графита

Состав пасты	Содержание элемента, мас%				
	C	O	Na	S	Cl
Бисульфат графита со связующим Na-КМЦ	80.58	14.75	1.23	2.62	0.83
Бисульфат графита со связующим ПФ-283	92.50	5.89	—	1.61	—
Бисульфат графита со связующим — каучуковым клеем	86.37	12.78	—	0.86	—

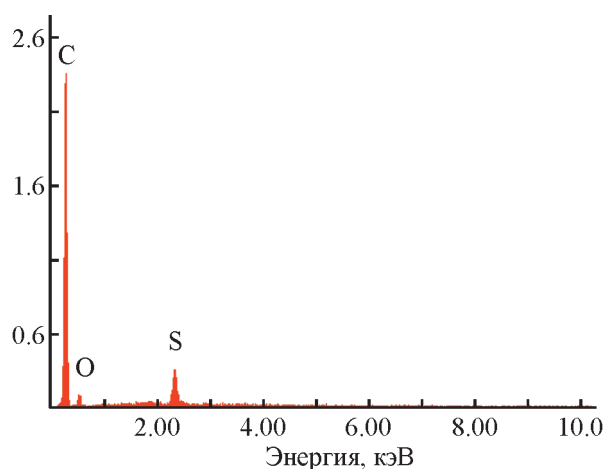
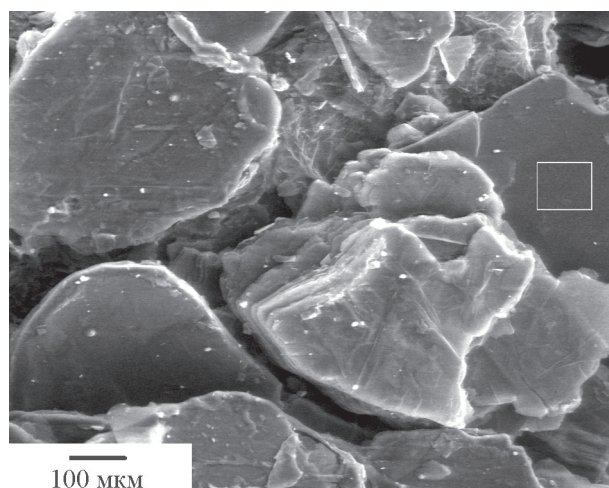


Рис. 2. Микрофотография и результаты элементного анализа пасты бисульфата графита со связующим ПФ-283.

фита. Таким образом, для получения мембранных электродов необходимо выбирать компоненты, не содержащие металлов и серы.

Композит на основе бисульфата графита со связующим ПФ-283 (рис. 2) характеризуется высокой чистотой, в его составе присутствуют только три элемента — углерод, кислород и сера. Аналогичную химическую чистоту имеют композиты с каучуковым клеем в качестве связующего (см. таблицу). Зона боковой поверхности частиц с выходом плоскостей графита характеризуется примерно в 3 раза большим содержанием кислорода и серы (17.65 и 3.80 мас% соответственно) по отношению к содержанию этих элементов при анализе частицы «на просвет», что подтверждает локализацию сульфат-ионов в межплоскостных пространствах графита. Связующие Na-КМЦ и ПФ-283 образуют пленки на поверхности частиц бисульфата графита (рис. 2). Связующие на основе каучукового клея и поливинилацетата между графитовыми частицами образуют визуально различимые «мостики», чем, видимо, объясняется более высокая пластичность композиционных заготовок с этими связующими.

При испытании мембраны на основе терморасширенного графита со связующим ПФ-283 в качестве электрода в процессах электрохимического восстановления 5(6)-нитробензимидазолов до аминов в сравнении с другими электродами установлено, что на разработанном мембранном катоде достигается наибольший выход по току — 20–26%, на катодах из губчатого Pb — 8–12%, на катодах из гладкого свинца, Ni и Cd — не более 7%. Благодаря большой удельной поверхности терморасширенного графита потенциал выделения водорода на таком электроде не достигается, и водород в качестве побочного

продукта не образуется, не происходит ухудшение свойств самого электрода, что свидетельствует о его стойкости и химической нейтральности. Отметим, что применение объемных электродов позволяет повысить производительность процесса, но существенно усложняет оборудование для обеспечения электрохимического процесса.

Выводы

Наиболее подходящими связующими для изготовления мембранных электродов на основе терморасширенного графита являются каучуковый клей НК и поливинилацетат, которые обеспечивают высокую чистоту композиционных материалов и наилучшее взаимодействие компонентов. Результаты термогравиметрического анализа образцов электродов на основе терморасширенного графита из лигнина свидетельствуют об их высокой термической стойкости — не менее 630–650°C. Разработанные электроды отличаются высокой эффективностью при электрохимическом синтезе органических соединений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Сербиновский Алексей Михайлович, к.т.н., н.с., Южный федеральный университет
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0135-974X>

Сербиновский Михаил Юрьевич, д.т.н., проф., Южный федеральный университет
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5405-4632>

Попова Ольга Васильевна, д.т.н., проф., Донской государственной технической университет
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8130-6196>

Список литературы

- [1] Zhang H., Yang Y., Ren D., Wang L., He X. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances // *Energy Stor. Mater.* 2021. V. 36. P. 147–170. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.027>
- [2] Lee Y., Jeghan S. M. N., Lee G. Boost charging lithium-ion battery using expanded graphite anode with enhanced performance // *Mater. Lett.* 2021. V. 299. 30077. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130077>
- [3] Грязнова М. И., Лугвищук Д. С., Грязнов К. О., Митберг Э. Б., Караева А. Р., Мордкович В. З. Электропроводящая паста на основе терморасширенного графита для трафаретной печати электродов медицинского назначения // *Рос. нанотехнологии.* 2022. Т. 17. № 4. С. 478–485. <https://doi.org/10.56304/S1992722322040112>
- [4] Tyagi A., Mishra K., Sharma S. K., Shukla V. K. Investigations on partially exfoliated graphite as electrode material for electric double layer capacitors (EDLCs) // *Mater. Today: Proc.* 2022. V. 60 (2). P. 1015–1020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.414>
- [5] Шибяев А. А., Юсин С. И., Максимовский Е. А., Ухина А. В., Баннов А. Г. Химическая обработка графитовых нанопластин и их применение в суперконденсаторах // *ЖПХ.* 2016. Т. 89. № 5. С. 605–611 [Shibaev A. A., Yusin S. I., Maksimovskii E. A., Ukhina A. V., Bannov A. G. Chemical treatment of graphite nanoplatelets and their use in supercapacitors // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 5. P. 739–745. <https://doi.org/10.1134/s1070427216050098>].
- [6] Gnedenkov S. V., Opra D. P., Zemnukhova L. A., Sinebryukhov S. L., Kedrinskii I. A., Patrusheva O. V., Sergienko V. I. Electrochemical performance of Klason lignin as a low-cost cathode-active material for primary lithium battery // *J. Energy Chem.* 2015. V. 24. N 3. P. 346–352. [https://doi.org/10.1016/s2095-4956\(15\)60321-7](https://doi.org/10.1016/s2095-4956(15)60321-7).
- [7] Popova O. V., Serbinovskiy M. Yu., Abramova A. G. Development of technology for production and application of graphite from hydrolytic lignin // *Eur. J. Wood Prod.* 2015. V. 73. N 3. P. 369–375. <https://doi.org/10.1007/s00107-015-0881-5>.
- [8] Попова О. В., Попова С. С., Ольшанская Л. Н. Перспективы использования искусственного графита из лигнина в электродах химических источников тока // *ЖПХ.* 2008. Т. 81. № 5. С. 751–756 [Popova O. V., Popova S. S., Ol'shanskaya L. N. Prospects for using artificial graphite produced from lignin in electrodes of chemical power cells // *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. V. 81. N 5. P. 786–791. <https://doi.org/10.1134/S107042720805011X>].
- [9] Апостолов С. П., Краснов В. В., Финаенов А. В. Электрохимический синтез гидросульфата графита в потенциостатическом режиме // *ЖПХ.* 1997. Т. 70. № 4. С. 602–607 [Apostolov S. P., Krasnov V. V., Finaenov A. I. Electrochemical synthesis of graphite hydrosulfate in potentiostatic mode // *Russ. J. Appl. Chem.* 1997. V. 70. N 4. P. 577–582].
- [10] Эфрос Л. С. Исследования в области производных имидазола // *ЖОХ.* 1952. Т. 22. № 6. С. 1008–1015.