

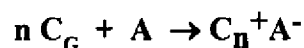
## Sposób interkalacji kwasu siarkowego w grafit

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania interkalacyjnych związków grafitu z kwasem siarkowym.

Proces interkalacji polega na wprowadzeniu do sieci krystalicznej grafitu interkalatu, który zdolny jest do utworzenia wiązania chemicznego z atomami węgla w graficie. Wiązania te są dwójakiego rodzaju, pierwsze z nich są to wiązania homopolarne, natomiast wiązania drugiego typu posiadają charakter jonowy. Występowanie wiązań pomiędzy cząsteczkami interkalatu a atomami węgla zapewnia sprawny transfer elektronowy. Interkalatem mogą być cząsteczki, atomy, jony lub związki.

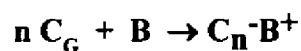
Jednym z częściej stosowanych interkalatów jest kwas siarkowy (VI), a powstający w wyniku interkalacji związek nosi nazwę interkalacyjnego związku grafitu z kwasem siarkowym, zapisywany symbolem  $H_2SO_4$ -IZG. Jest to przykład akceptorowego IZG ponieważ elektrony tworzące wiązanie pomiędzy interkalatem a matrycą grafitową przekazywane są od atomów węgla warstw grafenowych do interkalatu. Grafit ulega wówczas utlenieniu.

Proces interkalacji kwasu siarkowego w grafit można schematycznie zapisać w postaci:



gdzie: A oznacza interkalat (kwas siarkowy lub inny kwas Lewisa), n – współczynnik stechiometryczny.

Drugą grupę interkalacyjnych związków grafitu tworzą związki typu donorowego, w których transfer elektronów związany z utworzeniem wiązania pomiędzy interkalatem, a matrycą grafitową odbywa się od interkalatu do atomów węgla warstw grafenowych, redukując je w ten sposób. Proces prowadzący do otrzymania donorowego IZG można zapisać równaniem:



gdzie: B oznacza interkalat (przede wszystkim metale alkaliczne), n – współczynnik stechiometryczny.

Charakterystyczną wielkością interkalacyjnych związków grafitu jest stadium interkalacji, która określa stopień, efektywność procesu interkalacji oraz rozłożenie interkalatu w obrębie łuski grafitu.

Stadium interkalacji definiuje się jako liczbę warstw grafenowych przedzielających sąsiadujące warstwy interkalatu. Im niższe jest stadium interkalacji, tym pełniejsze wypełnienie interkalatem przestrzeni międzygrafenowych. IZG charakteryzujący się stadium interkalacji  $n = 1$ , posiada warstwy interkalatu przedzielone jedną warstwą grafenową.

Wprowadzenie interkalatu między warstwy grafenowe w graficie powoduje wzrost odległości między nimi (sąsiadujące warstwy grafenowe w graficie oddalone są od siebie o 0,335 nm). W procesie powstawania IZG biorą udział tylko wiązania  $\pi$ , wiązanie C-C w obrębie jednej płaszczyzny grafenowej pozostaje nienaruszone, utrzymując swoją niezmienną długość wynoszącą 0,142 nm. Interkalacja zmienia strukturę krystaliczną materiału grafitowego, prowadząc do zmian magnetycznych i elektronowych.

Najczęściej, proces interkalacji kwasu siarkowego w grafit prowadzony jest w oparciu o metody chemiczne oraz elektrochemiczne. W ramach metod chemicznych, wykorzystywane są przede wszystkim procesy prowadzone w fazie ciekłej, gdzie interkalat rozpuszczony jest w nieorganicznych, znacznie rzadziej organicznych rozpuszczalnikach.

Przykładem chemicznej interkalacji  $H_2SO_4$  w grafit jest proces prowadzony w mieszaninie stężonych kwasów  $H_2SO_4/HNO_3$  o stosunku objętościowym 3:1 na korzyść kwasu siarkowego (VI). W mieszaninie reakcyjnej, kwas azotowy (V) pełni funkcję utleniacza dla matrycy grafitowej, natomiast kwas siarkowy (VI) w formie jonowej stanowi interkalat. Niskie stadium interkalacji (wyższe stężenie interkalatu) wymusza prowadzenie procesu w podwyższonej temperaturze (do  $100^\circ C$ ), co z kolei wiąże się z koniecznością zastosowania odpowiedniego reaktora chemicznego włączonego w zestaw destylacyjny. Oprócz temperatury, na efektywność interkalacji wpływ ma czas procesu oraz ściśle przestrzeganie warunków procesu. Zmiana proporcji obu kwasów odbija się niekorzystnie zarówno na prędkości interkalacji, jak i na właściwościach otrzymywanego związku. Rozwiązanie takie zostało opisane między innymi w pracy: P. Krawczyk, J.M. Skowroński, Modification of expanded graphite resulting in enhancement of electrochemical activity in the process of phenol oxidation, *Journal of Applied Electrochemistry* **40**, 2010, 91-98.

Metody elektrochemiczne z kolei pozwalają na bardzo dokładną kontrolę właściwości syntezowanego związku interkalacyjnego grafitu. Dzięki możliwości precyzyjnego kontrolowania podstawowych parametrów syntezy elektrochemicznej, takich jak potencjał elektrochemiczny, zakres potencjałowy w obrębie, którego prowadzi się potencjodynamiczne utlenianie grafitu, ilość dostarczonego ładunku elektrycznego w trakcie

galwanostatycznej interkalacji możliwe jest uzyskanie IZG o zakładanym chemicznym składzie, stadium interkalacji oraz strukturze.

Wśród metod elektrochemicznych interkalacji kwasu siarkowego (VI) w grafit można wyodrębnić powstawanie interkalacyjnych związków grafitu na drodze anodowego utleniania grafitu realizowanego z wykorzystaniem techniki galwanostatycznej oraz potencjostatycznej. W trakcie takiego procesu, prowadzonego w stężonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  metodą galwanostatyczną, grafit ulega anodowemu utlenieniu. W wyniku elektrostatycznego oddziaływania pomiędzy dodatnio naładowaną matrycą grafitową i ujemnie naładowanymi jonami  $\text{HSO}_4^-$ , jony wodorosiarczanowe ulegają interkalacji wraz z solwatującymi je obojętnymi cząsteczkami kwasu siarkowego. Ze wzrastającym ładunkiem anodowym, przepuszczanym przez elektrodę utworzoną przez grafit, tworzy się związek o coraz większym stężeniu interkalatu o coraz niższym stadium interkalacji. Przykładem takiego rozwiązania mogą być procesy opisane w pracy: J.M. Skowroński, Handbook of Organic conductive Molecules and Polymers, vol. 1, ed. by H.S.Nalwa: Chap. 12, , *Graphite Interkalation Compounds*; John Willey & Sons 1997,

Rozwiązanie według niniejszego wynalazku koncentruje się na dwustopniowej interkalacji kwasu siarkowego w grafit, prowadzonej z wykorzystaniem gazowego ozonu. Ozon, jak powszechnie wiadomo należy do grupy utleniaczy, którego siła utleniająca porównywana jest z najsilniejszymi utleniaczami, a więc  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  czy  $\text{HNO}_3$ . Dzięki swoim zdolnościom utleniającym, ozon stosowany jest na szeroką skalę w procesach przygotowywania wody do spożycia, czy wykorzystania gospodarczego lub przemysłowego (procesy uzdatnianie, dezynfekcji itp.). W ostatnich latach, ozon co raz częściej wykorzystywany jest jako czynnik modyfikujący różnego rodzaju materiały węglowe.

Proces interkalacji kwasu siarkowego w grafit z wykorzystaniem ozonu prowadzony jest w ramach dwóch niezależnych procesów, które mogą być realizowane w innym miejscu oraz czasie. W trakcie pierwszego etapu, przez złożę utworzone z grafitu łuskowego przepuszczany jest w burzliwym przepływie gazowy ozon. Dzięki intensywnym reakcjom pomiędzy ozonem, a matrycą grafitową dochodzi do jej gwałtownego utlenienia prowadzącego między innymi do wytworzenia na powierzchni warstw grafenowych znacznej ilości karbokationów zdolnych do utworzenia w drugim etapie procesu, wiązania jonowego z  $\text{HSO}_4^-$ , przyczyniając się w ten sposób do powstania interkalacyjnego związku grafitu z kwasem siarkowym. Drugi etap procesu, czyli wprowadzenie do struktury interkalatu, a

następnie utworzenie wiązania chemicznego pomiędzy interkalatem, a matrycą grafitową realizowany jest poprzez zanurzenie ozonowanego grafitu do stężonego kwasu siarkowego (VI) wypełniającego szklany reaktor. Etap ten może być przeprowadzony zarówno bezpośrednio po zakończeniu ozonowania, jak i po pewnym czasie, bez spadku stopnia utlenienia matrycy grafitowej. Rozdzielenie procesu utleniania grafitu od etapu wprowadzenia do jego struktury interkalatu (interkalacji) przyczynia się do znacznego poszerzenia możliwości praktycznego wykorzystania tych procesów.

Czynnikami wpływającymi w największym stopniu na przebieg obu procesów, a przede wszystkim na właściwości otrzymywanego w wyniku ich przeprowadzenia produktu (interkalacyjny związek grafitu z kwasem siarkowym) są:

- czas ozonowania,
- prędkość przepływu ozonu przez złożę grafitu,
- czas oddzielający ozonowanie od procesu rzeczywistej interkalacji,
- czas przebywania ozonowanego grafitu w stężonym kwasie siarkowym.

Istotą wynalazku jest sposób interkalacji kwasu siarkowego w grafit, który polega na tym, że grafit łuskowy umieszcza się w reaktorze szklanym przez, który następnie w czasie 1-3 godz., korzystnie 1 godzinę przepuszczany jest w sposób burzliwy gazowy ozon z prędkością od 0,5 do 1,5 dm<sup>3</sup>/min, korzystnie 0,9 dm<sup>3</sup>/min, po zakończonym ozonowaniu, grafit umieszcza się w reaktorze wypełnionym stężonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i przetrzymuje się go przez okres od 30 min do 7 dób, korzystnie 3 doby, co prowadzi do otrzymania interkalacyjnego związku grafitu z kwasem siarkowym. Otrzymywany materiał jest przemywany i suszony.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-użytkowe:

- możliwość otrzymania produktu o planowanym składzie i właściwościach,
- rozdzielenie procesu interkalacji na dwa etapy, utlenienia matrycy grafitowej (przygotowanie grafitu do interkalacji) oraz rzeczywistą interkalację (wprowadzenie interkalatu w przestrzeń międzygrafenową) umożliwia przeprowadzenie drugiego etapu w dowolnym miejscu oraz czasie,
- znaczna kontrola stopnia utlenienia matrycy grafitowej,
- możliwość jednoczesnej interkalacji różnych interkalatów,

- możliwość prowadzenia procesu interkalacji w temperaturze pokojowej,
- wyeliminowanie z procesu substancji chemicznych inicjujących i/lub wspomagających interkalację kwasu siarkowego w grafit, dzięki czemu w procesie powstaje mniejsza ilość produktów odpadowych,
- znaczne oszczędności ekonomiczne,
- znaczna kontrola procesu interkalacji.

Wynalazek ilustruje poniższy przykład:

#### **Przykład 1**

Do szklanego reaktora wprowadzono grafit łuskowy. Po uszczelnieniu układu, przez 60 minut przez złoże utworzone z grafitu przepuszczano gazowy ozon z prędkością  $0,9 \text{ dm}^3/\text{min}$ .

Po zakończeniu ozonowania, zmodyfikowany grafit przenoszony był do reaktora wypełnionego stężonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i w takich warunkach przetrzymywany był przez 3 doby. Po tym czasie, materiał przemywany był wodą destylowaną i suszony na powietrzu. Otrzymany w ten sposób interkalacyjny związek grafitu z kwasem siarkowym ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-IZG}$ ) poddany został badaniom potwierdzającym fakt jego powstania.

Strukturę powstałego związku potwierdzają przedstawione na Fig. 1 rentgenogramy, na których widoczne są sygnały zarejestrowane dla  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-IZG}$  oraz dla wyjściowego grafitu.

O obecności kwasu siarkowego (VI) w strukturze grafitu mogą świadczyć niewielkie przesunięcia maksimum pików oraz wyraźne zmniejszenie ich intensywności w stosunku do oryginalnego grafitu. Innym potwierdzeniem faktu otrzymania  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-IZG}$  jest jego eksfoliacja, do której dochodzi w trakcie obróbki termicznej przeprowadzonej w  $800^\circ\text{C}$  na powietrzu. Produktem tego procesu jest ekspandowany grafit o bardzo wyraźnie zwiększonej objętości w stosunku do materiału wyjściowego. Bez powstania interkalacyjnego związku grafitu nie byłby możliwy proces eksfoliacji.

W wariantach realizacji procesu interkalacji przewiduje się, że czas reakcji interkalatu z ozonowaną matrycą grafitową będzie wynosił od 30 min do 7 dób. Jego wydłużanie będzie wpływało na pełniejsze wypełnianie przestrzeni między grafenowych, tym samym uzyskiwanie niższego stadium interkalacji. Jednak, zbyt długi czas trwania procesu (powyżej 7 dób) może doprowadzić do eksfoliacji, czyli procesu rozkładu i usuwania interkalatu z matrycy grafitowej. Warianty dotyczące ozonowania grafitu zakładają proces trwający od 1 do 3 godzin, jednak przekroczenie tego okresu wiąże się z ryzykiem zapoczątkowania

procesów rozkładu materiału grafitowego na skutek zbyt zaawansowanych procesów utleniania.

Rektor Politechniki Poznańskiej  
prof. dr hab. inż. Jacek Łodygowski

  
z up. dr hab. Jacek Goc, prof. nadzw. PP  
Prorektor ds. kształcenia