

УДК 542.86

DOI:10.30987/2223-4608-2021-6-42-48

А.В. Купряшов, аспирант,

И.Я. Шестаков, д.т.н.

(ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика
М.Ф. Решетнёва», 660037, Красноярск, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31)

E-mail: KupryashovAndrey@yandex.ru

Получение мелкодисперсного графитового порошка электросинтезом на переменном токе

Представлена технология получения мелкодисперсного порошка из графита марки ГЭ электросинтезом. Описано устройство, с разделением анодного и катодного пространства путем использования диафрагмы из дакрона. Основными элементами установки являются катод из нержавеющей стали и графитовый анод, погружённый в водный раствор (электролит). В результате эксперимента получен мелкодисперсный порошок со средним размером частиц графита 4 мкм.

Ключевые слова: мелкодисперсный графитовый порошок; электрохимическое воздействие; агломерация; седиментация; многофункциональное покрытие.

A.V. Kupryashov, Post graduate student,

I.Ya. Shestakov, Dr. Sc. Tech.

(FSBEI HE «Reshetnev Siberian State University of Science and Technology»,
31, «Krasnoyarsky Worker» Newspaper Avenue, Krasnoyarsk, 660037)

Manufacturing fine graphite powder with AC electric synthesis

There is presented a technology for manufacturing fine powder of graphite of GE type by means of synthesis. A device with the separation of anode and cathode area by means of Dacron diaphragm use is described. Basic elements of the installation are a stainless steel cathode and a graphite anode submerged into aqueous solution (electrolyte). As a result of the experiment there is obtained fine powder with an average graphite particle size of 4mkm.

Keywords: fine graphite powder; electrochemical impact; agglomeration; sedimentation; multi-functional coating.

Введение

В процессе эксплуатации авиаракетные и космические аппараты вдобавок к силовым воздействиям непрерывно подвержены обширному комплексу внешних физических инфлюаций разнородного вида: ионизирующие и радиоизлучения; большие перепады тепловых возмущений; вредное влияние электродинамических и гравитационных полей; геомагнитные и ионосферные факторы. Поэтому создание наружного многофункционального

покрытия для защиты ракетно-космических объектов, обладающего огромным диапазоном возможностей по отражению и поглощению от внешних негативных факторов, является особо актуальной задачей в современной аэрокосмической инженерии.

Современное многофункциональное аэрокосмическое покрытие имеет сложный состав. Оно состоит из нескольких основных компонентов [1]: высокомолекулярная полимерная основа; дисперсный наполнитель; отвердитель и комплекс дополнительных веществ, необхо-

димых для осуществления возможности напыления.

Описание проблемы

Важной проблемой при производстве мультифункциональных покрытий сегодня является разнородность частиц основного компонента. Роль формы и размера наполнителей для распределения и седиментации в полимерном композите очень значима для получения покрытий с заданными качественными и функциональными характеристиками [2, 3]. Равномерное распределение частиц наполнителя в полимерном композите определяется их склонностью к агломерации и седиментации.

Дисперсный наполнитель – микростеклосферы модифицированные вольфрамом, это

полые частицы микростеклосфер, на поверхность которых нанесено вольфрамовое покрытие. Частицы микростеклосфер имеют разнообразную форму: сфера; куб; параллелепипед; чешуйка; цилиндр; шестиугольник; различные волокна и т.д. Установлено, что влияние плотности и площади поверхности частиц наполнителя оказывает значительное влияние на дисперсию внутри композиционной матрицы покрытия.

На рис. 1 представлен снимок частицы микростеклосферы модифицированной вольфрамом, оптически увеличенный в 1000 раз. Видно, что частица имеет сложную геометрическую форму – «капли», с участками не полностью покрытыми плёнкой вольфрама.

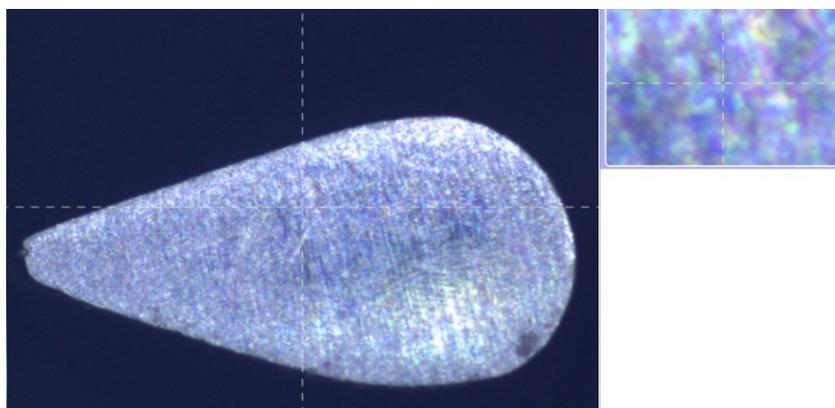


Рис. 1. Увеличенный снимок частицы микростеклосферы модифицированной вольфрамом

Известно, что степень агрегации и седиментации полимерного покрытия всегда определяется относительной величиной сил притяжения частиц наполнителя [4]. То есть неоднородность частиц микростеклосфер модифицированных вольфрамом приводит к существенному технологическому недостатку – получение покрытий с повышенной плотностью: вместо заданного предела плотности $0,7 \dots 0,78 \text{ г/см}^3$ [5] значение удельной плотности значительно выше. При строго заданной толщине покрытия это приводит к получению большей массы напыляемых слоёв покрытия, а следовательно, и лишней массе изготавливаемого изделия. Известно несколько возможных причин сложившейся проблемы: получение дефектов при производстве и нарушение технологического процесса при изготовлении наполнителя [6]; неправильные условия транспортировки; ошибки лаборантов химического анализа при смешивании компонентов; недостаточный инженерный контроль при образовании полимерной смеси компози-

ции.

С учётом того, что без повреждений корпуса излишки многофункционального покрытия практически невозможно удалить с поверхности изделия, это приводит к ряду проблем: лишние затраты на выведения летательного аппарата; увеличение дополнительного объёма топлива; снижение уровня прогнозирования поведения объекта в атмосфере; возможное изменение траектории движения.

Сложившиеся серьёзные недостатки могут быть устранены путём использования в качестве основного компонента покрытия дисперсного углеродного наполнителя [7], изготовленного на основе графита с гексагональной кристаллической структурой.

Графитовый порошок получен электрохимическим методом – анодным окислением природного кристаллического малозольного графита марки ГЭ. Основные физико-химические характеристики и свойства графита марки ГЭ [8] представлены в табл. 1.

Описание работы

Для получения графитового порошка было создано устройство, принципиальная схема которого представлена на рис. 2.

Установка состоит из цилиндрического фторопластового корпуса 1, внутри которого размещены электроды: катод – цилиндрический из нержавеющей стали 2, анод – графитовый электрод марки ГЭ 3. Между электродами установлена цилиндрическая пластиковая перфорированная ёмкость 4, наружная поверхность которой обтянута дакроном 5, выполняющая роль диафрагмы. На пластиковой крышке 6 установлены токоподводы 7 и анод 3. В качестве рабочей среды используется водопроводная вода комнатной температуры.

Установка состоит из цилиндрического фторопластового корпуса 1, внутри которого размещены электроды: катод – цилиндрический из нержавеющей стали 2, анод – графитовый электрод марки ГЭ 3. Между электродами установлена цилиндрическая пластиковая перфорированная ёмкость 4, наружная поверхность которой обтянута дакроном 5, выполняющая роль диафрагмы. На пластиковой крышке 6 установлены токоподводы 7 и анод 3. В качестве рабочей среды используется водопроводная вода комнатной температуры.

1. Основные физико-химические характеристики и свойства графита марки ГЭ

№ п/п	Параметр	Значение
1	Массовая доля золы, не более %	0,5
2	Плотность, г/см ³	1,45
3	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	95
4	Удельное электросопротивление, мкОм·м, не более	16
5	Предел прочности при изгибе, МПа, не менее	4,9
6	Класс опасности по ГОСТ 12.1.007	4 (малоопасное)

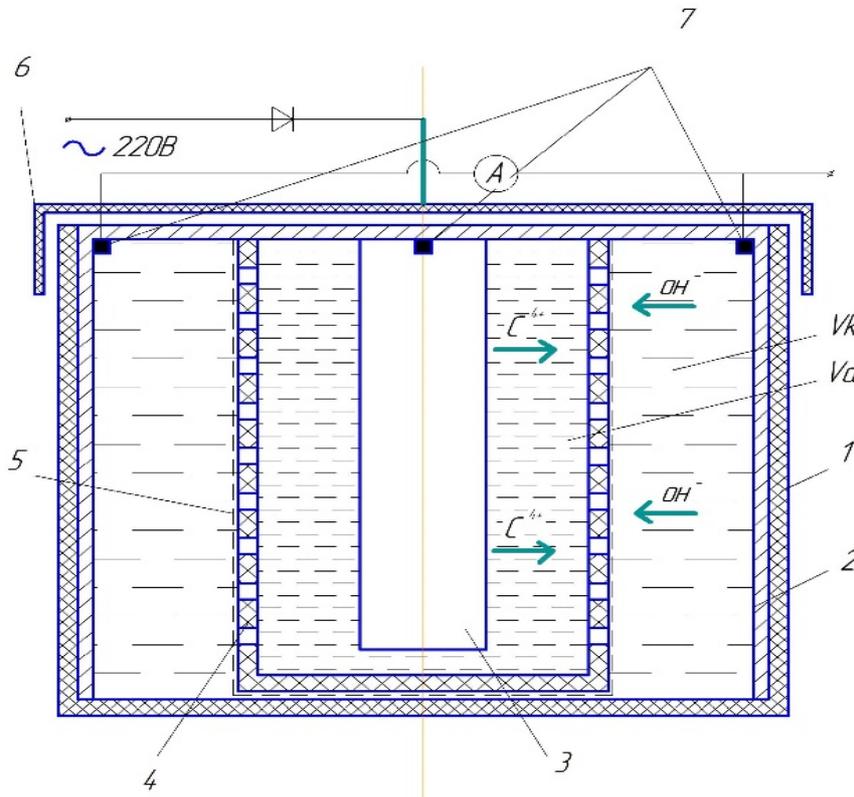


Рис. 2. Принципиальная схема устройства:

1 – корпус из фторопласта; 2 – катод из нержавеющей стали; 3 – анод из графита; 4 – цилиндрическая перфорированная ёмкость; 5 – диафрагма из дакрона; 6 – пластиковая крышка; 7 – токоподводы; V_k – объём прикатодного пространства, 790 мл; V_a – объём прианодного пространства, 312 мл

Методика получения мелкодисперсного порошка из графита основана на свойстве окисленного графита диспергироваться в процессе электрохимического окисления.

На анод и катод подавалось переменное напряжение 220 В. В цепь перед анодом под-

ключен диод, а в цепь с катодом подключается амперметр для контролирования значения силы тока. Сила тока в начале эксперимента составляла 0,42 А. В течение эксперимента сила тока постепенно снижалась, достигнув минимального значения 0,29 А, но после воз-

растания электропроводности электролита сила тока начинает незначительно возрастать.

На рис. 3 представлен график изменения силы тока во время эксперимента.

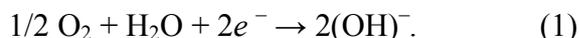
При погружении в воду электродов и подводе к ним достаточного напряжения начинается процесс переноса электрического тока движущимися к электродам ионами в электролите, и электронами во внешней цепи. Под действием электрического поля, положитель-

но заряженные ионы мигрируют к катоду, а отрицательно заряженные ионы – к аноду. На электродах происходит переход электронов. Катод отдает электроны в раствор и в приэлектродном пространстве происходят процессы восстановления. В околоанодном пространстве протекают процессы переноса электронов от реагирующих частиц к электроду – окисление.



Рис. 3. Изменение силы тока

Катодная реакция:



При прохождении электрического тока через анод, происходит реакция образования иона C^{3+} из атомов углерода [9]:



Дальнейшее прохождение электрического тока через систему приводит к образованию молекулярного кислорода O_2 из гидроксид-ионов в околоанодном пространстве:



Молекулярный кислород вступает в реакцию с ионами углерода C^{3+} с образованием углекислого газа:



Одновременно происходит образование атомарного углерода по уравнению доменного газа [10]:

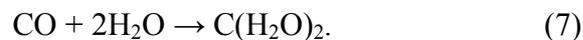


на которое влияет химическое равновесие уравнения водяного газа:



Выделенная в ходе реакции энергия постепенно нагревает электролит, доводя до кипящего состояния. Увеличение силы тока свидетельствует о нагреве водного раствора электролита – графитовый электрод начинает взаимодействовать с кислородом и выделяется CO_2 .

Вокруг части ионов C^{3+} формируется гидратная оболочка. Образовавшиеся гидратированные ионы остаются в воде в виде осадка:



Снимок гидратированных групп в виде осадка представлен на рис. 4.



Рис. 4. Гидратированные группы в виде осадка

После пяти минут эксперимента, подача питания на лабораторную установку прекращалась, вынималась крышка с анодом и торец анода размещался на специальной плёнке. Полученный водный раствор осушался при ком-

натной температуре, в результате на плёнке остаются частицы графита – мелкодисперсный порошок (рис. 5).

На рис. 6 представлено изображение полученного продукта, в результате цикла опытов.



Рис. 5. Подложка с частицами графита



Рис. 6. Полученный продукт – графитовый порошок

Результаты исследований

Исследование графитового порошка проводилось с помощью видеоизмерительного прибора лазерного принципа действия TESA-VISIO 300GL с возможностью увеличения до 0,001 мм. На рис. 7 представлено фото полученного порошка.

На рис. 8 представлен интерфейс исследования размеров частиц измерительной программы, с помощью которого были определены габаритные характеристики полученных частиц.

Результатом эксперимента, является получение 0,0151 г графитового порошка с 3D-размерами частиц: 0,004×0,0028×0,0039 мм. Удельные энергозатраты составили 1453 кДж/г (1002 кДж/см³). Дальнейшее развитие электрохимического метода получения графитового порошка анодным окислением будет направлено на снижение удельных энергозатрат улучшением конструкции уст-

ройства и/или ввода дополнительных химических реагентов для усиления электрохимической реакции, использованием другой среды.

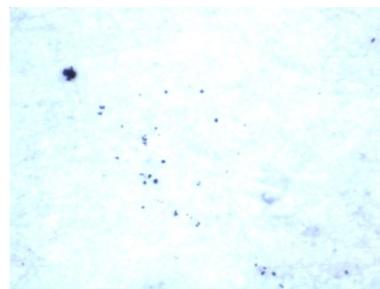


Рис. 7. Фото графитового порошка, ×0,001 мм

Изучив рис. 8 можно сделать вывод, что частицы полученного порошка достигают нужного нам размера 0,004 мм. На рис. 6 можно заметить зернистую (крупчатую) микроструктуру частиц порошка, это значит, что частицы имеют подходящую гексагональную форму. Вследствие такой формы частиц гра-

фитового порошка, многофункциональное покрытие будет иметь равномерную однородную структуру, без разности в плотности час-

тиц и с заданной степенью седиментации, так как частицы плотно связаны друг с другом.

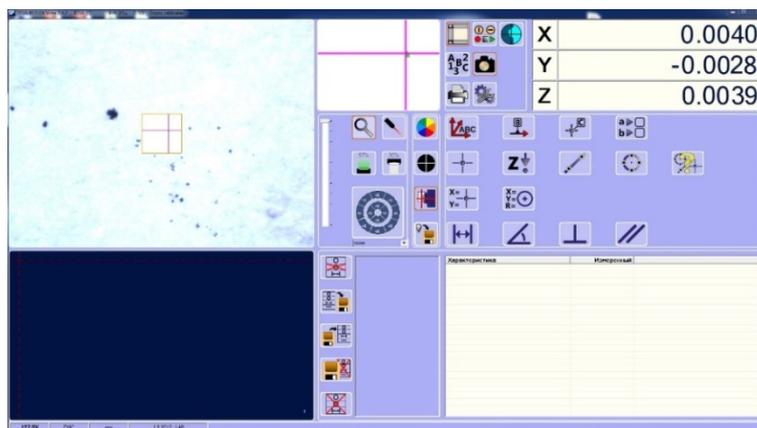


Рис. 8. Интерфейс процесса исследования размера полученных частиц

Равномерная однородная структура частиц графитового порошка способствует созданию ровной поверхности нанесенных слоёв многофункционального покрытия с заданной плотностью и толщиной.

Заключение

Дисперсный углеродный наполнитель мультифункционального покрытия (графитовый порошок, полученный электролизом из графита марки ГЭ с величиной частиц примерно 0,004 мм), даёт следующие преимущества:

1) из-за высокой плотности частиц основного компонента ($1,45 \text{ г/см}^3$ для графитового порошка, в сравнении с микростеклосферами модифицированными вольфрамом $\approx 0,62 \text{ г/см}^3$) более высокие значения прочности и жёсткости многофункционального покрытия;

2) возможность уменьшить толщину и количество слоёв наносимого покрытия из-за более высокой плотности частиц основного компонента;

3) уменьшение трудовых затрат на получения многофункционального покрытия за счёт уменьшения количества основного компонента и слоёв;

4) получение покрытий с заданной плотностью, из-за большей степени агрегации и седиментации полученных частиц.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **The reuse** of red brick powder as a filler in styrenebutadiene rubber / D. Tang, X. Zhang, S. Hu, X. Liu, X. Ren,

J. Hu, Y. Feng // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Vol. 261. – Article number 120966.

2. **Effect** of grain fractions of crushed carbon foam on morphology and thermomechanical and tribological properties of random epoxy-carbon composites / U. Szeluga, K. Olszowska, S. Pusz, J. Myalski, M. Godzierz, A. Kobylukh, B. Tsyntsarski // *Wear*. – 2021. – Vol. 466-467. – Article number 203558.

3. **Werner, K., Amit, S., Jurk, D.R., Heinrich, G.** Contribution of physico-chemical properties of interfaces on dispersibility, adhesion and flocculation of filler particles in rubber // *Polymer*. – 2010. – Vol. 51. – Is. 9. – PP. 1954-1963.

4. **Samal, S.** Effect of shape and size of filler particle on the aggregation and sedimentation behavior of the polymer composite // *Powder Technology*. – 2020. – Vol. 366. – PP. 43-51.

5. **Кочергин, Ю.С., Золотарева, В.В., Григоренко, Т.И.** Влияние дисперсных наполнителей на износостойкость эпоксидно-каучуковых композиционных материалов // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. – 2017. – № 7. – С. 10-15.

6. **Song, Y., Zeng, L., Zheng, Q.** Unique liquid-to-solid transition of carbon filler filled polystyrene melts // *Composites Science and Technology*. – 2017. – Vol. 147. – PP. 39-44.

7. **Bifunctional** oxygen-vacancy abundant perovskite nanosheets for improving protective performance of epoxy coatings / M. Gao, J. Wang, Y. Zhou, M. Morshed, Z. Wang, S. Zhao // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – Vol. 137. – Article number 105301.

8. **Капленко, О.Г., Гурин, И.В., Яковицкая, Т.С.** Чистота графитовых и углеродных композиционных материалов // *Вопросы атомной науки и техники. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. – 2011. – № 2 (97). – С. 132-136.

9. **Utilizing** solar energy to improve the oxygen evolution reaction kinetics in zinc-air battery / X. Liu, Y. Yuan, J. Liu, B. Liu, X. Chen, J. Ding, X. Han, Y. Deng, C. Zhong, W. Hu //

Nature communications. – 2019. – Vol. 10. – Article number 4767.

10. **Unassisted** solar lignin valorisation using a compartmented photo-electro-biochemical cell / M. Ko, L. T. Mai Pham, Y. J. Sa, J. Woo, T. V. Thien Nguyen, J. H. Kim, D. Oh, P. Sharma, J. Ryu, T. J. Shin, S. H. Joo, Y. H. Kim, J.-W. Jang // Nature communications. – 2019. – Vol. 10. – Article number 5123.

REFERENCES

1. The reuse of red brick powder as a filler in styrene-butadiene rubber / D. Tang, X. Zhang, S. Hu, X. Liu, X. Ren, J. Hu, Y. Feng // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 261. – Article number 120966.

2. Effect of grain fractions of crushed carbon foam on morphology and thermomechanical and tribological properties of random epoxy-carbon composites / U. Szeluga, K. Olszowska, S. Pusz, J. Myalski, M. Godzierz, A. Kobylukh, B. Tsyntsarski // Wear. – 2021. – Vol. 466-467. – Article number 203558.

3. Werner, K., Amit, S., Jurk, D.R., Heinrich, G. Contribution of physico-chemical properties of interfaces on dispersibility, adhesion and flocculation of filler particles in rubber // Polymer. – 2010. – Vol. 51. – Is. 9. – PP. 1954-1963.

4. Samal, S. Effect of shape and size of filler particle on the aggregation and sedimentation behavior of the polymer composite // Powder Technology. – 2020. – Vol. 366. – PP. 43-51.

5. Kochergin, Yu.S., Zolotaryova, V.V., Grigorenko, T.I.

Dispersed filler impact upon wear-resistance of epoxide-rubber composites // Bulletin of Shukhov BSTU. – 2017. – No.7. – PP. 10-15.

6. Song, Y., Zeng, L., Zheng, Q. Unique liquid-to-solid transition of carbon filler filled polystyrene melts // Composites Science and Technology. – 2017. – Vol. 147. – PP. 39-44.

7. Bifunctional oxygen-vacancy abundant perovskite nanosheets for improving protective performance of epoxy coatings / M. Gao, J. Wang, Y. Zhou, M. Morshed, Z. Wang, S. Zhao // Progress in Organic Coatings. – 2019. – Vol. 137. – Article number 105301.

8. Kaplenko, O.G., Gurin, I.V., Yakovitskaya, T.S. Purity of graphite and carbon composites // *Problems of Atomic Science and Engineering. Physics of Radiation Damages and Radiation Material Science.* – 2011. – No.2 (97). – PP. 132-136.

9. Utilizing solar energy to improve the oxygen evolution reaction kinetics in zinc-air battery / X. Liu, Y. Yuan, J. Liu, B. Liu, X. Chen, J. Ding, X. Han, Y. Deng, C. Zhong, W. Hu // Nature communications. – 2019. – Vol. 10. – Article number 4767.

10. Unassisted solar lignin valorisation using a compartmented photo-electro-biochemical cell / M. Ko, L. T. Mai Pham, Y. J. Sa, J. Woo, T. V. Thien Nguyen, J. H. Kim, D. Oh, P. Sharma, J. Ryu, T. J. Shin, S. H. Joo, Y. H. Kim, J.-W. Jang // Nature communications. – 2019. – Vol. 10. – Article number 5123.

Рецензент д.т.н.
Анатолий Егорович Михеев

Учредитель и издатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Брянский государственный технический университет"

Адрес редакции и издателя: 241035, Брянская область, г. Брянск, бульвар 50 лет Октября, 7
ФГБОУ ВО «Брянский государственный технический университет»

Телефон редакции журнала: 8-903-592-87-39, 8-910-293-62-96.

E-mail: naukatm@yandex.ru, editntm@yandex.ru

Вёрстка А.А. Алисов. Технический редактор А.А. Алисов.

Сдано в набор 17.06.2021. Выход в свет 30.06.2021.

Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 5,58.

Тираж 500 экз. Свободная цена.

Отпечатано в лаборатории оперативной полиграфии

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
"Брянский государственный технический университет"

12+