

# Utjecaj veličine čestica na svojstva ekspaniranog grafita

KUI – 3/2010  
Prispjelo 19. lipnja 2009.  
Prihvaćeno 16. studenog 2009.

G. Špehar, A. Vrtodušić, J. Zlopaša i S. Kurajica\*

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva  
i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

Istražen je utjecaj veličine čestica prirodnog grafita na procese interkaliranja i ekspanzije te svojstva ekspaniranog grafita. Prirodni grafit s vrlo širokom raspodjelom veličina čestica (između  $d_p = 80$  i  $425 \mu\text{m}$ ) prosijavanjem je podijeljen na četiri veličinske klase. Uzorci su podvrgnuti procesu oksidacije i interkaliranja s kalijevim dikromatom, perklornom kiselinom i ledenom octenom kiselinom. Ekspanzija je provedena termoškivanjem pri  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju od jedne minute. Pripravljene uzorci karakterizirani su mjerenjem ekspaniranog obujma, termogravimetrijskom analizom (TGA), rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD), Fourier-transformiranom infracrvenom spektroskopijom (FTIR), BET apsorpcijsko-desorpcijskim izotermama i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM).

Rendgenska difrakcija i Fourier transformirana infracrvena spektroskopija ukazale su na to da dolazi do interkalacije te da je dominantna interkalirajuća vrsta perklorna kiselina. Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da do deinterkalacije dolazi u temperaturnom intervalu od  $150$ – $300 \text{ }^\circ\text{C}$  te da je gubitak mase u ovom temperaturnom intervalu ovisan o veličini čestica, odnosno da je interkalacija intenzivnija što su čestice grafita veće. Utvrđeno je i da čestice s više interkalanta više i ekspaniraju te imaju veću specifičnu površinu. Uzorak s najvećim promjerom čestica ( $d_p = 315$ – $425 \mu\text{m}$ ) imao je nakon ekspanzije specifični obujam od  $v = 86 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  i specifičnu površinu od  $s = 36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Pretražna elektronska mikroskopija pokazala je da se ekspanirani grafit sastoji od makroporoznih cvrtilikih čestica.

Ključne riječi: *Ekspanirani grafit, interkaliranje, veličina čestica, termogravimetrijska analiza, specifična površina*

## Uvod

Ekspanirani grafit je materijal koji se upotrebljava za brojne namjene poput termoizolacije, apsorpcije, katalize, podmazivanja, prigušenja vibracija i zaštite okoliša.<sup>1,2,3</sup> Ekspanirani grafit češće se upotrebljava komprimiran te, uz dodatak različitih aditiva, veziva i punila, kao kompozitni materijal. Komprimirani ili laminirani grafit posjeduje niz korisnih svojstava poput otpornosti na visoke temperature, termoškove, kemijske otpornosti, fleksibilnosti i niskog koeficijenta trenja. Stoga se često upotrebljava za vatrostalne brtve, za zaštitu od elektromagnetskih interferencija i sl.<sup>4</sup> Međuprodukt pri proizvodnji ekspaniranog grafita, interkalirani grafit, upotrebljava se pri proizvodnji sredstava za gašenje požara i kao retardant, zbog svojstva da apsorbira toplinu ekspanzijom.<sup>2</sup> Pojavljuju se i brojne nove primjene, primjerice u proizvodnji kompozitnih fazno promjenljivih materijala,<sup>5</sup> baterija povećanog kapaciteta,<sup>6</sup> gorivnih ćelija,<sup>7</sup> te u medicini.<sup>8</sup>

Struktura grafita sastoji se od slojeva grafena složenih u sekvenciju AB, odnosno u heksagonsku prostorno centriranu kristalnu rešetku, prostorna grupa C6/mmc. Unutar slojeva grafena atomi ugljika povezani su kovalentnom vezom u heksagonske jedinice, a slojevi su duž kristalografske osi c povezani slabim Van der Waalovim vezama. Budući da su veze unutar slojeva znatno jače nego između slojeva, grafit

ima pločastu morfologiju i lako se kala, a između slojeva je relativno lako umetnuti atome ili manje molekule.

Proces dobivanja ekspaniranog grafita sastoji se od interkaliranja s molekulskim vrstama sposobnim da pri kasnijoj termičkoj obradi izazovu ekspanziju. Interkalacijom s donorima elektrona (npr. reducensima poput alkalijskih metala) nastaju metalni grafitidi, dok interkalacijom akceptorima elektrona (npr. oksidansima poput halogena ili okso-kiselina) nastaju grafitne soli.<sup>9</sup> Interkaliranje se provodi elektrokemijski, anodnom oksidacijom uz istodobno interkaliranje<sup>10</sup> ili kemijskom oksidacijom i interkaliranjem.<sup>11</sup> Termička obrada provodi se termoškivanjem kratkotrajnim izlaganjem vrlo visokoj temperaturi, pri čemu dolazi do deinterkalacije te razgradnje interkalanta i isparavanja produkata njihove razgradnje uz stvaranje velike količine plinova. Tlak koji pri ovom procesu nastaje dovoljan je da svlada međuslojne sile u kristalnoj rešetki grafita.<sup>12</sup> Razdvajanjem slojeva grafita dolazi do izražene ekspanzije materijala duž kristalografske osi c.<sup>2</sup> Nastali materijal, vrlo niske gustoće, velike poroznosti i velike specifične površine, naziva se ekspanirani grafit.

Industrijski se interkalacija najčešće provodi sumpornom kiselinom te, nakon termičke obrade, u ekspaniranom grafitu zaostaju tragovi sumpora, što ograničava uporabu ovog materijala.<sup>13</sup> Nedavno je predložena metoda interkaliranja s perklornom kiselinom, kojom se izbjegava onečišćivanje materijala sumporom.<sup>13</sup> Istraživanja provedena u cilju poboljšanja svojstava ekspaniranog grafita pokazala

\* stankok@fkit.hr

su da na njegova svojstva, pored metode interkaliranja, vrste interkalanta i načina ekspanzije, bitno utječu i svojstva sirovine.<sup>1</sup> Stoga je u ovom radu istraživana utjecaj veličine čestica grafita na proces interkaliranja s perklornom kiselinom te svojstva interkaliranog i ekspaniranog grafita.

## Eksperimentalni dio

Upotrijebljen je prirodni kristalni grafit dobavljača GRAP-HIT Kropfmuhl AG, Hauzenberg, Njemačka, s minimalno 95 % C i maksimalno  $w = 0,5$  % pepela, nasipne gustoće  $0,52 \text{ g cm}^{-3}$  i vrlo široke raspodjele promjera čestica (od 80 do  $425 \text{ }\mu\text{m}$ ).<sup>14</sup> Grafit je istraživana u izvornom stanju, bez ispiranja, sušenja i predobradbe. Prosijavanjem kroz standardna sita ASTM grafit je razdvojen na veličinske klase 80–160  $\mu\text{m}$ , 160–250  $\mu\text{m}$ , 250–315  $\mu\text{m}$  i 315–425  $\mu\text{m}$ . Proces interkaliranja proveden je metodom *Lia i sur.*:<sup>13</sup> 5,0 g grafita, 7,0 g perklorne kiseline, 4,0 g ledene octene kiseline i 2,0 g kalijeva dikromata smješteni su u stakleni reaktor, a sam reaktor u vodenu kupelj. Smjesa je miješana pomoću magnetske miješalice s  $n = 200 \text{ min}^{-1}$ , pri temperaturi od  $\vartheta = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 60 min. Potom je filtrirana kroz filter-papir i ispirana s destiliranom vodom do  $\text{pH} \sim 6$  te sušena u laboratorijskom sušioniku pri temperaturi od  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 24 sata. Ekspanzija je provedena u laboratorijskoj električnoj peći termoškivanjem 0,5 g interkaliranog grafita u čeličnom lončiću pri temperaturi od  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  tijekom 1 min. Obujam ekspaniranog grafita izmjeren je presipavanjem grafita iz čeličnog lončića u graduiranu staklenu menzuru. Očitani obujam izražen je za masu od 1 g interkaliranog grafita.

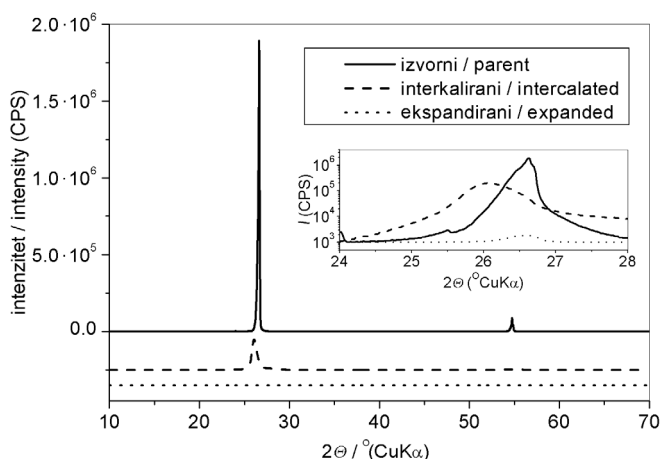
Struktura uzoraka grafita istraživana je metodom rendgenske difrakcije na difraktometru Philips PW 1830 sa zračenjem  $\text{CuK}\alpha$ . Podaci su prikupljeni u području kutova  $2\theta$  između  $10^\circ$  i  $70^\circ$  s pomakom od  $0,02^\circ$  i zadržavanjem od od 2 s. Udaljenost grafitnih slojeva u izvornom i interkaliranom grafitu izračunate su primjenom Braggove jednadžbe. Fourier transformirana infracrvena (FTIR) spektroskopija uzoraka provedena je na uređaju Bruker, Vertex uz ATR dodatak (Attenuated Total Reflectance) s dijamentom. Uzorci su nanaseni na dijament i snimani u apsorpcijskom području od  $\tilde{\nu} = 400$  do  $4000 \text{ cm}^{-1}$  sa 64 prolaza i rezolucijom  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Termogravimetrijska analiza (TGA) uzoraka provedena je na termičkom analizatoru NETZSCH STA-409 u temperaturnom području 25–1000  $^\circ\text{C}$ . Uzorak mase  $\sim 20 \text{ mg}$  smješten je u korundni lončić te zagrijavan brzinom temperaturne promjene od  $\dot{\vartheta} = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  u sintetskom zraku. Kao referentni uzorak upotrijebljen je korundni prah. Temperature maksimalne brzine procesa deinterkaliranja određene su iz minimuma krivulje DTG koji odgovara točki infleksije krivulje TG. Tekstura i specifična površina ekspaniranog grafita određena je adsorpcijom dušika na uređaju Micrometrics ASAP 2000. Uzorak je smješten u kivetu i otplinjavan na temperaturi  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  u visokom vakuumu ( $0,67 \text{ Pa}$ ) tijekom 12 h. Adsorpcija dušika provedena je pri temperaturi od  $-196,15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na temelju obujma adsorbiranog dušika pri odgovarajućem relativnom tlaku dobiven je grafički prikaz adsorpcijske i desorpcijske izoterme. Specifična površina određena je matematičkom obradom dobivenih podataka izračunom prema jednadžbi Brunauer–Emmett–Teller (BET). Slobodna energija površine izvornog i interkaliranog grafita određena je mjere-

njem kontaktnog kuta na goniometru DataPhysics OCA 20. Uzorci izvornog i interkaliranog grafita promjera čestica 250–315  $\mu\text{m}$  i 315–425  $\mu\text{m}$  mase 1 g prešani su u pastile, na kojima je mjerena kontaktni kut referentnih kapljevina; redestilirane vode, formamida i diiodmetana. Dobiveni rezultati analizirani su pomoću Wuovog te Owens-Wendtovog modela. Fotografije izvornog i ekspaniranog grafita snimljene su fotoaparatom Olympus fe-230 sa 7,1 MPx i  $3\times$  optičkim zoomom. Mikrostruktura ekspaniranog grafita određena je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) TESCAN, VEGA TSS 136LS u visokom vakuumu pri akcelerirajućem naponu od 20 kV i povećanju od 124 odnosno 2 580 puta.

## Rezultati i rasprava

Difraktogrami izvornog, interkaliranog i ekspaniranog uzorka 315–425 prikazani su na slici 1. Difraktogrami upravo te klase odabrani su jer se tijekom istraživanja pokazalo da su upravo za tu klasu interkalacija i ekspanzija najintenzivnije. U izvornom uzorku pojavljuje se jak difrakcijski maksimum grafita s ravnine 002 pri  $2\theta = 26,62^\circ$  te znatno slabiji difrakcijski maksimum s ravnine (004). Za interkalirani uzorak primjetan je samo difrakcijski maksimum s ravnine (002) pomaknut u odnosu na izvorni uzorak prema nešto nižem kutu ( $2\theta = 26,06^\circ$ ) te znatno slabijeg intenziteta. Prosječna udaljenost između slojeva (polovica parametra  $c$  elementarne ćelije grafita), izračunata pomoću Braggove jednadžbe iz položaja difrakcijskog maksimuma 002, iznosi  $0,3346 \text{ nm}$  za izvorni uzorak te  $0,3416 \text{ nm}$  za interkalirani uzorak 315–425. Literaturna vrijednost prema ICDD-JCPDS kartici br. 89–8487 iznosi  $c = 0,6708 \text{ nm}$ , odnosno  $c/2 = 0,3354 \text{ nm}$ . Promjena prosječne međuslojne udaljenosti posljedica je oksidacije i međusobnog odbijanja pozitivno nabijenih slojeva.<sup>15</sup> Istodobno proširenje kao i znatno slabljenje intenziteta difrakcijskih maksimuma posljedica je smanjenja uredenosti strukture duž  $c$ -osi (manje veličine uredenih domena) budući da se između nizova grafenskih slojeva smještaju molekule interkalanta. Opisani difraktogram potvrđuje da je pripremljen interkalirani grafit.<sup>16</sup> Difraktogram ekspaniranog uzorka pokazuje tek neznatni difrakcijski maksimum (002) koji se javlja pri približno istom kutu kao i kod izvornog uzorka (slika 1, umetak). Ovaj maksimum posljedica je ponovne orijentacije grafitnih slojeva pri pripremi uzorka za rendgensko-difrakcijsku analizu budući da se uzorak pritišće stakalcem kako bi se dobila ravna površina. Pokazalo se da je intenzitet ovog maksimuma proporcionalan primijenjenom tlaku, pa ekspanirani uzorak vjerojatno ne pokazuje uredenost slojevite strukture.

Slika 2 prikazuje Fourier-transformirane infracrvene spektre izvornog i interkaliranog uzorka 315–425. I u ovom slučaju spektri upravo te klase odabrani su zbog najintenzivnije interkalacije i ekspanzije. Spektar izvornog uzorka karakterizira svega nekoliko jačih apsorpcijskih vrpca. Vrpca pri  $1580 \text{ cm}^{-1}$  potječe od C–C–C simetrične rastezne vibracije,<sup>17</sup> odnosno od vibracija skeleta grafitnih domena.<sup>18</sup> Vrpca pri  $1650 \text{ cm}^{-1}$  vjerojatno ukazuje na prisutnost karboksilnih funkcionalnih skupina,<sup>19</sup> dok je dvostruka vrpca u području  $2300\text{--}2400 \text{ cm}^{-1}$  tipična za ugljikov dioksid.<sup>20</sup> U spektru interkaliranog uzorka pojavljuju se, pored već navedenih vrpca, široka vrpca između  $3700$  i  $3000 \text{ cm}^{-1}$  koja potječe

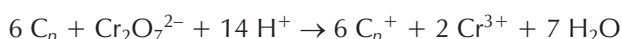


Slika 1 – Difraktogrami uzorka izvornog, interkaliranog i ekspaniranog uzorka grafita 315–425. Difraktogrami interkaliranog i ekspaniranog uzorka pomaknuti su zbog zornosti. Umetak: Difraktogrami uzorka izvornog, interkaliranog i ekspaniranog uzorka grafita 315–425 u području kutova  $24^{\circ}$ – $28^{\circ}$   $2\theta$  ( $y$ -os prikazana je s logaritamskom skalom).

Fig. 1 – X-ray diffraction patterns of parent, intercalated and expanded graphite sample 315–425. Difractograms of intercalated and expanded samples are shifted for visualisation purposes. Insert: X-ray diffraction patterns of parent, intercalated and expanded graphite sample 315–425 at angles between  $24^{\circ}$ – $28^{\circ}$   $2\theta$  (logarithmic  $y$ -axis).

od rasteznih vibracija skupina O–H povezanih vodikovim vezama<sup>17</sup> i apsorpcijska vrpca pri  $1100\text{ cm}^{-1}$  koja potječe od skupine  $\text{ClO}_4^-$ .<sup>15</sup> Gotovo neznatna vrpca pri  $1300\text{ cm}^{-1}$  pripisuje se hidroksilnim skupinama na oksidiranom grafitu.<sup>18,21</sup> Prema rezultatima FTIR spektroskopske analize jedina vrsta koja interkalira grafit je  $\text{ClO}_4^-$  i/ili  $\text{HClO}_4$ . Ovo opažanje u skladu je sa zapažanjima Zongronga i sur.<sup>15</sup>

Iz rezultata analiza XRD i FTIR slijedi da se u prisutnosti oksidansa grafit oksidira prema reakciji:

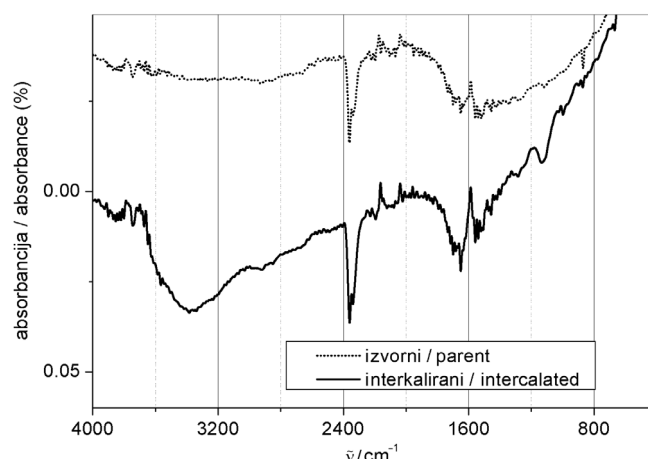


Do oksidacije dolazi na površini i rubovima kristala grafita, koji postaje pozitivno nabijen. Zbog postojanja konjugiranog sustava pozitivni naboj delokalizira se prema unutrašnjosti kristala u međuslojeve, te se proces oksidacije nastavlja. Nabijeni slojevi međusobno se odbijaju te se međuslojna udaljenost blago povećava. Povećanje međuslojnog razmaka omogućava ulazak interkalanta između pojedinih slojeva:



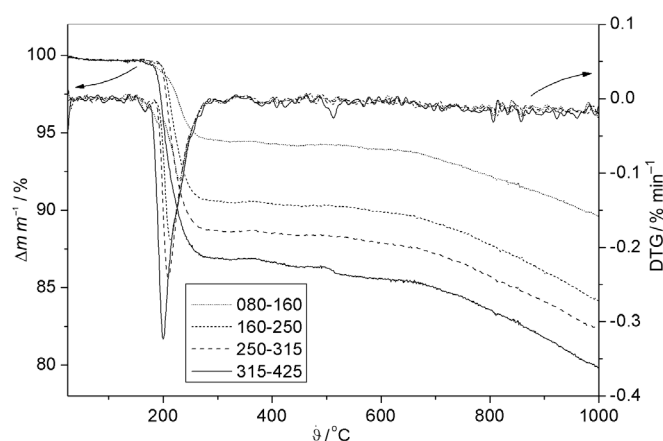
Proces interkaliranja ne dovodi do uništenja slojevite strukture, ali dovodi do njezinog narušavanja. Do interkalacije dolazi tek djelomično, međuslojevi koji sadrže interkalante odvojeni su međusobno većim brojem neinterkaliranih slojeva.<sup>22</sup>

Na slici 3 prikazani su rezultati termogravimetrijske analize interkaliranih uzoraka s različitim promjerom čestica. Svi uzorci pokazuju neznatan gubitak mase u području  $25$ – $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , oveći gubitak mase u području  $150$ – $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  te nešto slabiji gubitak u području  $300$ – $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Prvi gubitak mase javlja se zbog desorpcije adsorbirane vode, velik gubitak mase u području  $150$ – $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  posljedica je procesa deinterkaliranja,



Slika 2 – FTIR-spektri izvornog i interkaliranog uzorka grafita 315–425. Spektar izvornog uzorka pomaknut je zbog zornosti.

Fig. 2 – FTIR spectra of parent and intercalated graphite sample 315–425. Spectrum of parent sample is shifted for visualisation purposes.



Slika 3 – Krivulje interkaliranih uzoraka TGA i DTG

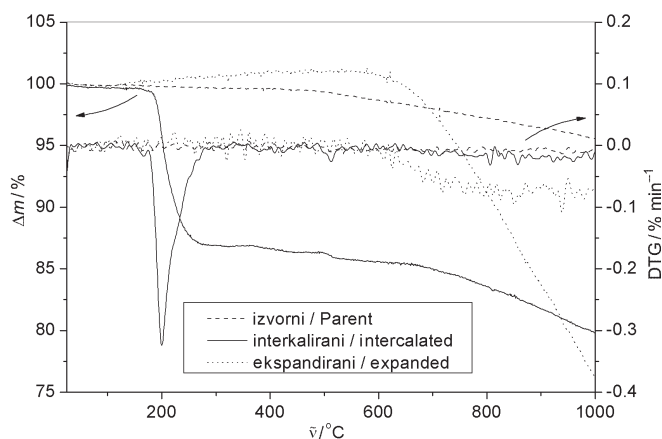
Fig. 3 – TGA and DTG curves of intercalated samples

terkaliranja, dok se do gubitka mase u drugom temperaturnom području dolazi zbog oksidacije odnosno gorenja uzorka. Gubici mase sva četiri uzorka u ova tri temperaturna područja prikazani su u tablici 1. Proces deinterkalacije počinje za sva četiri uzorka pri približno istoj temperaturi od  $\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a završava pri  $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dok je temperatura početka procesa neovisna o promjeru čestica, temperatura pri kojoj je brzina ovog procesa maksimalna ipak se blago pomiče prema nešto nižim temperaturama s povećanjem veličine čestica (tablica 1). Proces deinterkaliranja nešto je brži ukoliko je količina interkalanta veća. Krivulje DTG istraživanih uzoraka (slika 3) pokazuju da se gubitak mase pri deinterkalaciji odvija samo u jednom stupnju budući da niti u jednom uzorku ne dolazi do pojave razdvajanja maksimuma DTG. Ova činjenica ukazuje na postojanje samo jedne vrste interkalanta u uzorcima jer je malo vjerojatno da bi različiti interkalanti deinterkalirali istodobno. Opisani rezultat posve je u skladu s rezultatima analize FTIR, koja je ukazala na postojanje grafitnog perklorata. Do sličnog zaključka, proučavajući ovaj sustav dolaze i Zongrong i sur.<sup>15</sup> Različiti gubici mase pri procesu deinterkaliranja jasno uka-

zuju na različitu količinu interkalanta u uzorcima s različitim promjerom čestica. Gubici zbog oksidacije imaju sličan trend, ali se međusobno manje razlikuju. Brzina oksidacije grafitnih materijala ovisna je o površini.<sup>23</sup> Specifična površina uzoraka ekspaniranih u DTA nije tako velika kao kod termošokiranih budući da je deinterkalacija znatno sporija, a tlak plinova koji se stvaraju niži, ali se uzorci ipak razlikuju po specifičnom obujmu i teksturi. Zbog toga je oksidacija uzorka 315–425 osjetno veća nego uzorka 080–160. Taj fenomen dobro je uočljiv na slici 4 na kojoj su prikazane krivulje TGA i DTG izvornog, interkaliranog i ekspaniranog uzorka. Na slici 4 jasno je vidljivo da ekspanirani uzorak ima znatno veći gubitak mase u temperaturnom području 300–1000 °C u odnosu na interkalirani, a ovaj opet nešto veći gubitak mase u ovom temperaturnom području u odnosu na izvorni. Pored veće specifične površine ovom procesu vjerojatno pridonosi i slabija termička stabilnost deinterkaliranih uzoraka zbog smanjenog broja Van der Waalsovih veza u uzorcima.<sup>24</sup> Termička analiza jasno je ukazala na vezu između promjera čestica i intenziteta procesa deinterkalacije. *Viera i sur.*<sup>22</sup> također zapažaju sličnu dinamiku promjene mase uzorka. Međutim, ovi autori izvještavaju o znatno većim gubicima mase i u prvom, a osobito u drugom temperaturnom intervalu.

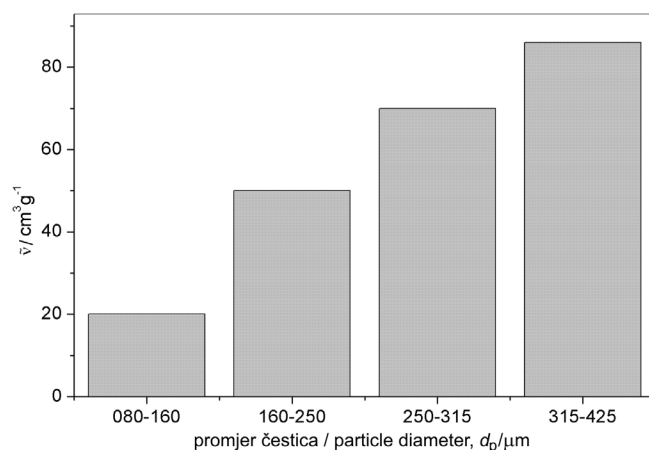
Ovisnost specifičnog obujma ekspaniranog grafita o promjeru čestica prikazana je na slici 5. Veliko povećanje obujma posljedica je ekspanzije interkaliranih uzoraka duž kristalografske osi *c* tijekom termolize do koje dolazi stvaranjem plinovite faze razgradnjom grafitnog perklorata i oslobađanjem Cl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>O, ClO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>.<sup>15</sup> Obujam nakon ekspanzije uzorka 315–425 višestruko je veći od obujma uzorka 080–160. Slijedi da promjer čestica grafita znatno utječe na specifični obujam ekspaniranog grafita. Slabija ekspanzija manjih čestica grafita u literaturi se objašnjava lakim izlaskom produkata razgradnje interkalanata iz međuslojeva kroz rubove čestice.<sup>25</sup> S druge strane, iz velikih čestica plinovi znatno teže mogu izaći kroz rub čestice te dolazi do velikog porasta tlaka i pozamašne ekspanzije. Međutim, kako je pokazano TG mjerenjima bolja ekspanzija uzorka s većim česticama također je posljedica i prisutnosti veće količine interkalanta. Ne postoji razlog zbog kojeg bi interkalacija manjih čestica bila slabija. *Tzeng i sur.*<sup>23</sup> smatraju da se interkalanti lako ispiru te da je ovaj proces tim lakši što je promjer čestica manji (zbog većeg, nepovoljnijeg omjera: površina rubova/površina slojeva). Deinterkaliranje dovodi do kolapsa rubnih područja slojeva, što štiti preostale molekule interkalanta od daljnjeg ispiranja.<sup>23</sup> Iz rezultata TG-analize i mjerenja obujma nakon ekspanzije slijedi da je slabija ekspanzija manjih čestica, osim izlaska plinovitih produkata termičke razgradnje kroz rubove čestica, posljedica i manje količine interkalanta u manjim česticama, koja je opet posljedica lakšeg ispiranja interkalanata između slojeva.

Slika 6 prikazuje apsorpcijsko-desorpcijske izoterme dušika za uzorke 160–250 i 315–425 koje su odabrane kao reprezentativne. Oba uzorka pokazala su sličan oblik izoterma, koje se mogu svrstati u tip III, prema klasifikaciji BDDT/IUPAC i karakteristične su za makroporozne materijale.<sup>26</sup> Smatra se da u ekspaniranom grafitu postoje tri vrste pora:<sup>27</sup> veliki, otvoreni međuprostori koji nastaju zbog isprepletenosti samih crvolikih čestica; sačaste pore na površini čestica nastale otvaranjem pukotina između grafitskih



Slika 4 – Krivulje izvornog, interkaliranog i ekspaniranog uzorka 315–425 TGA i DTG

Fig. 4 – TGA and DTG curves of parent, intercalated and expanded sample 315–425



Slika 5 – Ovisnost ekspaniranog volumena o veličini čestica grafita

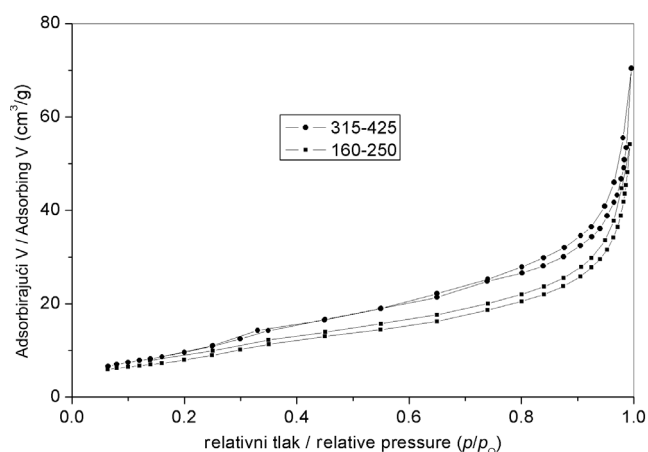
Fig. 5 – Variation of expanding volume with graphite particle size

Tablica 1 – Gubici mase uzorka grafita u različitim temperaturnim područjima i temperatura maksimalne brzine deinterkalacije

Table 1 – Mass losses of graphite samples in various temperature intervals and temperatures of maximal deintercalation rate

Uzorak Sample	$\Delta m/m$ (25–150 °C)/%	$\Delta m/m$ (150–300 °C)/%	$\Delta m/m$ (300–1000 °C)/%	$\frac{\partial(\Delta m/m \Delta T)}{\partial T}_{\text{maks.}}$ °C
080–160	0,35	5,15	4,95	229
160–250	0,31	9,1	6,52	209
250–315	0,29	11,06	6,43	208
315–425	0,38	12,85	7,1	200

slojeva, pri čemu se stvara tipična mjehuričasta mikrostruktura ekspaniranog grafita te pore unutar čestica čiji je udjel u ukupnoj površini najčešće zanemarivo malen. Do desorpcije dolazi lako, što je vidljivo iz malih varijacija u ap-



Slika 6 – Adsorpcijsko-desorpcijske izoterme ekspaniranih uzoraka 315–425 i 160–250

Fig. 6 – Adsorption-desorption isotherms of expanded samples 315–425 and 160–250

sorpcijskom i desorpcijskom tlaku za istu količinu adsorbiranog plina, što ukazuje da su makropore otvorene. Izoterme se razlikuju brzinom prirasta adsorpcijskog obujma što ukazuje na veću specifičnu površinu uzorka 315–425. Specifična površina izračunata je primjenom jednadžbe<sup>26</sup> BET te je za uzorak 315–425 izmjerena specifična površina od  $s = 36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  dok je specifična površina uzorka 160–250 iznosila  $s = 29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Vrijednost specifične površine izravna je posljedica veće ekspanzije koja je opet posljedica veće količine interkalanta. Slijedi da je specifična površina posredno ovisna o početnoj veličini čestica grafita budući da je uzorak s najvećim promjerom čestica pokazao i najveći obujam ekspanzije.

Tablica 2 prikazuje vrijednosti slobodne energije površine prema Wuovom<sup>28</sup> i Owens-Wendtovom<sup>29</sup> modelu, pri čemu su:  $\gamma$  – slobodna energija površine,  $\gamma_d$  – disperzijska komponenta slobodne energije površine,  $\gamma_p$  – polarna komponenta slobodne energije površine. Vrijednosti slobodne energije površine  $\gamma$ , prema Wuovom i Owens-Wendtovom modelu rastu s interkalacijom što je posljedica promjene strukture grafita s interkalacijom. Vidljiva je veća vrijednost disperzijske komponente slobodne energije površine  $\gamma_d$ , u odnosu na polarnu komponentu slobodne energije površine  $\gamma_p$ , što ukazuje na veći doprinos disperzivnih sila slobodnoj energiji površine. Interkalacijom se neznatno mijenjaju vrijednosti  $\gamma$ , međutim vrijednosti  $\gamma_d$  se smanjuju dok vrijednosti  $\gamma_p$  rastu. Navedeno se može pripisati oksidaciji grafitnih slojeva, uvođenju perkloratnih iona te odgovarajućim polarnim interakcijama koje nastaju između njih. Također je vidljiva i razlika u promjeni  $\gamma_d$  odnosno  $\gamma_p$  u odnosu na promjer čestica. Kod grafitnih čestica promjera 315–425  $\mu\text{m}$  porast vrijednosti  $\gamma_p$  je veći u odnosu na čestice promjera 250–315  $\mu\text{m}$ , što je posljedica veće količine perklorata interkaliranog između grafitnih slojeva.

Na slikama 7a i 7b prikazane su fotografije izvornog i ekspaniranog grafita 315–425, dok su na slikama 8a i 8b prikazane SEM mikrografije ekspaniranog grafita 315–425. Uzorak je odabran za SEM analizu zbog toga jer je pokazao najveću ekspanziju. Čestice grafita oblika su nepravilnih pločica, dok ekspanirani grafit pokazuje tipičnu crvoliku mikrostrukturu nastalu ekspanzijom. Ekspanzijom je došlo

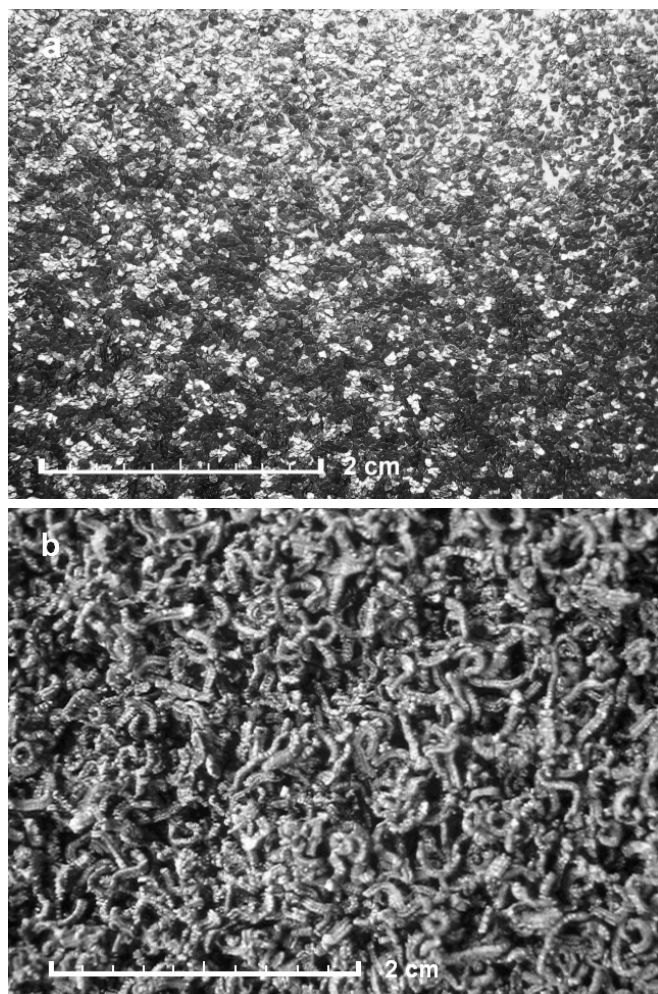
do raslojavanja grafitnih slojeva, što je rezultiralo morfologijom posve suprotnom onoj izvornog uzorka. Raslojavanje grafitnih slojeva bolje je primjetno na mikrografiji SEM na slici 8a. Iako je teško procijeniti koliko je dosežan bio proces otvaranja grafitnih slojeva, jasno je da je ovaj proces bio tek djelomičan. Primjetno je da je uz raslojavanje došlo i do uzdužnog pucanja crvolikih jedinica, pri čemu su nastale široke pukotine. Naposljetku, primjetno je da je proces ekspanzije bio nejednolikog intenziteta jer se jasno zapažaju područja gdje dolazi do većeg ili manjeg otvaranja slojeva. Posljedica je to nejednolike disperzije interkaliranih slojeva.<sup>7</sup> Pri većem povećanju (slika 8b) primjetno je da slojevi ekspaniranog grafita pri raslojavanju tvore brojne isprepletene pore nejednolikog oblika, promjera i debljine stijenki. Sličnu mikrostrukturu zapažaju brojni istraživači ekspaniranog grafita, primjerice Inagaki i sur.<sup>30</sup> Anderson i Chung<sup>31</sup> predložili su sljedeći model stvaranja pukotina pri ekspanziji: povišeni tlak unutar sloja dovodi do stvaranja vlačnih sila u smjeru kristalografske osi *c*. Vlačne sile dovoljno su velike da savladaju slabe Van der Waalove veze, što dovodi do stvaranja pukotine (tzv. Griffithov lom). Pri lomu dolazi do slabe akustične emisije koja je doista zapažena tijekom ekspanzije uzorka u peći. Proces se nastavlja širenjem pukotine, budući da se vlačno naprezanje usredotočuje na vrhu pukotine, te savijanjem grafitnih slojeva. Veliki savojni moment izaziva otvaranje pukotine, pri čemu se stvara tipična mikrostruktura ekspaniranog grafita.

U posljednje vrijeme materijali na bazi grafita intenzivno se istražuju radi razvoja prikladnog materijala za pohranu vodika<sup>32</sup> budući da je upravo pohrana ograničavajući čimbenik za širu uporabu vodika kao izvora energije. Strukturni

Promjer čestica Particle diameter $d_p/\mu\text{m}$	Wu			Owens-Wendt		
	$\frac{\gamma}{\text{mJ m}^{-2}}$	$\frac{\gamma_d}{\text{mJ m}^{-2}}$	$\frac{\gamma_p}{\text{mJ m}^{-2}}$	$\frac{\gamma}{\text{mJ m}^{-2}}$	$\frac{\gamma_d}{\text{mJ m}^{-2}}$	$\frac{\gamma_p}{\text{mJ m}^{-2}}$
250–315 izvorni parent	54,2	41,9	12,3	50,3	41,6	8,7
250–315 interkalirani intercalated	55,7	35,5	20,2	52,4	35,7	16,6
315–425 izvorni parent	44,9	36,9	8,0	39,5	31,4	8,1
315–425 interkalirani intercalated	59,4	34,9	24,5	56,7	33,1	23,6

do raslojavanja grafitnih slojeva, što je rezultiralo morfologijom posve suprotnom onoj izvornog uzorka. Raslojavanje grafitnih slojeva bolje je primjetno na mikrografiji SEM na slici 8a. Iako je teško procijeniti koliko je dosežan bio proces otvaranja grafitnih slojeva, jasno je da je ovaj proces bio tek djelomičan. Primjetno je da je uz raslojavanje došlo i do uzdužnog pucanja crvolikih jedinica, pri čemu su nastale široke pukotine. Naposljetku, primjetno je da je proces ekspanzije bio nejednolikog intenziteta jer se jasno zapažaju područja gdje dolazi do većeg ili manjeg otvaranja slojeva. Posljedica je to nejednolike disperzije interkaliranih slojeva.<sup>7</sup> Pri većem povećanju (slika 8b) primjetno je da slojevi ekspaniranog grafita pri raslojavanju tvore brojne isprepletene pore nejednolikog oblika, promjera i debljine stijenki. Sličnu mikrostrukturu zapažaju brojni istraživači ekspaniranog grafita, primjerice Inagaki i sur.<sup>30</sup> Anderson i Chung<sup>31</sup> predložili su sljedeći model stvaranja pukotina pri ekspanziji: povišeni tlak unutar sloja dovodi do stvaranja vlačnih sila u smjeru kristalografske osi *c*. Vlačne sile dovoljno su velike da savladaju slabe Van der Waalove veze, što dovodi do stvaranja pukotine (tzv. Griffithov lom). Pri lomu dolazi do slabe akustične emisije koja je doista zapažena tijekom ekspanzije uzorka u peći. Proces se nastavlja širenjem pukotine, budući da se vlačno naprezanje usredotočuje na vrhu pukotine, te savijanjem grafitnih slojeva. Veliki savojni moment izaziva otvaranje pukotine, pri čemu se stvara tipična mikrostruktura ekspaniranog grafita.

U posljednje vrijeme materijali na bazi grafita intenzivno se istražuju radi razvoja prikladnog materijala za pohranu vodika<sup>32</sup> budući da je upravo pohrana ograničavajući čimbenik za širu uporabu vodika kao izvora energije. Strukturni



Slika 7 – a) Fotografija izvornog uzorka 315–425. b) Fotografija ekspaniranog grafita 315–425

Fig. 7 – a) Photograph of parent sample 315–425. b) Photograph of expanded graphite 315–425

parametri ekspaniranog grafita i grafitnih nanosvitaka, poput dimenzije i geometrije pora, njihove međusobne udaljenosti i karakteristika površine pokazali su se ključnim za definiranje kapaciteta pohrane vodika.<sup>33</sup> U ovom radu pokazano je da se na strukturna, morfološka i teksturna svojstva ekspaniranog grafita pored vrstom, kombinacijom i koncentracijom interkalanata te uvjetima procesa interkalacije i ekspanzije može utjecati i izborom veličinske klase.

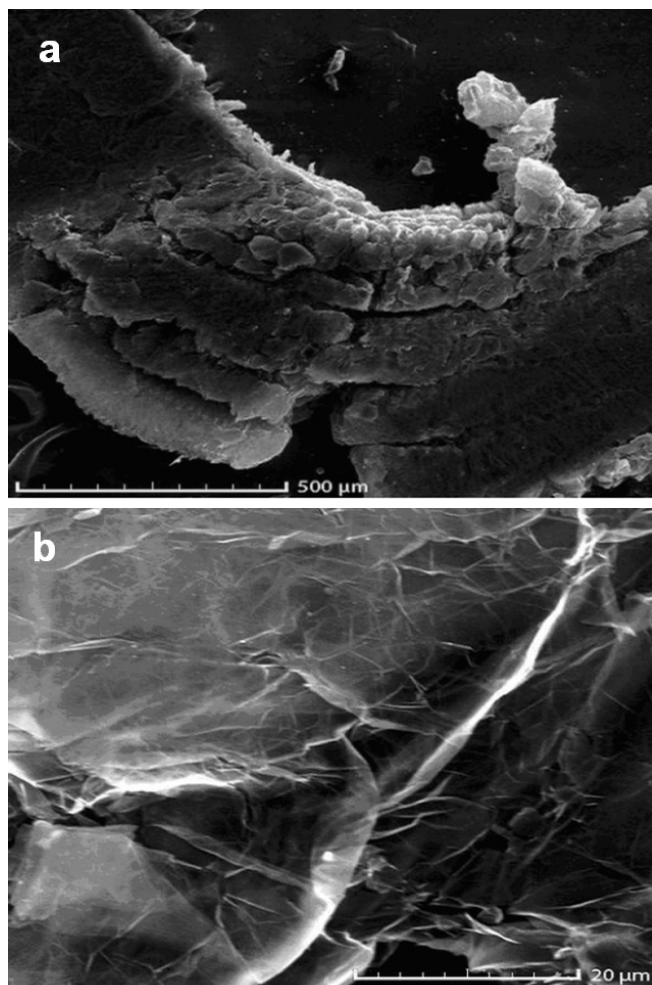
## Zaključak

Istražen je utjecaj promjera čestica na proces interkaliranja i ekspanzije te svojstva ekspaniranog grafita.

Ekspanirani grafit dobiven je od prirodnog grafita procesom kemijske oksidacije, interkaliranja i termičke obrade.

Rendgenska difrakcija i Fourier-transformirana infracrvena spektroskopija ukazale su da dolazi do interkalacije te da je dominantna interkalirajuća vrsta perklorna kiselina.

Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da je interkalacija intenzivnija što su čestice grafita veće, a mjerenjem



Slika 8 – Mikrografije SEM ekspaniranog grafita 315–425. a) povećanje 128×, b) povećanje 2580×

Fig. 8 – SEM micrograph of expanded graphite 315–425. a) 128× magnification, b) 2580× magnification

ekspaniranog obujma utvrđeno je da čestice s više interkalanata više i ekspaniraju.

Posljedica veće ekspanzije je i veća makroporoznost te veća specifična površina. Uzorak s najvećim promjerom čestica ( $d_p = 315\text{--}425\ \mu\text{m}$ ) nakon ekspanzije imao je specifični obujam od  $v = 86\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$  i specifičnu površinu od  $s = 36\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$ .

Interkalacijom dolazi do minimalnog porasta energije površine prouzročenog promjenom površinske strukture. Porast polarne, odnosno pad disperzijske komponente slobodne energije površine interkaliranog u odnosu na izvorni uzorak posljedica je oksidacije grafitnih slojeva i uvođenja perkloratnih iona te ionskih interakcija koje nastaju između njih. Ova promjena veća je kod uzorka s krupnim česticama, što ukazuje na veći stupanj interkalacije.

Pretražna elektronska mikroskopija pokazala je da se ekspanirani grafit sastoji od makroporoznih crvolikih čestica.

U istraživanom sustavu postoji korelacija između disperznih, strukturnih, morfoloških i teksturnih svojstava.

## ZAHVALA

Ovaj rad izrađen je uz financijsku potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske kroz projekt Br. 125-1252970-2981 "Keramički nanokompoziti dobiveni sol-gel procesom". Autori žele zahvaliti cijenenim kolegama koji su pomogli realizaciju ovog rada: Rukovoditelju razvoja TUP d. o. o., Dubrovnik, Luki Majiću, dipl. inž. za pribavu uzorka grafita. Profesorici FSB-a dr. sc. Lidiji Čurković za pomoć pri provođenju analize SEM. Docentici FKIT-a dr. sc. Gordani Matijašić za pomoć pri provođenju analize BET. Profesorici FKIT-a dr. sc. Mireli Leskovic za pomoć pri mjerenjima na goniometru.

## Literatura

## References

1. A. Celzard, J. F. Maréché, G. Furdin, *Progress Mater. Sci.* **50** (2005) 93.
2. D. D. L. Chung, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 4190.
3. M. Toyoda, M. Inagaki, *Carbon* **38** (2000) 199.
4. M. B. Dowel, R. A. Howard, *Carbon* **24** (1986) 311.
5. A. Sari, A. Karaipekli, *Appl. Therm. Eng.* **27** (2007) 1271.
6. N. V. Maksimova, V. S. Leshin, V. V. Avdeev, N. E. Sorokina, *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 1198.
7. D. D. L. Chung, *Carbon* **39** (2001) 279.
8. S. Wanci, W. Shizhu, C. Naizhen, Z. Lu, Z. Wei, L. Yingjie, G. Jialin, *Carbon* **37** (1999) 351.
9. N. Bartlett, B. W. McQuillan, *Graphite chemistry*, M. S. Whittingham and A. J. Jacobsen (ur.), Intercalation chemistry, Academic Press, New York, 1982, str. 19–53.
10. F. Kang, Y. Zheng, H. Wang, Y. Nishi, M. Inagaki, *Carbon* **40** (2002) 1575.
11. J. Li, Q. Liu, H. Da, *Mater. Lett.* **61** (2007) 1832.
12. [www.asbury.com/doc/Expandable%20Flake%20Graphite.doc](http://www.asbury.com/doc/Expandable%20Flake%20Graphite.doc).
13. J. Li, H. Da, Q. Liu and S. Liu, *Mater. Lett.* **60** (2006) 3927.
14. [www.graphite.d](http://www.graphite.d)
15. Y. Zongrong, L. Xuemei, Q. Yu, L. Jie, *Mater. Res. Bull.* **43** (2008) 2677.
16. S. S. Tzeng, P. L. Wang, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 497.
17. S. R. Dhakate, S. Sharma, M. Borah, R. B. Mathur, T. L. Dhami, *Intl. J. of Hydrogen Energy* **33** (2008) 7146.
18. S. Sasha, D. P. Richard, T. N. SonBinh, S. Rodney, *Carbon* **44** (2006) 3342.
19. P. Ramesh, S. Sampath, *Analyst* **126** (2001) 1872.
20. <http://webbook.nist.gov/chemistr>.
21. M. Yoshiaki, M. Tadaaki, F. Tomokazu, S. Yosohiro, *Carbon* **45** (2007) 1005.
22. F. Vieira, I. Cisneros, N. G. Rosa, G. M. Trindade, N. D. S. Mo-hallem, *Carbon* **44** (2006) 2587.
23. S.-S. Tzeng, P.-L. Wang, T.-H. Ko, *J. Mat. Sci.* **36** (2001) 497.
24. L. M. Viculis, J. J. Mack, O. M. Mayer, H. T. Hahn, R. B. Kaner, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 974.
25. G. Furdin, *Fuel* **77** (1998) 479.
26. IUPAC Recommendations, *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 1739.
27. M. Inagaki, R. Tashiro, Y. Washino, M. Toyoda, *J. Phys. Chem. Sol.* **65** (2004) 133.
28. S. Wu, *J. Adhes.* **5** (1973) 39.
29. D. K. Owens, R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **13** (1969) 1741.
30. M. Inagaki, T. Suwa, *Carbon* **39** (2001) 915.
31. S. H. Anderson, D. D. Chung, *Carbon* **22** (1984) 253.
32. <http://physicsworld.com/cws/article/news/22689>
33. S. F. Braga, V. R. Coluci, R. H. Baughman, D. S. Galvão, *Chem. Phys. Lett.* **441** (2007) 78.

## Popis kratica i simbola

## List of abbreviations and symbols

ASTM	– Američko udruženje za ispitivanje i materijale – American Society for Testing and Materials
ATR	– prigušena totalna refleksija – attenuated total reflectance
BDDT/ IUPAC	– Brunauer, Deming, Deming, Teller/Međunarodno udruženje za čistu i primijenjenu kemiju – Brunauer, Deming, Deming, Teller/International Union of Pure and Applied Chemistry
BET	– Brunauer, Emmett, Teller
c	– parametar elementarne ćelije c – crystal lattice parameter c
CPS	– impulsa u sekundi – counts per second
DTG	– diferencijalna termogravimetrija – differential Thermal Gravimetry
$d_p$	– promjer čestice, $\mu\text{m}$ , nm – diameter of particle, $\mu\text{m}$ , nm
FTIR	– fourier transformirana infracrvena spektroskopija – fourier-transformed infrared spectroscopy
ICDD-JCPDS	– Međunarodni centar za difrakcijske podatke/Združeno povjerenstvo za standarde rendgenske difrakcije praha – International Centre for Diffraction Data/Joint Committee on Powder Diffraction Standards
n	– brzina vrtnje, $\text{min}^{-1}$ – rotation speed, $\text{min}^{-1}$
SEM	– pretražni elektronski mikroskop – scanning electron microscope
s	– specifična površina, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ – specific surface area, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
TGA	– termogravimetrijska analiza – Thermo-Gravimetric Analysis
V	– obujam, $\text{cm}^3$ – volume, $\text{cm}^3$
v	– specifični obujam, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ – specific volume, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
XRD	– rendgenska difrakcija – X-ray Diffraction
w	– maseni udjel, % – mass fraction, %
$\gamma$	– slobodna energija površine – surface free energy
$\gamma_d$	– disperzijska komponenta slobodne energije površine – dispersive component of surface energy
$\gamma_p$	– polarna komponenta slobodne energije površine – polar component of surface energy
$\Delta m$	– gubitak mase, % – mass loss, %
$\Delta \vartheta$	– prirast temperature, $^{\circ}\text{C}$ – temperature increase, $^{\circ}\text{C}$
$\Theta$	– Braggov kut, $^{\circ}$ – Bragg angle, $^{\circ}$
$\vartheta$	– Celsiusova temperatura, $^{\circ}\text{C}$ – Celsius temperature, $^{\circ}\text{C}$
$\dot{\vartheta}$	– brzina temperaturne promjene, $^{\circ}\text{C} \text{min}^{-1}$ – rate of temperature change, $^{\circ}\text{C} \text{min}^{-1}$
$\tilde{\nu}$	– valni broj, $\text{cm}^{-1}$ – wavenumber, $\text{cm}^{-1}$

## SUMMARY

### Influence of Particle Size on Properties of Expanded Graphite

G. Špehar, A. Vrtodušić, J. Zlopaša, and S. Kurajica

Expanded graphite has been applied widely in thermal insulation, adsorption, vibration damping, gasketing, electromagnetic interference shielding etc. It is made by intercalation of natural flake graphite followed by thermal expansion. Intercalation is a process whereby an intercalant material is inserted between the graphene layers of a graphite crystal. Exfoliation, a huge unidirectional expansion of the starting intercalated flakes, occurs when the graphene layers are forced apart by the sudden decomposition and vaporization of the intercalated species by thermal shock. Along with production methodologies, such as the intercalation process and heat treatment, the raw material characteristics, especially particle size, strongly influence the properties of the final product.

This report evaluates the influence of the particle size of the raw material on the intercalation and expansion processes and consequently the properties of the exfoliated graphite. Natural crystalline flake graphite with wide particle diameter distribution (between  $d_p = 80$  and  $425 \mu\text{m}$ ) was divided into four size-range portions by sieving. Graphite was intercalated via perchloric acid, glacial acetic acid and potassium dichromate oxidation and intercalation procedure. 5.0 g of graphite, 7.0 g of perchloric acid, 4.0 g of glacial acetic acid and 2.0 g of potassium dichromate were placed in glass reactor. The mixture was stirred with  $n = 200 \text{ min}^{-1}$  at temperature of  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  during 60 min. Then it was filtered and washed with distilled water until  $\text{pH} \sim 6$  and dried at  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  during 24 h. Expansion was accomplished by thermal shock at  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  for 1 min. The prepared samples were characterized by means of exfoliation volume measurements, simultaneous differential thermal analysis and thermo-gravimetry (DTA/TGA), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), BET measurements and scanning electron microscopy (SEM).

X-ray diffraction indicated a change of distance between the graphene layers due to oxidation and repulsion of positively charged layers. The increased width and reduced height of diffraction peaks were a consequence of small-sized ordered domains. The intercalation is partial, intercalated layers are divided by a considerable number of non-intercalated layers. FTIR spectra revealed that dominant intercalating species is perchloric acid.

Thermo-gravimetric analysis revealed that deintercalation occurs in the temperature interval between  $150$  and  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  and that a mass loss in this temperature interval is dependent on particle diameter, i. e. the intercalation is more intensive for greater particles. The fact that deintercalation proceeds as a one-stage process indicates the existence of only one intercalating specie. Additional mass loss at higher temperatures is a consequence of graphite oxidation.

The particles with a higher amount of intercalant showed greater expansion volumes as well as specific surface area. The fraction with greatest particle diameter ( $315\text{--}425 \mu\text{m}$ ) showed expansion specific volume of  $v = 86 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Weaker expansion of smaller particles is a consequence of intercalant thermal degradation gaseous products loss at the layer edges, as well as of lesser amount of intercalants due to their removal during washing.

Adsorption-desorption isotherms of expanded graphite could be classified as type III, according to BDDT/IUPAC classification, characteristic for macro porous materials. Small variations in adsorption and desorption pressure for the same amount of adsorbed gas indicate that the macro pores are open. Specific surface area was calculated using BET equation and for sample  $315\text{--}425$  yields  $s = 36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

SEM micrographs revealed typical worm-like microstructure generated by exfoliation of graphene sheets. The areas of intense exfoliation forming typical pores, as well as less exfoliated sheets can be observed.

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering  
and Technology, Marulićev trg 19, Zagreb, Croatia

Received June 19, 2009  
Accepted November 16, 2009