

## ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ СПОЛУК СІРКИ ПРИ СИНТЕЗІ ТЕРМОРОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ З БІСУЛЬФАТУ ГРАФІТУ ЗА ДАНИМИ РФС

Д.Б. Насєдкін, І.В. Бабич, Ю.В. Плюто

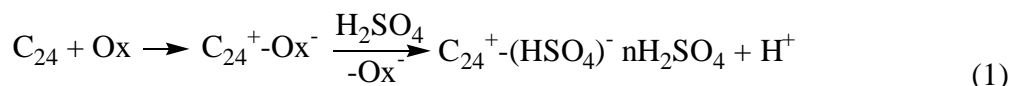
*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, 03164, Київ, Україна, nasedkin@isc.gov.ua*

*Методом РФС досліджена хімічна природа та концентрація функціональних груп на поверхні природного графіту під час синтезу терморозширеного графіту (ТРГ) шляхом інтеркалювання  $H_2SO_4$  в присутності  $H_2O_2$  як окисника. В РФ спектрах ідентифіковані спиртові та фенольні (C–O), кетонні (C=O), етерні (O–C–O), естерні та карбоксильні (O=C–O) функціональні групи в області енергій зв'язку C1s (296–280 eV) та O1s (540–526 eV). РФ спектри в області енергій зв'язку S2p (175–160 eV) свідчать про наявність тіофенних та тіольних (C–S–C, C–SH), сульфонних та сульфоксидних (>S=O, O=S=O) і сульфатних ( $HSO_3^-$ ,  $HSO_4^-$ ) функціональних груп. В результаті інтеркалювання природного графіту кількість кисню в зразку зростає з 1,49 до 13,21% ат., сірки з 0,02 до 0,61% ат., а після терморозширення зменшується відповідно до 1,08 та 0,03% ат. Встановлено, що концентрація присутньої в ТРГ сірки обумовлена переважно її кількістю в природному графіті, а інтеркалювання практично не позначається на хімічному складі поверхні та природі функціональних груп синтезованого ТРГ.*

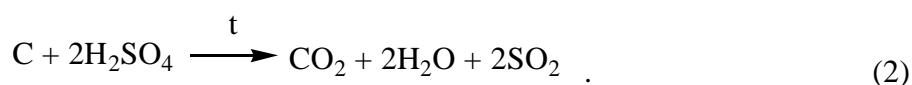
### Вступ

Унікальні фізико-хімічні властивості терморозширеного графіту (ТРГ) обумовлюють його використання як композиційного матеріалу, носія каталізаторів, сорбентів тощо. Якщо природний графіт існує в формі послідовних графенових шарів, розташованих на відстані 0,335 нм один від одного і зв'язаних слабкими силами Ван-дер-Ваальса [1–3], то терморозширений графіт складається з окремих графенових наноблоків [4, 5]. Саме тому на відміну від природного графіту, насипна вага якого складає близько 1 г/см<sup>3</sup>, а питома поверхня лише близько 1 м<sup>2</sup>/г, відповідні показники для ТРГ становлять 0,001–0,1 г/см<sup>3</sup> та 10–100 м<sup>2</sup>/г [1, 6].

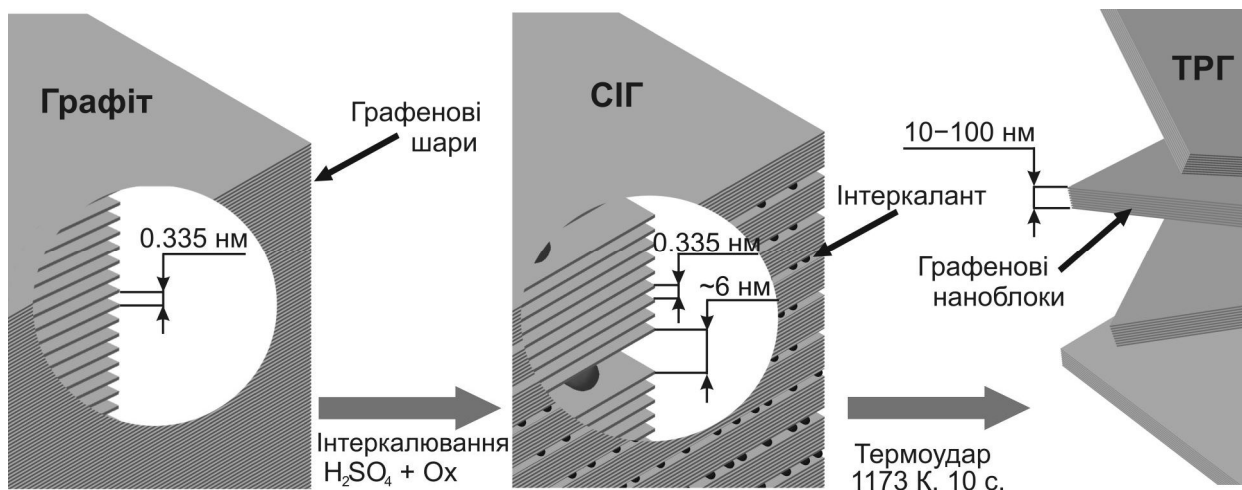
Перша стадія синтезу ТРГ (рис. 1) включає окиснювальне інтеркалювання, в результаті чого молекули інтеркалтанту проникають між графеновими шарами [4] і утворюють сполуки інтеркальованого графіту (СПГ). На прикладі утворення бісульфату графіту схема в спрощеному вигляді може бути зображена наступним чином:



Під час другої стадії – термоудару, різкому нагріванні до 600-1200°C, відбувається швидке газоутворення за рахунок інтеркалтанту (в даному випадку молекул  $H_2SO_4$ ) і вуглецю графіту:



Це приводить до розшарування щільної структури графіту в місцях розташування інтеркалтанту (рис. 1) та утворення окремих графенових наноблоків [7, 8].



**Рис. 1.** Механізм утворення ТРГ з графіту.

Як природний, так і терморозширений графіт завдяки добре впорядкованій структурі є зручним модельним вуглецевим носієм гетерогенних каталізаторів [9–11]. Природа функціональних груп на поверхні цих форм графіту може впливати на каталітичні властивості нанесеної фази. Зокрема, це стосується сполук сірки, що присутні в природному графіті [6]. Сірчана кислота, що використовується як інтеркалант на стадії синтезу СІГ, може бути джерелом додаткових сполук сірки в кінцевому ТРГ, які отруюють Ni, Pt та Pd каталізatori гідрування [11, 12].

Попередні спроби виявити методом РФС в області енергій зв'язку S2p (160–175 eV) сполуки сірки на поверхні ТРГ при її вмісті менше 0,5% ат. були неуспішними [13]. В зразках ТРГ із вмістом сірки 2,9 і 0,75% ат. [14] методом РФС була зафіксована присутність сполук сірки, але детальна ідентифікація поверхневих функціональних груп не була здійснена.

Метою роботи було дослідження методом РФС в області енергій зв'язку C1s (296–280 eV), O1s (540–526 eV) та S2p (175–160 eV) хімічної природи та концентрації функціональних груп на поверхні графіту під час синтезу ТРГ.

### Експериментальна частина

Зразки ТРГ синтезували шляхом інтеркаляції природного графіту марки ГСМ-1 (графіт спеціальний малозольний Завальєвського родовища, ГОСТ 17022) з наступним термоударом сполук інтеркальованого графіту. Інтеркаляцію проводили сірчаною кислотою при кімнатній температурі протягом 1 год. в присутності пероксиду водню. Вагове співвідношення компонентів інтеркаляційної суміші C : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 : 5,9 : 0,08.

Після промивання дистильованою водою до нейтрального рН та висушування при кімнатній температурі до постійної ваги СІГ піддавали термоудару у муфельній печі при температурі 900°C протягом 10 с. Для синтезу використовували реактиви категорії х.ч., концентрація сірчаної кислоти – 95%, пероксиду водню – 30% по масі.

Мікрофотографії зразків одержані з допомогою електронного мікроскопа (СЕМ) LEO 1550 FEG-SEM; сорбційні характеристики графіту та синтезованого ТРГ вивчались на приладі Micromeritics TriStar 3000. Аналіз поверхні зразків виконували на РФ спектрометрі Physical Electronics Quantera SXM з монохроматичним AlK<sub>α</sub> джерелом електронів (1486,6 eV) і робочим тиском в камері 2,4·10<sup>-7</sup> Па. Були зареєстровані РФ спектри зразків природного графіту, СІГ та ТРГ, запресованих у поверхню тонкої індієвої фольги з метою зменшення накопичування заряду.

Реконструкцію РФ спектрів виконували шляхом їх розкладання на індивідуальні компоненти за допомогою програми XPSPeak (версія 4.1) після нормування шляхом приведення до одного сканування та корекції заряду зразків за C1s піком вуглецю з енергією зв'язку 284.4 еВ. При побудові спектрів використовували пропорційну базову лінію (алгоритм Ширлі) та симетричний профіль піків компонентів з апроксимацією за функціями Лоренца та Гаусса із співвідношенням 80:20.

### Результати та обговорення

На мікрофотографіях (SEM) зразків, наведених на рис. 2, помітні суттєві морфологічні зміни графіту, що відбулися внаслідок його терморозширення. Зокрема, спостерігається розшарування щільної структури графіту на окремі пластини, а також часткове гофрування поверхні. Площа питомої поверхні, розрахована за методом BET з ізотерм адсорбції-десорбції азоту, зросла з 1 м<sup>2</sup>/г для графіту до 26 м<sup>2</sup>/г для ТРГ.

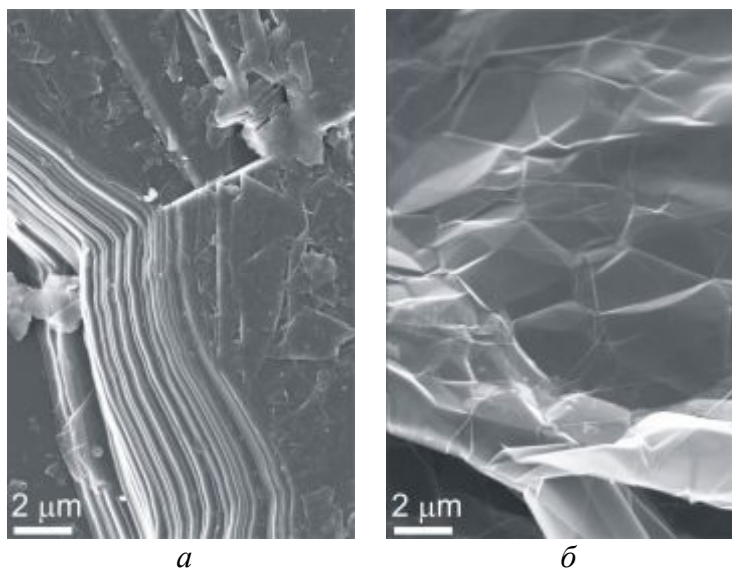


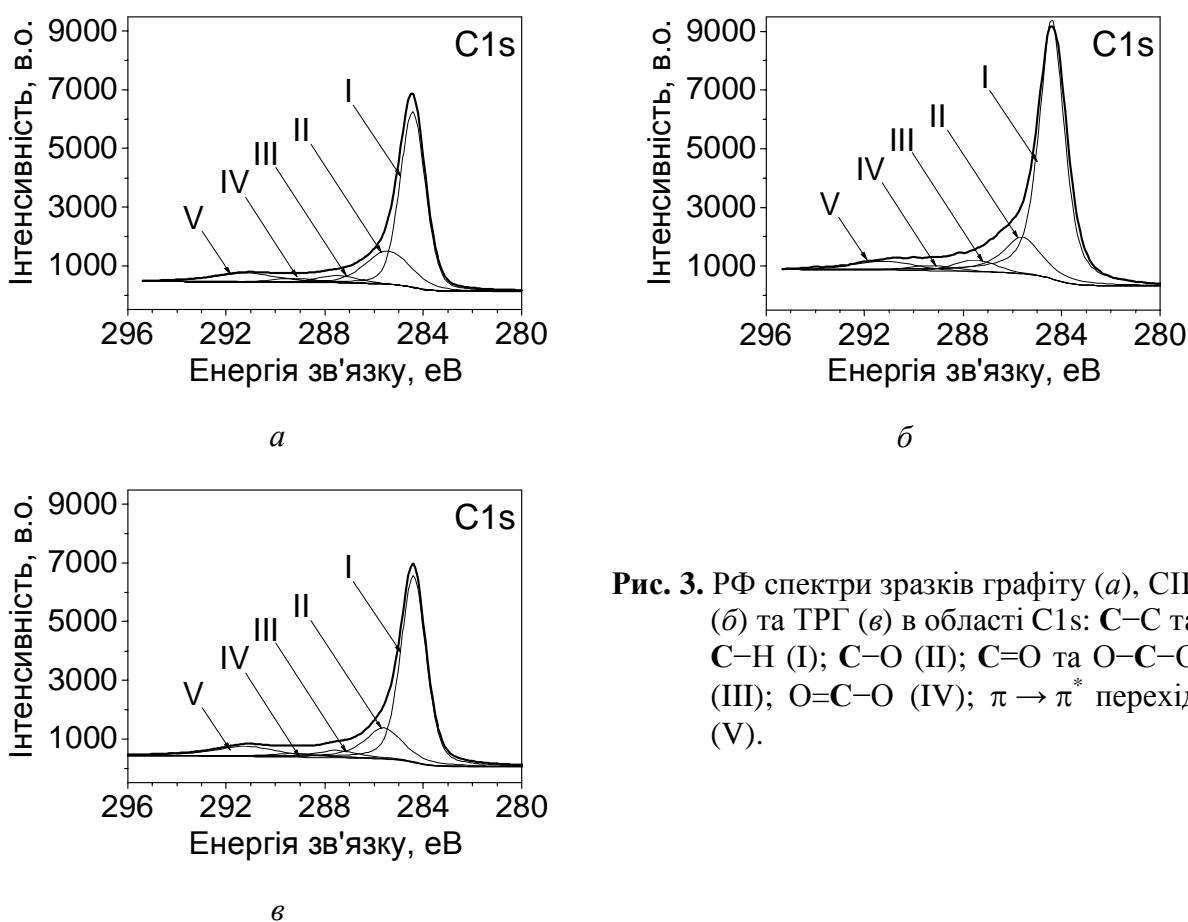
Рис. 2. Мікрофотографії зразків графіту (а) та ТРГ (б).

Профілі РФ спектрів зразків (рис. 3, 4) в області C1s (296–280 еВ) та O1s (539–526 еВ) мають складний характер внаслідок присутності різних функціональних груп на їх поверхні. Згідно з роботами [15, 16] в складному РФ спектрі в області C1s можна припустити наявність піків, що відповідають вуглецю C–C<sub>графіт</sub> та sp<sup>2</sup> C–H (284,2 – 285,0 еВ) графіту, а також спиртових C–OH та етерних C–O–C (286,0 – 286,8 еВ), кетонних та альдегідних C=O (287,2 – 288,1 еВ) і карбоксильних O=C–OR (289,0 – 291,6 еВ) функціональних груп. Найбільш прості моделі реконструкції РФ спектрів в області O1s містять два компоненти [17], що відповідають кисню зв'язаному з вуглецем одним та двома зв'язками (близько 533 та 531 еВ, відповідно) [18–20]. В більш складних моделях для детальної реконструкції можуть використовуватись п'ять чи більше компонентів [21–24].

Реконструкцію РФ спектрів в області C1s та O1s проводили за п'ятикомпонентною моделлю із використанням даних спектрів модельних полімерних сполук [25, 26]. Зокрема, на прикладі поліетилакрилату автори [26, стор. 116] вирізняють чотири типи вуглецю (285,0; 285,39; 286,57 та 288,87 еВ) і два типи кисню (532,07 та 533,45 еВ). Автори [25] розглядають лише два компонента спектра модельного поліетилакрилату в області C1s: одно- (286,5 еВ) та двозв'язаний (288,9 еВ) з киснем вуглець; також два компонента спектра в області O1s (532,8 та 534,3 еВ). В роботах [21, 24] вивчали функціональні групи на поверхні модифікованих поруватих і активованих зразків вугілля. Автори використовували для реконструкції спектрів природних вуглецевих об'єктів п'ять компонентів. Зокрема, розрізняли нефункціоналізований вуглець в sp<sup>2</sup> гібридизації (284,5±0,1 еВ); вуглець, одностов'язаний з киснем гідроксидних та етерних груп (286,1±0,2 еВ); двозв'язаний з киснем вуглець індивідуальних карбоксильних груп (287,4±0,2 еВ); вуглець естерних (288,7±0,2 еВ) та карбоксильних (536,3±0,1 еВ) груп. Крім того, в спектрах C1s окремо виділяли широкі піки π → π\*

переходу ( $290,4 \pm 0,4$  eV) та плазмону ( $292,0 \pm 0,4$  eV). Спектри O1s вищезазначені автори реконструювали за допомогою п'яти компонентів: індивідуальний карбонільний кисень ( $530,6 \pm 0,2$  eV), карбонільний кисень естерних груп ( $532,3 \pm 0,3$  eV), спиртовий кисень естерних груп ( $533,5 \pm 0,2$  eV), кисень індивідуальних спиртових і карбоксильних груп ( $534,3 \pm 0,2$  eV), а також кисень води ( $536,3 \pm 0,4$  eV), адсорбованої на поверхні модифікованого вугілля.

РФ спектри графіту, СІГ та ТРГ в області C1s (рис. 3) за формою дуже подібні. Найбільш інтенсивна смуга з енергією зв'язку  $284,4$  eV відповідає  $sp^2$  гібридизованому вуглецю, зв'язаному з вуглецем або воднем (C–C, C–H). В області більших енергій зв'язку знаходяться піки, що відповідають одно-, дво- та тризв'язаному з киснем вуглецю ( $285,6$  eV – спиртові і фенольні групи C–O;  $287,5$  eV – кетонні та етерні групи C=O та O–C–O;  $289,2$  eV – естерні групи O=C–O). Смуга в області енергії зв'язку  $291,2$  eV відповідає переходу збудження  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Детальна кількісна характеристика C1s компонентів РФ спектрів графіту, СІГ та ТРГ наведена в табл. 1.



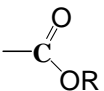
**Рис. 3.** РФ спектри зразків графіту (а), СІГ (б) та ТРГ (в) в області C1s: C–C та C–H (I); C–O (II); C=O та O–C–O (III); O=C–O (IV);  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехід (V).

РФ спектри зразків графіту, СІГ та ТРГ в області енергій зв'язку O1s електронів (рис. 4) мають однакову форму. Разом з тим, звертає на себе увагу зміна концентрації поверхневого кисню, яка в графіті (рис. 4а) становить 800–850 відн. од., в зразку СІГ (рис. 4б) збільшується до 4500 відн.од. з наступним зменшенням майже до вихідного значення 800–850 відн. од. в зразку ТРГ (рис. 4в).

В РФ спектрах в області O1s найбільш інтенсивна смуга з енергією зв'язку  $532,0$  eV відповідає кетонному кисню естерної групи  $-C(O)OR$ . При меншій енергії зв'язку ( $530,4$  eV) знаходиться смуга кисню індивідуальної кетонної групи C=O. В області більших енергій зв'язку знаходяться смуги ( $533,3$  та  $534,1$  eV), що відповідають однозв'язаному з вуглецем кисню: відповідно, спиртовий кисень естерної групи

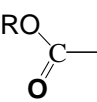

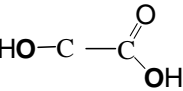
–C(O)OR, а також спиртовий кисень індивідуальної оксигрупи або оксигрупи у складі естеру C–OH та –C(O)OH. Смуга в області енергії зв'язку 536,0 еВ відповідає атомам кисню адсорбованої води. Детальна кількісна характеристика O1s компонентів РФ спектру графіту, СІГ та ТРГ наведена в табл. 2.

**Таблиця 1.** Характеристики C1s компонентів РФ спектрів графіту, СІГ та ТРГ

Тип зв'язку	Графіт	СІГ	ТРГ
I C–C C–H	284,4 (1,2) / 8827*	284,4 (1,2) / 14339	284,4 (1,2) / 9655
II C–OR	285,6 (1,8) / 3066	285,6 (1,8) / 3402	285,6 (1,8) / 2347
III C=O O–C–O	287,5 (2,0) / 494	287,5 (2,0) / 831	287,5 (2,0) / 892
IV 	289,2 (2,2) / 287	289,2 (2,2) / 413	289,2 (2,2) / 460
V $\pi \rightarrow \pi^*$	291,2 (3,0) / 1232	291,2 (3,0) / 930	291,2 (3,0) / 1633

\* – Енергія зв'язку, еВ (напівширина, еВ) / інтегральна інтенсивність.

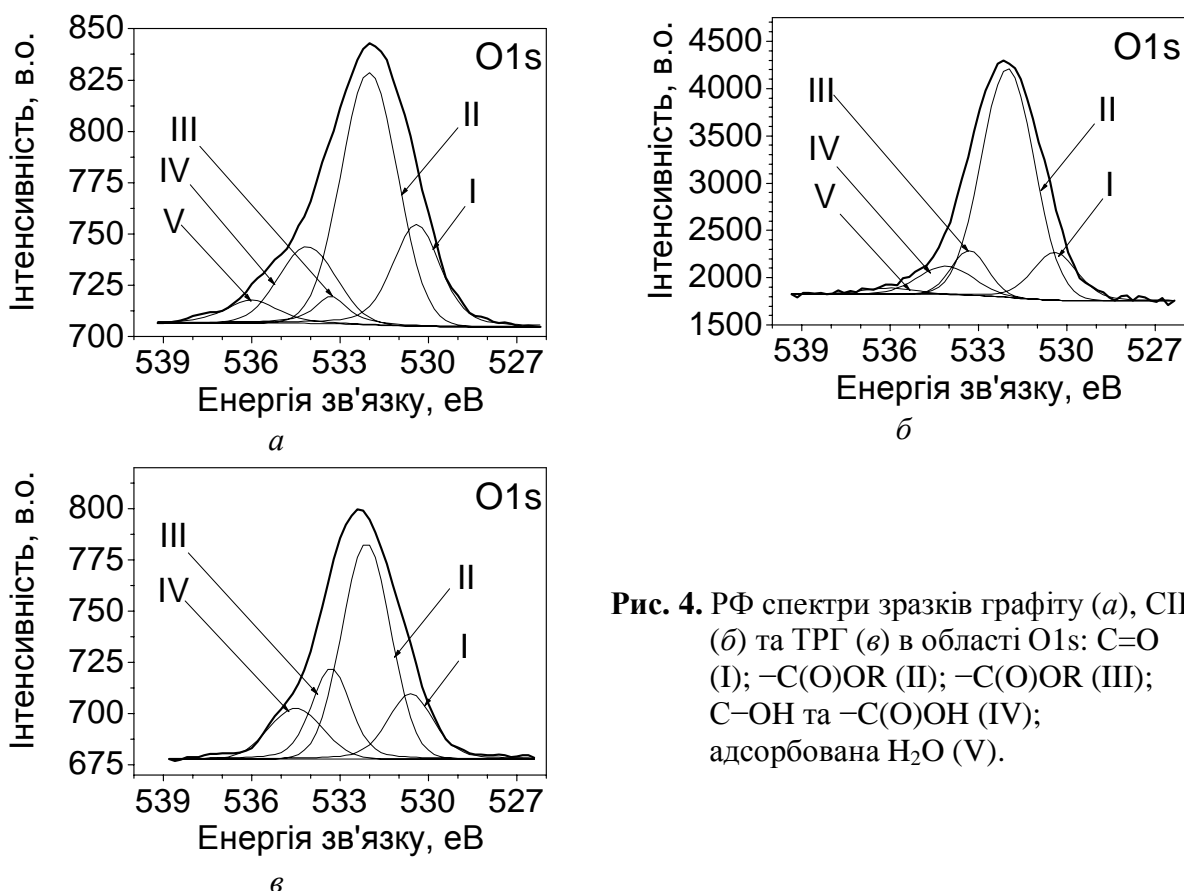
**Таблиця 2.** Характеристики O1s компонентів РФ спектру графіту, СІГ та ТРГ

Тип зв'язку	Графіт	СІГ	ТРГ
I O=C	530,4 (1,9) / 116,3*	530,4 (1,8) / 1071,4	530,6 (1,6) / 72,6
II 	532,0 (2,25) / 294,3	532,0 (2,1) / 5418,0	532,0 (2,0) / 224,0
III 	533,3 (1,3) / 26,0	533,3 (1,45) / 729,8	533,3 (1,5) / 81,0
IV 	534,1 (2,3) / 91,3	534,1 (2,2) / 700,3	534,5 (2,1) / 53,3
V H <sub>2</sub> O <sub>адс</sub>	536,0 (2,6) / 29,5	536,0 (2,6) / 140,5	—

\* – Енергія зв'язку, еВ (напівширина, еВ) / інтегральна інтенсивність.

Профілі РФ спектрів зразків ТРГ (рис. 5) в області S2p (176–160 еВ) також мають складний характер внаслідок присутності різних функціональних груп на поверхні. В результаті аналізу літератури, в якій за допомогою РФС вивчено індивідуальні сірковмісні сполуки [15, 16, 26], можна визначити наступні діапазони енергій зв'язку для основних типів сполук сірки. Неокиснена сірка у складі насичених вуглеводнів (тіоли, тетрагідротіофен) характеризується енергією зв'язку S2p в області 162,0–163,2 еВ; тіоетерам, як насиченим, так і ароматичним властивий діапазон енергій 163,0–163,7 еВ; для ароматичних тіофенів характерний діапазон енергій зв'язку S2p в області 163,9–164,2 еВ. Сполуки окисненої сірки можна поділити за кількістю атомів кисню,

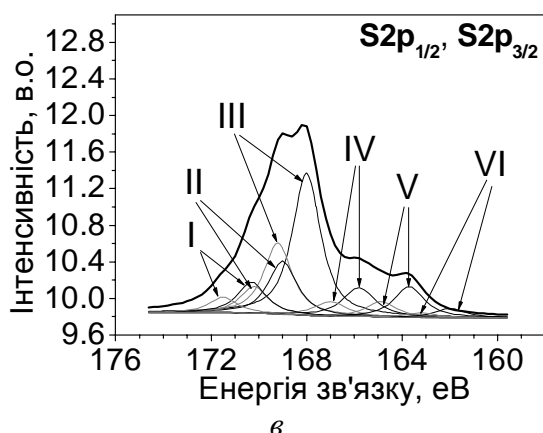
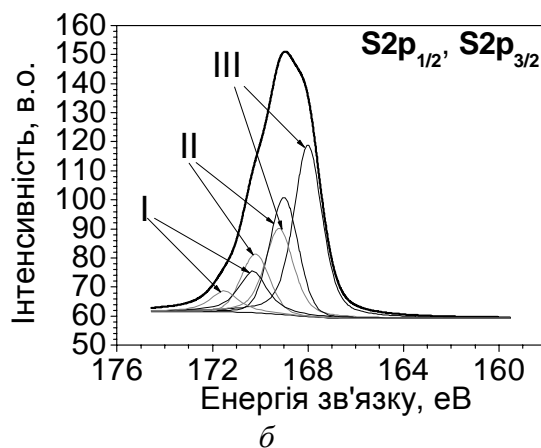
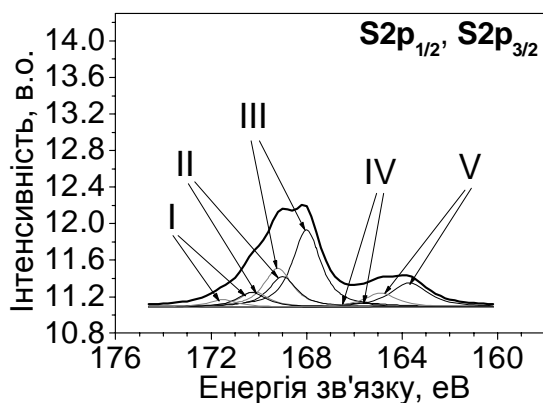
безпосередньо зв'язаних з нею. Сульфоксиди мають енергію зв'язку S2p електронів близько 165,7 еВ; сірка в сполуках з двома атомами кисню (сульфони та SO<sub>2</sub>) характеризується діапазоном енергій зв'язку 166,5–170,0 еВ; сполукам з більшим вмістом кисню (сульфіти та сульфати) властивий діапазон 168,2–171,1 еВ.



**Рис. 4.** РФ спектри зразків графіту (а), СІГ (б) та ТРГ (в) в області O1s: C=O (I); –C(O)OR (II); –C(O)OR (III); C–OH та –C(O)OH (IV); адсорбована H<sub>2</sub>O (V).

В прикладних роботах, присвячених вивченню функціональних груп на поверхні таких природних матеріалів як вугілля та гудрон, спостерігається аналогічне розподілення сполук сірки за енергіями зв'язку. В тих випадках, коли в спектрі в області S2p присутні два окремих чітко виражених піки [14, 27], для реконструкції спектра достатньо розділення сполук на ті, що містять сірку в неокисненому (164,2±0,4 еВ або 162,1 еВ) та окисненому стані (169,6±0,4 еВ). Автори роботи [28], присвяченій виявленню та визначенню форм сірки у важких фракціях нафти та вугілля, в порівнянні зі спектрами індивідуальних речовин вирізняють сім компонентів. Також детально вивчені поверхневі сірковмісні функціональні групи в роботах, присвячених відновленню [29, 30] та окисненню [31] природних та модифікованих вугілля і гудрону. Дані щодо можливих типів сполук сірки та їх положення на РФ спектрах дуже схожі і в узагальненому вигляді їх можна подати таким чином: пірит та меркаптани – 162,5±0,5 еВ; алкілсульфіди – 163,3±0,4 еВ; поліфеніленсульфіди – 163,7±0,1 еВ; тіофени і тіоестери – 164,1±0,2; сульфоксиди – 166±0,5 еВ; сульфони – 168±0,5 еВ; сульфати та сульфіти – 169,2–170,1 еВ.

На рис. 5 наведені РФ спектри в області S2p, що демонструють кількісні та якісні зміни сполук сірки на поверхні зразків графіту внаслідок утворення СІГ та ТРГ. Реконструкцію спектрів проводили із використанням компонентів дублету S2p<sub>3/2</sub> та S2p<sub>1/2</sub>, що знаходяться на відстані 1,2 еВ з відносною інтенсивністю 2 : 1 [32, 28].



**Рис. 5.** РФ спектри зразків графіту (а), СІГ (б) та ТРГ (в) в області S2p: C–S–C (I); C–SH (II); >S=O (III); O=S=O (IV); HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> (V); HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (VI).

В результаті реконструкції спектрів в області S2p зразків графіту, СІГ та ТРГ можна умовно виділити три групи поверхневих сполук сірки: „неокиснена”, до якої належить сірка тіофенового типу та тіольна (162,0 та 163,7 еВ, відповідно), „окиснена” – сульфоксидного та сульфонного типу (165,8 та 168,0 еВ, відповідно) і „кислотна” – сульфідна та сульфатна (169,0 та 170,3 еВ, відповідно). Результатом інтеркалювання та утворення СІГ є збільшення загальної кількості сірки на поверхні зразків більш ніж у 30 разів. Після термоудару концентрація поверхневої сірки в зразку ТРГ знижується майже до її рівня в природному графіті. Детальна кількісна характеристика S2p компонентів РФ спектру графіту, СІГ та ТРГ наведена в табл. 3.






Результати розрахунків (табл. 4) дозволяють зробити висновок щодо стану поверхні зразків. У порівнянні в графітом, де вміст кисню на поверхні склав близько 1,49% ат., а сірка присутня у слідових кількостях (близько 0,02% ат.), поверхня зразку СІГ в результаті інтеркалювання збагачується атомами кисню приблизно в 10 разів, а сірки – в 40. Внаслідок розкладу сполук інтеркалтанту під час термоудару СІГ кількість кисню та сірки знижується до вихідного рівня (1,08% ат. і 0,03% ат., відповідно).

Із використанням інтегральних інтенсивностей смуг C1s, O1s і S2p, наведених в табл. 1-3, було розраховано атомне співвідношення, кисню та сірки до вуглецю в зразках графіту, СІГ та ТРГ. Розрахунки проводили за формулою [16, 33]

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1 \cdot S_2}{S_1 \cdot I_2},$$

де  $n_1$ ,  $n_2$  – кількість атомів елементу в одиниці об'єму;  $I_1$ ,  $I_2$  – інтегральні інтенсивності смуг елементів (C1s, O1s і S2p<sub>3/2</sub> разом з S2p<sub>1/2</sub>);  $S_1$ ,  $S_2$  – атомні коефіцієнти чутливості (C1s – 0,25; O1s – 0,66; S2p – 0,54 [16, 33]).

**Таблиця 3.** Характеристики S2p<sub>3/2</sub> та S2p<sub>1/2</sub> компонентів РФ спектру графіту, СІГ та ТРГ

Тип зв'язку		Графіт	СІГ	ТРГ
I		—	—	162,0 (1,5) / 0,22
	S2p <sub>1/2</sub>	—	—	163,2 (1,5) / 0,11
II	C-SH	163,7 (1,9) / 0,70*	—	163,7 (1,5) / 0,74
	S2p <sub>1/2</sub>	164,9 (1,9) / 0,40	—	164,9 (1,5) / 0,37
III		165,8 (1,6) / 0,10	—	165,8 (1,6) / 0,75
	S2p <sub>1/2</sub>	167,0 (1,6) / 0,05	—	167,0 (1,6) / 0,37
IV		168,0 (1,4) / 1,70	168,0 (1,4) / 107,20	168,0 (1,4) / 3,20
	S2p <sub>1/2</sub>	169,2 (1,4) / 0,90	169,2 (1,4) / 53,60	169,2 (1,4) / 1,60
V		169,0 (1,4) / 0,70	169,0 (1,4) / 64,80	169,0 (1,4) / 1,20
	S2p <sub>1/2</sub>	170,2 (1,4) / 0,30	170,2 (1,4) / 32,40	170,2 (1,4) / 0,60
VI		170,3 (1,4) / 0,30	170,3 (1,4) / 29,70	170,3 (1,4) / 0,70
	S2p <sub>1/2</sub>	171,5 (1,4) / 0,20	171,5 (1,4) / 14,90	171,5 (1,4) / 0,35

\* – Енергія зв'язку, еВ (напівширина, еВ) / інтегральна інтенсивність.

**Таблиця 4.** Дані про співвідношення вуглецю, кисню та сірки на поверхні зразків графіту, СІГ та ТРГ

Зразок	Інтегральні інтенсивності			Атомне співвідношення*		Атомний %	
	C1s	O1s	S2p	O/C	S/C	O/(C+O+S)	S/(C+O+S)
графіт	13906	557,4	5,35	15·10 <sup>-3</sup>	0,18·10 <sup>-3</sup>	1,49	0,02
СІГ	19915	8060,0	302,6	154·10 <sup>-3</sup>	7,04·10 <sup>-3</sup>	13,21	0,61
ТРГ	14987	430,3	10,21	11·10 <sup>-3</sup>	0,31·10 <sup>-3</sup>	1,08	0,03

\* – атомні коефіцієнти чутливості: C1s – 0,25; O1s – 0,66; S2p – 0,54.

Кількість присутньої сірки в поверхневих сполуках терморозширеного графіту обумовлена лише її рівнем в природному графіті. Отже, метод інтеркалювання (природа обраного інтеркаланту та окисника) практично не впливає на хімічний склад поверхні синтезованого ТРГ, а вміст сірки в зразку цілком обумовлений домішками сірки в природному графіті.

### Висновки

РФ спектри в області енергій зв'язку C1s та O1s (296–280 та 540–526 еВ відповідно) свідчать про наявність на поверхні природного та терморозширеного графіту атомів вуглецю та кисню в складі спиртових та фенольних (C–O), кетонних (C=O), етерних (O–C–O), естерних та карбоксильних (O=C–O) функціональних груп, а також атомів вуглецю, не зв'язаних з киснем (C–C, C–H).

РФ спектри в області енергій зв'язку S2p (175–160 еВ) свідчать про наявність на поверхні природного та терморозширеного графіту сполук сірки у вигляді шести типів функціональних груп, які за ступенем окиснення сірки можна умовно поділити на три види – неокиснену, до якої належать тіофенні та тіольні групи (C–S–C, C–SH), окиснену, до якої відносяться сульфоксидні та сульфонні групи (>S=O, O=S=O), а також кислотну, якій відповідають сульфатні та сульфатні групи (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

В результаті інтеркалювання природного графіту молекулами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кількість кисню на поверхні зразка зростає з 1,49 до 13,21% ат., а сірки – з 0,02 до 0,61% ат. Після



терморозширення загальна кількість кисню та сірки на поверхні зразка терморозширеного графіту зменшується відповідно до 1,08 та 0,03% ат., що практично співпадає з їхньою кількістю в природному графіті. Таким чином, концентрація присутньої в терморозширеному графіті сірки обумовлена переважно її кількістю в природному графіті, а інтеркалювання практично не позначається на хімічному складі поверхні та природі функціональних груп синтезованого терморозширеного графіту.

## Література

1. Pierson H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing and applications. – Albuquerque, New Mexico: Noyes Pub., 1993. – 402 p.
2. Chen G., Weng W., Wu D. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique // Carbon. – 2004. – V. 42, N 4. – P. 753–759.
3. Chen G., Wu D., Weng W., Wu C. Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites // Letters to the Editor. Carbon. – 2003. – V. 41, N 3. – P. 619–621.
4. Radovic L.R. Chemistry and Physics of Carbon, V. 29. – New York: Marcel Dekker, 2004. – 430 p.
5. Chen G., Wu C., Weng W. Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite // Polymer. – 2003. – V. 44, N 6. – P. 1781–1784.
6. Characterization of porous solids: proceedings of the IUPAC symposium (COPS I), Bad Soden a.Ts., F.R.G., April 26-29, 1987 / Ed. by K.K. Unger – Stud. Surf. Sci. Catal. – 1988. – V. 39. – 645 p.
7. Kuan Ch.-F., Yen W.-H., Chen Ch.-H. Synthesis, characterization, flame retardance and thermal properties of halogen-free expandable graphite/PMMA composites prepared from sol-gel method // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – V. 93, N 7. – P. 1357–1363.
8. Camino G., Duquesne S., Delobel R. Mechanism of expandable graphite fire retardant action in polyurethanes // Fires and polymers: materials and solutions for hazard prevention / G.L. Nelson, C.A. Wilkie (eds.). – Washington: ACS Publishers, 2001. – P. 90–109.
9. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M. Texture and catalytic properties of palladium supported on thermally expanded natural graphite // React. Kinet. Catal. Lett. – 2003. – V. 80, N 2. – P. 345–350.
10. Kuznetsov B.N. Carbon supports from natural organic materials and carbon-supported palladium catalysts // Kinet. and Catal. – 2007. – V. 48, N 4. – P. 573–580.
11. Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts // Appl. Catal. A. – 1998. – V. 173, N 2. – P. 259–271.
12. Hagen J. Industrial Catalysis. A Practical Approach. – Weinheim: Wiley, 2006. – 507 p.
13. Таланов В.С., Мележик А.В., Чуйко А.А. Рентгенофотоелектронное исследование поверхности расширенного и способного к расширению графита // Теорет. и эксперим. химия. – 1992. – Т. 28, № 4. – С. 350–354.
14. Sydorenko I.G., Datsyuk A.M., Zagorovskiy G.M. Effect of method for thermoexfoliated graphite preparation on electrochemical reduction of molecular oxygen // Carbon. – 2010. – V. 48, N 9. – P. 2487–2492.
15. Wagner C.D., Riggs W.H., Davis L.E., Moulder J.F. A Reference book of standard data for use in X-ray photoelectron Spectroscopy. – Eden-Prairie, Minnesota: Perkin Elmer Corp. – 1979. – 190 p.
16. Moulder J.F., Sticle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. – Eden-Prairie, Minnesota: Perkin-Elmer Corporation. – 1992. – 261 p.

17. Rosenthal D., Ruta M., Schlögl R., Kiwi-Minsker L. Combined XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers // *Carbon*. – 2010. – V. 48, N 6. – P. 1835–1843.
18. Albers P., Karl A., Mathias J. INS-, XPS- and SIMS-investigations on the controlled post-oxidation of pigment blacks: Detection of different species of strongly adsorbed water // *Carbon*. – 2001. – V. 39, N 13. – P. 1663–1676.
19. Laszlo K., Szucs A. Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions // *Carbon*. – 2001. – V. 39, N13. – P. 1945–1954.
20. Okpalugo T.I.T., Papakonstantinou P., Murphy H. High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs // *Carbon*. – 2005. – V. 43, N 1. – P. 153–161.
21. Shen W., Li Zh. Liu Yi. Surface chemical functional groups modification of porous carbon // *Recent Patents on Chemical Engineering*. – 2008. – V. 1, N 1. – P. 27–40.
22. Lakshminarayanan P.V., H. Toghiani, Pittman Ch. U., Jr. Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers // *Carbon*. – 2004. – V. 42, N 12–13. – P. 2433–2442.
23. Burg P., Fydrych P., Cagniant D. The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR, XPS and LSER methods // *Carbon*. – 2002. – V. 40, N 9. – P. 1521–1531.
24. Swiatkowski A., Pakula M., Biniak S. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions // *Carbon*. – 2004. – V. 42, N 15. – P. 3057–3069.
25. Clark D.T., Thomas H.R. Application of ESCA to polymer chemistry X. Core and valence energy levels of a series of polyacrylates // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* – 1976. – V. 14. – P. 1671–1700.
26. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers. The Scienta ESCA300 Database. – West Sussex: Wiley. – 1992. – 295 p.
27. Perry D.L., Grint A. Application of XPS to coal characterization // *Fuel*. – 1983. – V. 62. – P. 1024–1033.
28. Kelemen S.R., George G.N., Gorbaty M.L. Direct determination and quantification of sulphur forms in heavy petroleum and coals: 1. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) approach // *Fuel*. – 1990. – V. 69. – P. 939–944.
29. Fiedler R., Bendler D. ESCA investigations on Schleenhain lignite lithotypes and the hydrogenation residues // *Fuel*. – V. 71, N4. – 1992. – P. 381–388.
30. Kozłowski M. XPS study of reductively and non-reductively modified coals // *Fuel*. – 2004. – V. 83. – P. 259–265.
31. Yi Hu, Niansu Hu, Peisheng Li. Characteristic and evolution of sulfur functionalities in coal and sewage sludge during combustion // *Challenges of Power Engineering and Environment*. – 2007. – V. 3. – P. 169–173.
32. Marinov S.P., Tyuliev G., Stefanova M. Low rank coals sulphur functionality study by AP-TPR/TPO coupled with MS and potentiometric detection and by XPS. // *Fuel Processing Technol.* – 2004. – V. 85. – P. 267–277.
33. Wagner C.D., Davis L.E., Zeller M.V. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis // *Surface and Interface Analysis*. – V. 3, N 5. – 1981. – P. 211–225.

# ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ПРИ СИНТЕЗЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ИЗ БИСУЛЬФАТА ГРАФИТА ПО ДАННЫМ РФС

**Д.Б. Наседкин, И.В. Бабич, Ю.В. Плюто**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, nasedkin@isc.gov.ua*

*Методом РФС изучена химическая природа и концентрация функциональных групп на поверхности природного графита в процессе синтеза терморасширенного графита (ТРГ) путём интеркалирования  $H_2SO_4$  в присутствии  $H_2O_2$  в качестве окислителя. В РФ спектрах идентифицированы спиртовые и фенольные (C–O), кетонные (C=O), эфирные (O–C–O), сложноэфирные и карбоксильные (O=C–O) функциональные группы в области энергий связи C1s (296–280 эВ) и O1s (540–526 эВ). РФ спектры в области энергий связи S2p (175–160 эВ) свидетельствуют о присутствии тиофенных и тиольных (C–S–C, C–SH), сульфонных и сульфоксидных (>S=O, O=S=O), сульфитных и сульфатных ( $HSO_3^-$ ,  $HSO_4^-$ ) функциональных групп. В результате интеркалирования природного графита количество кислорода в образце увеличивается с 1,49 до 13,21% ат., серы с 0,02 до 0,61% ат., а после терморасширения снижается соответственно до 1,08 и 0,03% ат. Установлено, что концентрация присутствующей в ТРГ серы обусловлена преимущественно её количеством в исходном графите, а интеркалирование практически не сказывается на химическом составе поверхности и природе функциональных групп синтезированного ТРГ.*

## CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF SULPHUR COMPOUNDS UPON THE SYNTHESIS OF EXPANDED GRAPHITE FROM GRAPHITE BISULPHATE STUDIED BY XPS

**D.B. Nasiedkin, I.V. Babich, Yu.V. Plyuto**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, nasedkin@isc.gov.ua*

*The chemical nature and concentration of functional groups on the surface of natural graphite during the synthesis of expanded graphite by intercalation with  $H_2SO_4$  and  $H_2O_2$  as an oxidant were investigated using XPS method. The spectra in C1s (296–280 eV) and O1s (540–526 eV) region indicate the presence of alcoholic and phenolic (C–O), ketonic (C=O), ether (C–O–C), ester and carboxylic (O=C–O) functional groups. The spectra in S2p (175–160 eV) region demonstrate the presence of thiophene and thiol (C–S–C, C–SH), sulphone and sulphoxide (>S=O, O=S=O), sulphite and sulphate ( $HSO_3^-$ ,  $HSO_4^-$ ) functional groups. Intercalation of the natural graphite results in the increase of oxygen and sulphur content from 1.49 to 13.21% at. and from 0.02 to 0.61% at., respectively. After thermal expansion, the oxygen and sulphur content was found to be decreased to the initial levels (1.08 and 0.03% at., correspondingly). It has been found out that concentration of sulphur in expanded graphite is mainly determined by its presence in the natural graphite and intercalation has no effect on the chemical nature and composition of surface functional groups in expanded graphite.*